

**UNION
DES
INDUSTRIES
CHIMIQUES**



**COMITÉ
NATIONAL
DE LA
CHIMIE**

**DEUXIÈME RECUEIL D'ÉPREUVES SÉLECTIONNÉES
DES OLYMPIADES NATIONALES
DE LA CHIMIE
(V^{èmes}, VI^{èmes}, VII^{èmes} Olympiades)**

réalisé par :

M ^{MES}	N. BERLEMONT
	J. FOURNIER
	D. ZAN
M ^M .	A. BETENCOURT
	M. BURIE
	J.-P. FOULON
	D. HATAT
	A. MORIZOT
	FR. MUGNIER
	R. PANICO

Le Comité de Coordination des Olympiades nationales de la Chimie remercie

- l' UNION DES INDUSTRIES CHIMIQUES
- le GROUPEMENT DES INDUSTRIES CHIMIQUES POUR L'EXPÉRIMENTATION ET LA RECHERCHE
- le MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE
- le MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
- le MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE ET DE LA PÊCHE
- le CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
- et l'ÉLECTRICITÉ DE FRANCE (EDF)

pour leur participation financière à la réalisation de ce recueil.

Il remercie aussi

LES DONATEURS AU BUDGET NATIONAL DE FONCTIONNEMENT
des V^{èmes}, VI^{èmes}, VII^{èmes} Olympiades

UNION DES INDUSTRIES CHIMIQUES
GROUPEMENT DES INDUSTRIES CHIMIQUES POUR L'EXPÉRIMENTATION ET LA RECHERCHE
MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE
MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE ET DE LA PÊCHE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

BASF France	INDUSTRIE CHIMIQUE MULHOUSE-DORNACH
BAYER France	KODAK PATHÉ SA
BP CHEMICALS SA	L'ORÉAL
CECA SA	ORSAN
C.F.P.I.	PROTEX
CIBA-GEIGY SA	RHOM AND HAAS FRANCE SA
DUPONT DE NEMOURS FRANCE SA	RHONE-POULENC
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE TOULOUSE	ROQUETTE FRÈRES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE	ROUSSEL-UCLAF
ELF AQUITAINE	SHELL CHIMIE
ELF-ATOCHEM	S.N.P.E.
ELF-SANOFI	SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE
ENTREPRISE MINIERE ET CHIMIQUE	SOLVAY ET CIE
EXXON CHEMICAL France	TOTAL CHIMIE SA
HOECHST (société française)	3 M FRANCE
HYDRO AZOTE	UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
ICI FRANCE	WITCO SA

SYNDICAT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ORGANIQUE DE SYNTHÈSE ET DE LA BIOCHIMIE
SYNDICAT NATIONAL DE L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE
SYNDICAT PROFESSIONNEL DES PRODUCTEURS DE MATIÈRES PLASTIQUES
SYNDICAT NATIONAL DES FABRICANTS D'AGENTS DE SURFACE ET DE PRODUITS
AUXILIAIRES INDUSTRIELS
ASSOCIATION DES INDUSTRIES DES SAVONS ET DES DÉTERGENTS
SYNDICATS GÉOGRAPHIQUES DES INDUSTRIES CHIMIQUES
FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

dont la participation au budget de fonctionnement de ces Olympiades a permis d'assurer une partie du coût de réalisation de cet ouvrage.

L'enseignement de la chimie connaît à l'heure actuelle une évolution importante. Il continue, certes, à apporter des connaissances et des savoir-faire théoriques et expérimentaux ; il doit en outre répondre aux préoccupations actuelles de la discipline et développer ses innovations.

Ainsi, il doit montrer comment l'industrie chimique et les industries connexes contribuent à l'amélioration des conditions de vie en répondant notamment aux défis technologiques. Il doit aussi mettre l'accent sur la gestion rationnelle des ressources et des déchets, pour une meilleure préservation de la nature,

En montrant l'importance de la chimie dans le progrès d'autres disciplines, notamment les sciences biologiques et, plus généralement, en développant des attitudes rationnelles, cet enseignement participe à la formation culturelle commune à tous les élèves.

Cette évolution des pratiques pédagogiques doit bien évidemment s'appuyer sur une expérimentation modernisée et régulièrement actualisée ainsi que sur une documentation complète et accessible. Activités toutes deux motivantes tant pour les professeurs que pour les élèves.

De nombreux élèves de nos classes ont pu en profiter lors des Olympiades de chimie. Ce second recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades est appelé, comme son prédécesseur, à un large succès. Il contribuera à la généralisation de cette démarche modernisée et attrayante.

Je tiens à remercier tout particulièrement ceux qui ont assuré le succès des Olympiades de chimie et qui se sont dépensés sans compter pour produire cette publication,

Michel BECQUELIN

Doyen du Groupe d'Inspection générale
de Physique-Chimie

Dans notre vie de tous les jours, la chimie est devenue aussi présente que l'électricité. La plupart de nos contemporains en ont conscience et ils seraient sans doute fort surpris de retrouver ce que leurs ancêtres lisaient, il y a 200 ans, dans l'encyclopédie de Diderot : "Les chimistes forment aujourd'hui un peuple distinct, très peu nombreux, ayant sa langue, ses lois, ses mystères, et vivant presque isolé au milieu d'un grand peuple peu curieux de son commerce, n'attendant presque rien de son industrie".

Mais d'aucuns pensent encore et même disent que l'homme pourrait se contenter d'une nourriture biologique, se passer de médicaments, de matières plastiques et de tissus synthétiques, de colles, de peintures etc... et après tout il est vrai que l'homme s'est éclairé à la bougie et à la lampe à huile pendant des siècles.

Mais soyons sérieux, au cours des récentes décennies cette chimie a transformé notre monde et permis les progrès réalisés dans tous les domaines scientifiques et industriels. Malheureusement, l'évolution de son enseignement n'a pas toujours suivi : notre goût national pour l'abstraction et la difficulté matérielle de faire vivre aux élèves les richesses de l'expérimentation en sont les principales causes .

Mais heureusement, depuis quelques années et grâce à l'effort conjugué des enseignants, de tous ceux qui croient à la chimie et des industriels, l'état d'esprit a changé. Et l'enseignement s'adapte progressivement à ce qu'est vraiment cette discipline qui devient moins rébarbative, plus concrète et passionnante pour un plus grand nombre.

Les Olympiades y sont pour beaucoup ; merci à ceux qui s'en sont occupés et que ce deuxième recueil constitue pour les professeurs de chimie le moyen de poursuivre cette évolution et de donner à nos jeunes le goût de la chimie.

Ph. TRIPARD
Président de l'Union
des Industries Chimiques

Le premier recueil d'épreuves sélectionnées des Concours régionaux et nationaux des Olympiades Nationales de la Chimie a remporté un grand succès. Il constitue aujourd'hui un outil précieux pour les professeurs de lycées et collèges qui vont avoir à mettre en oeuvre, dans un avenir proche, les nouveaux programmes élaborés par le Groupe Technique Disciplinaire de Chimie de la Direction des Lycées et Collèges en s'inspirant largement des Olympiades.

Le premier recueil portait sur les sujets traités par les quatre premières Olympiades. Il est maintenant nécessaire de le compléter par ce second recueil, qui se réfère aux trois Olympiades suivantes, et traite de thèmes complémentaires de ceux du premier. Il sera ainsi plus facile aux enseignants de concevoir les manipulations et les exercices introduits par les thèmes retenus dans les nouveaux programmes.

Nous espérons, en outre, que cet ouvrage pourra contribuer efficacement à la formation des professeurs dans les Écoles Normales Supérieures, les Instituts Universitaires de Formation des Maîtres (IUFM), les Universités.

Je remercie et je félicite tous les acteurs des Olympiades qui ont élaboré ces épreuves aux caractéristiques originales, ainsi que les membres dévoués et enthousiastes de la petite équipe qui a si judicieusement exploité le riche gisement que constituent les épreuves des Concours pour réaliser ce second recueil avec toute la minutie et toute la rigueur nécessaires.

Je suis certain que ce second recueil constituera, comme le premier, un outil de choix pour l'adaptation de l'enseignement de la Chimie aux besoins de notre jeunesse et de la société qu'elle réalisera.

G. MONTEL
Président du Comité de Coordination
des Olympiades Nationales de la Chimie

Introduction

La rédaction de cet ouvrage s'achève en même temps que les IX^e Olympiades.

L'opération est née du projet de quelques chimistes des milieux industriels et éducatifs, aussitôt porté par de nombreux professeurs, chercheurs, ingénieurs, préparateurs et élèves. Nous souhaitions que la chimie enseignée à l'école aide à choisir ses vêtements et sa lessive, à lire le journal et à analyser la publicité. Nous avons vécu comme une grande espérance que ce soit l'industrie, dont on pensait souvent qu'elle n'avait souci que de chiffres, qui nous ait proposé ces Olympiades. Ce second recueil d'épreuves sélectionnées témoigne de notre attachement à transmettre l'héritage d'une science et de techniques patiemment élaborées, auxquelles nous devons notre niveau actuel de santé, de confort, de nutrition, et ces nouveaux matériaux qui ont ouvert jusqu'au vertige notre espace de communication.

Ce que nous écrivions en 1988, lors de l'édition du premier recueil, reste d'actualité. La vague d'intérêt pour la chimie expérimentale et pour ses applications, déclenchée par les Olympiades, se traduit déjà dans la forme d'examens et de concours. C'est une petite "révolution chimique" ; la rapidité avec laquelle cette nouvelle approche de la chimie s'est imposée dans les programmes scolaires démontre qu'elle répondait à une attente largement partagée, et qu'on peut "changer quelque chose" dans le système éducatif. A l'heure de clore ce manuscrit, témoin du travail collectif des chimistes, je fais le vœu que l'institutionnalisation, dans des programmes officiels, des évolutions initiées par les Olympiades, n'épuise ni l'imagination, ni la liberté des professeurs, ni l'esprit coopératif, qui s'expriment ici dans le foisonnement des sujets, ni la curiosité des élèves pour aller au-delà du minimum imposé.

Offertes à tous les jeunes lycéens des classes terminales, les Olympiades n'ont pas été inspirées par la volonté de sélectionner quelques futurs chimistes d'exception par un concours difficile, nous étions au contraire convaincus que les fleurs d'excellence ne croissent que sur des terreaux bien travaillés.

L'enseignement de la chimie est destiné à diffuser les éléments d'une culture scientifique, devenue indispensable pour se diriger dans notre monde technologique façonné par la chimie. Les recueils de sujets des Olympiades, élaborés par des professeurs anonymes, sont l'outil didactique sans lequel le changement serait inapplicable. Les Olympiades ont installé la confiance entre les chimistes des industries et les enseignants ; des professeurs d'établissements et d'ordres d'enseignement différents ont appris à travailler ensemble ; une circulation d'idées, d'informations, de documentation s'est établie, depuis les laboratoires de recherche ou les usines de fabrication vers l'école pour qu'elle se renouvelle au rythme des innovations, et depuis l'école vers les premiers pour que leur logique d'accroissement des connaissances et de la variété des produits ne cesse pas d'être aussi une logique de la santé et de la sécurité, dirigée contre la faim et l'isolement.

Les Olympiades ont permis d'expérimenter un enseignement dont la rigueur ne se confond pas avec des contraintes rigides de programmes,

d'horaires, de lieu, et de langage devenu parfois, à l'école, tellement puriste qu'il a cessé d'être un moyen de communication. Beaucoup de savoirs chimiques sont à dominante gestuelle ou comportementale : nous voulions promouvoir un enseignement de la chimie par la pratique. Pour devenir plus prudent, plus habile, il faut avoir appris par l'imitation les gestes utiles ; il y a en chimie des connaissances qu'on ne s'approprie que par la fréquentation du laboratoire.

Les collègues trouveront dans ce recueil de quoi alimenter leur enseignement sur les techniques de laboratoires, les matériaux organiques, la sécurité, et des applications de la chimie à la santé, à l'agriculture, à la connaissance et à la protection de l'environnement. 1989 a réveillé notre intérêt pour l'histoire de la chimie, une façon de nous rappeler que les chimistes n'ont jamais cessé de compter avec les économies d'énergie et le bon usage des ressources naturelles. Dans un article (1861) soulignant le rôle des études sur la combustion et la métallurgie dans le développement du chemin de fer, le "savant des corps gras", M. E. Chevreul (1786-1889), s'émerveillait des *"changements si prodigieux et si imprévus apportés à toutes les relations sociales, tant commerciales qu'agricoles et industrielles, tant nationales qu'internationales, par l'emploi simultané du fer et de la vapeur d'eau à la locomotion et il interrogeait :*

"On se demande ce que deviendrait la société sous l'empire de ses nouvelles habitudes, si ce combustible (le charbon) venait à lui manquer ? S'il n'existe aucune crainte fondée pour l'époque actuelle et les époques qui la suivront immédiatement, ce n'est point une raison de ne pas se préoccuper de la question... N'est-ce pas une obligation pour la société actuelle que tous ceux de ses membres capables, à un titre quelconque, d'exercer quelque influence sur la consommation du combustible, s'occupent dès ce moment à en réduire la dépense autant que possible ?... autrement la postérité ne serait-elle pas en droit de nous accuser de légèreté, d'imprévoyance ou d'égoïsme, parce que nous aurions dissipé follement le combustible minéral dont la production ne nous avait rien coûté, et ce reproche ne serait-il pas aggravé encore par la considération qu'avant cette dissipation nous avions usé largement des vastes forêts que nos ascendants nous avaient transmises ? C'est à ce point de vue qu'il faut se placer pour apprécier les services rendus à la société tout entière...".

C'est cet esprit de responsabilité et de service des chimistes que l'équipe de rédaction espère transmettre par ce nouveau recueil.

Josette FOURNIER

SOMMAIRE

Chapitre I	Techniques générales de laboratoire	3
Chapitre II	Sécurité	21
Chapitre III	Environnement	35
Chapitre IV	Chimie agricole	51
Chapitre V	Additifs alimentaires	79
Chapitre VI	Médicaments	
	A : Questionnaire	101
	B : Aspect expérimental	127
Chapitre VII	Analyse médicale	155
Chapitre VIII	Colorants et arômes	179
Chapitre IX	Chimie industrielle	203
Chapitre X	Polymères	227
Chapitre XI	Histoire de la Chimie	253

Techniques générales de laboratoire

Extraction

On trouvera ici :

- Remarques sur la représentation des cycles aromatiques
- Coefficient de partage entre l'eau et le butan-1-ol
(protocole et manipulation)
- Extraction sélective (protocole et manipulation)

REMARQUES SUR LA REPRÉSENTATION DES CYCLES AROMATIQUES

La molécule de benzène a été représentée par diverses formules, notamment :

- les formules de Kekulé



- les formules de Dewar

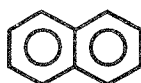


Plus récemment, le symbolisme ci-contre a été introduit et son utilisation est assez large.

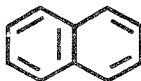


Dans ce cas, le cercle intérieur à l'hexagone symbolise la délocalisation des électrons π dans la molécule aromatique de benzène : il représente 6 électrons π (sextet aromatique).

Ce symbole a été malheureusement étendu au cas des hydrocarbures aromatiques polynucléaires : ainsi, dans le naphthalène représenté par le schéma



l'un des cercles représente six électrons et l'autre, quatre. Le même symbole est alors employé avec des significations différentes ! La situation devient plus confuse lorsque le nombre de cycles augmente. Par suite, un tel symbolisme, non univoque, est à déconseiller. Il vaut mieux utiliser une représentation du type Kekulé, telle que



pour le naphthalène.

Rappelons que, selon Hückel, les cycles plans sont aromatiques s'ils mettent en jeu $4n + 2$ électrons π (n étant un nombre entier), soit 6 pour le benzène et 10 pour le naphthalène, dans une liaison délocalisée à tous les atomes des sommets des cycles.

Par ailleurs, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, dans les règles de nomenclature pour la chimie organique, a toujours représenté les cycles aromatiques par des formules du type Kekulé. Un tel mode d'écriture facilite et rend plus claire la représentation des mécanismes réactionnels.

COEFFICIENT DE PARTAGE ENTRE L'EAU ET LE BUTAN-1-OL (PROTOCOLE ET MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Référence : d'après Créteil, 1990

I-2 Index thématique : constante d'équilibre, extraction

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : extraction sélective.

Consulter un ouvrage sur la conductimétrie (par exemple, G. CHARLOT, *Chimie analytique quantitative, I-Méthodes chimiques et physico-chimiques*, chapitre 7, pp. 310-316, Masson, 1974)

I-5 Données

	Butan-1-ol	Acide R—COOH	
		R = CH ₃	R = CH ₂ —CH ₃
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	74,12	60,05	74,08
Température de fusion (°C)	- 90	15 - 16,5	- 24 à - 23
Température d'ébullition (°C)	116-118	116-118	141-142
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	0,81	1,05	0,992
Indice de réfraction à 20 °C pour la raie D du sodium	1,399	1,372	1,387
Solubilité dans l'eau	ps	ts	s
Solubilité dans l'éthanol	ts	ts	ts
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	ts	ts
Solubilité dans la propanone	s	ts	
Solubilité dans le benzène	ps	ts	

symboles de solubilité : p = peu soluble, s = soluble, ts = très soluble

Zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Hélianthine : 3,1 - 4,4

Bleu de bromothymol : 6,0 - 7,6

Phénolphthaléine : 8,2 - 10,0

II - BUT DE LA MANIPULATION

Lorsqu'on agite une substance comme un acide carboxylique R—COOH (par exemple, l'acide éthanoïque) avec deux solvants non miscibles comme l'eau et le butan-1-ol, l'acide R—COOH se partage entre la phase aqueuse et la phase organique.

On appelle coefficient de partage K de l'acide R—COOH entre l'eau et le butan-1-ol le rapport des concentrations molaires de l'acide R—COOH présent dans l'eau et le butan-1-ol.

$$K = \frac{[\text{R—COOH}]_{\text{eau}}}{[\text{R—COOH}]_{\text{butan-1-ol}}}$$

III - PROTOCOLE OPÉRATOIRE

On opère de la manière suivante pour déterminer ce coefficient de partage :

- dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium,

- dosage de l'acide R—COOH dans la phase aqueuse et dans la phase organique d'un mélange d'eau, de butan-1-ol et d'acide R—COOH.

III-1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par conductimétrie

On veut doser par conductimétrie une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire approximative $C_b \approx 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue exactement $C_A \text{ mol.L}^{-1}$.

III-1-1 - Dilution

Pour pouvoir doser la solution mère, on prépare $v_1 = 100 \text{ cm}^3$ de solution diluée d'hydroxyde de sodium dont la concentration molaire C_B est de l'ordre de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le laboratoire dispose du matériel suivant :

- fioles jaugées de 1 000, 500, 250, 100 et 50 cm^3 ,
- éprouvettes graduées de 1 000, 250, 25 et 10 cm^3 ,
- pipettes jaugées de 50, 20, 10 et 5 cm^3 ,
- pipettes graduées de 10 et 2 cm^3 ,

III-1-1-1 Déterminer littéralement le volume x de solution mère d'hydroxyde de sodium à prélever. Calculer x .

R : On prend $x \text{ cm}^3$ de solution mère de concentration C_B' pour préparer 100 cm^3 de solution de concentration C_B . On a : $x C_B' = 100 C_B$, d'où :

$$x = 100 \frac{C_B'}{C_B} \text{ soit ici : } x = 20 \text{ cm}^3$$

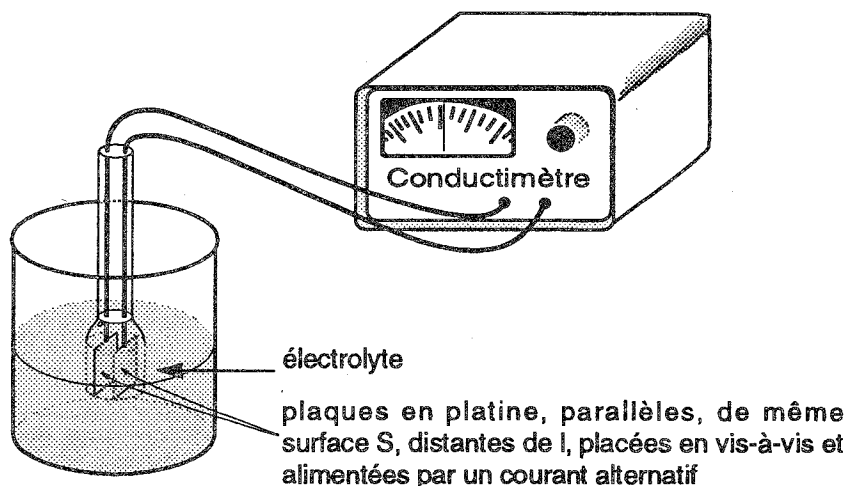
III-1-1-2 Dresser la liste précise du matériel nécessaire.

R : Fiole jaugée de 100 cm^3
Pipette jaugée de 20 cm^3

III-1-1-3 Quelles précautions fondamentales doit-on prendre pour la sécurité du manipulateur par rapport à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium ?

R : NaOH est caustique : éviter le contact avec la peau (utilisation de gants) et surtout les yeux (port obligatoire de lunettes). Utiliser une "Propipette" pour le prélèvement des solutions de NaOH.

III-1-2 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium : un conductimètre mesure la conductance G (en siemens S) de l'électrolyte situé entre les plaques de la cellule conductimétrique.



Lorsqu'on soumet les deux plaques à une différence de potentiel u , il apparaît un courant d'intensité I tel que $u = R I$. La conductance s'exprime en fonction des caractéristiques de la cellule par la relation :

$$g = \gamma \frac{S}{l}$$

γ est la conductivité (en S.m^{-1}) dépendant de la nature des ions, de leurs concentrations et de la température.

On admet :

$g : \sum \lambda_i C_i$ (i ions dans la solution, avec λ_i = conductivité molaire de l'ion i et C_i = concentration de l'ion i).

La conductance mesurée dépend donc de deux facteurs :

- de la nature des ions
- elle est proportionnelle à leurs concentrations.

III-1-2-1 Quels sont les porteurs de charge dans un électrolyte ?

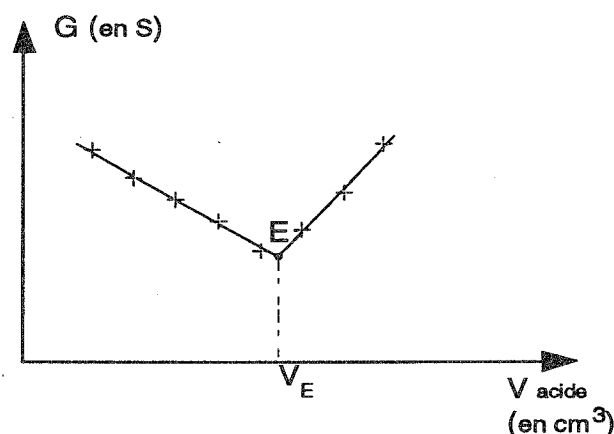
R : Les anions et les cations

III-1-2-2 Pourquoi alimente-t-on la cellule en courant alternatif de tension assez faible ?

R : Pour éviter toute électrolyse (tension faible) ou polarisation des plaques (courant alternatif).

On place dans un bécher une prise d'essai $v_0 = 10 \text{ cm}^3$ de solution diluée d'hydroxyde de sodium ; on complète avec de l'eau bidéminéralisée et on plonge dans la solution la cellule reliée au conductimètre. On verse l'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A \text{ mol. L}^{-1}$ à la burette, cm^3 par cm^3 , y compris dans la zone du point équivalent E et on ne fera pas de goutte à goutte.

On obtient la courbe $G = f(v_A)$ suivante :



III-1-2-3 Pourquoi utilise-t-on de l'eau déminéralisée ? Quel est le principe de la déminéralisation ?

R : On utilise de l'eau déminéralisée pour que la conductance G ne soit due qu'aux ions intéressant la réaction.

Principe de la déminéralisation : échange d'ions sur une résine échangeuse d'ions.

III-1-2-4 Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage en tenant compte des ions spectateurs.

R : $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

III-1-2-5 Justifier l'allure de la courbe $G = f(v_A)$ obtenue, sachant que la conductivité molaire des ions hydroxydes HO^- est supérieure à celle des ions chlorures Cl^- et celle des ions H_3O^+ supérieure à celle des ions OH^- .

R : L'addition de HCl à la solution de NaOH a pour effet de diminuer la population en ions OH^- , ceux-ci étant remplacés par des ions Cl^- . Par suite, dans un premier temps, G diminue. Lorsque tous les ions OH^- ont été remplacés par des ions Cl^- , l'addition de HCl augmente la population en ions Cl^- et H_3O^+ : G augmente.

III-1-2-6 Déterminer littéralement la relation entre la concentration molaire C_B de la solution diluée d'hydroxyde de sodium et C_A , v_A et v_0 .

R : A l'équivalence, on a : $v_0 C_B = v_A C_A$

III-2 Détermination du coefficient de partage K

On verse le butan-1-ol, l'eau et l'acide carboxylique $R-COOH$ dans une ampoule à décanter. On agite, on laisse décanter, on sépare les phases aqueuse et organique, puis on dose l'acide $R-COOH$ présent dans chaque phase, sur une prise d'essai à l'aide de la solution diluée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B en présence de deux gouttes d'indicateur coloré. Soit v_E le volume obtenu au point équivalent.

III-2-1 Donner les formules semi-développées du butan-1-ol, de l'acide éthanoïque et de l'acide propanoïque.

Identifier leurs groupes fonctionnels.

R : Butan-1-ol $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

groupe fonctionnel alcool primaire : $-CH_2-OH$

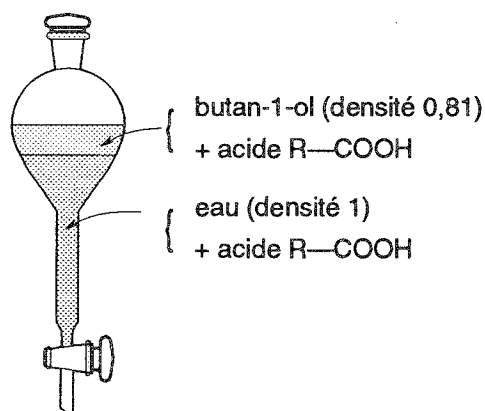
Acide éthanoïque CH_3-COOH

Acide propanoïque CH_3-CH_2-COOH

groupe fonctionnel acide carboxylique : $-COOH$

III-2-2 Faire un schéma représentant les positions des deux phases dans l'ampoule à décanter ; que contiennent-elles ? Justifiez la position des phases.

R :



III-2-3 Écrire l'équation-bilan du dosage. Quel indicateur coloré est le plus approprié à ce dosage ? Justifiez votre choix.

R : $R-COOH + Na^+ + ^-OH \rightarrow R-COO^- + Na^+ + H_2O$

Au point d'équivalence, la solution contient la base $R-COO^-$ et l'ion indifférent Na^+ . Par suite, le pH sera supérieur à 7.

La phénolphthaléine, qui vire de l'incolore au rouge entre $pH = 8,0$ et $10,0$, convient pour ce dosage.

III-2-4 Déterminer littéralement la relation entre la concentration molaire $[R-COOH]$ de l'acide présent dans une phase en fonction de v_E , C_B et v_0 .

R : A l'équivalence, on a : $[R-COOH] v_0 = v_E C_B$

IV - MANIPULATION : DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ACIDE PROPANOÏQUE ENTRE L'EAU ET LE BUTAN-1-OL

Avant de commencer le travail expérimental, il est impérativement demandé au candidat de prendre connaissance de la totalité du texte proposé.

IV-1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par une solution étalonnée d'acide chlorhydrique

On veut doser par conductrimétrie une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire approximative $C_B \approx 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue exactement C_A (la valeur de C_A sera communiquée en début de séance).

IV-1-1 Dilution

Préparer 100 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium cinq fois moins concentrée que la solution mère, soit C_B sa concentration molaire.

IV-1-2 Dosage

Dans un bécher de 600 cm^3 , introduire une prise d'essai $v_0 = 10,0 \text{ cm}^3$ de solution diluée d'hydroxyde de sodium et ajouter environ 400 cm^3 d'eau bidéminéralisée.

Régler le conductimètre et plonger la cellule conductimétrique dans la solution.

Relever dans un tableau la valeur de la conductance G en fonction du volume d'acide chlorhydrique v_A versé à la burette.

Tracer avec soin le graphe $G = f(v_A)$

IV-2 Détermination du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

Verser à l'éprouvette graduée dans une ampoule à décanter :

25 cm^3 de butan-1-ol ($d = 0,81$)

25 cm^3 d'eau

Ajouter alors $25,0 \text{ cm}^3$ de solution d'acide propanoïque à 2 mol. L^{-1} (à prélever au distributeur automatique).

Bien agiter pendant 5 minutes (attention : une agitation trop vigoureuse provoque une émulsion!). Laisser reposer quelques minutes jusqu'à séparation totale des deux phases. Séparer ensuite les deux phases en les recueillant dans deux flacons secs.

Doser l'acide propanoïque présent dans la phase aqueuse $[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{eau}}$: verser une prise d'essai $E = 10,0 \text{ cm}^3$ de la phase aqueuse dans un erlenmeyer, ajouter deux gouttes de phénolphthaléine et doser par $v_B \text{ cm}^3$ de solution diluée d'hydroxyde de sodium. Faire deux essais concordants (on estime que la précision du dosage effectué est de 1 %). Dosier l'acide propanoïque présent dans la phase organique $[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{alcool}}$.

Faire deux essais suivant la même méthode, mais en limitant les pertes au maximum pour avoir suffisamment de solution.

IV-3 Efficacité d'une extraction

Verser à l'éprouvette graduée dans une ampoule à décanter :

10 cm^3 de butan-1-ol

25 cm^3 d'eau

Ajouter alors $25,0 \text{ cm}^3$ de solution d'acide propanoïque à 2 mol.L^{-1} (à prélever au distributeur automatique).

Extraire, laisser reposer et séparer les deux phases comme précédemment. Reprendre l'extraction de la phase aqueuse avec 10 cm³ de butan-1-ol et séparer à nouveau. Reprendre encore l'extraction de la phase aqueuse avec 5 cm³ de butan-1-ol et séparer à nouveau.

Doser comme précédemment l'acide propanoïque présent dans la phase aqueuse qui vient de subir trois extractions successives. Faire un seul essai.

TRÈS IMPORTANT : récupérer les solutions de butan-1-ol dans les flacons prévus à cet effet !

V - RÉSULTATS

Volume de solution mère nécessaire à la dilution : $x = \dots \text{ cm}^3$. Dresser un tableau de valeurs $G = f(v_A)$.

Tracer le graphe $G = f(v_A)$ sur papier millimétré.

En déduire le volume v_E d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

Calculer la concentration molaire de la solution diluée d'hydroxyde de sodium C_B ainsi que son intervalle de confiance ΔC_B (précision 1 %).

Quelle est la concentration molaire C'_B de la solution mère d'hydroxyde de sodium ?

$v_E \text{ (cm}^3\text{)}$	$C_B \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\Delta C_B \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$C'_B \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$

Calculer, pour chaque essai, les concentrations molaires en acide propanoïque et en déduire l'intervalle de confiance ΔC . Quelle valeur conservez-vous pour chaque phase (précision 1 %).

En déduire la valeur du coefficient de partage K de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

$$K = \frac{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{eau}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{alcool}}}$$

		$v_E \text{ (cm}^3\text{)}$	$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{eau}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\Delta C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{alcool}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	K
Phase aqueuse	1 ^{er} essai					
	2 ^e essai					
Phase organique	1 ^{er} essai					
	2 ^e essai					

Calculer la concentration molaire en acide propanoïque présent dans la phase aqueuse

Phase aqueuse	$v_E \text{ (cm}^3\text{)}$	$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{eau}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$

Comparer les concentrations molaires en acide propanoïque obtenues à la suite d'une seule extraction utilisant 25 cm³ de butan-1-ol et de trois extractions successives utilisant 10, puis 10, puis 5 cm³ de butan-1-ol. Conclusions ?

VI - QUESTIONS SUPPLÉMENTAIRES : EXTRACTION SÉLECTIVE

Pour séparer deux constituants A et B totalement solubilisés dans 50 cm³ d'eau, on se propose de faire une extraction sélective à l'éthoxyéthane (C₂H₅-O-C₂H₅). Seul le composé A est soluble dans cet éther. On dispose de 60 cm³ d'éther pour faire cette extraction, ainsi que d'une ampoule à décantier.

VI-1 Est-il préférable :

- d'extraire B en une seule fois avec les 60 cm³ d'éther ?
- de faire 3 extractions successives avec chaque fois 20 cm³ d'éther ?

R : Supposons que le mélange initial contienne m g de B dans 50 cm³ de solution et que l'extraction par l'éther soit telle que l'on ait :

$$\frac{[B]_{\text{éther}}}{[B]_{\text{eau}}} = K = 10 \text{ par exemple}$$

Une extraction par 60 cm³ d'éther extrait x g de B. On a :

$$\frac{\frac{x}{M_B} \times \frac{1\,000}{60}}{\frac{m-x}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \quad (M_B = \text{masse molaire de B}) \quad \text{soit : } \frac{x}{m} = \frac{12}{13} \approx 92 \%$$

Extraction multiples :

La première extraction par 20 cm³ d'éther extrait x₁ g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_1}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \quad \text{soit : } \frac{x_1}{m} = \frac{4}{5} = 80 \%$$

La deuxième extraction par 20 cm³ d'éther extrait x₂ g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_2}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1-x_2}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \quad \text{soit : } \frac{x_2}{m} = \frac{4}{25} = 16 \%$$

La troisième extraction par 20 cm³ d'éther extrait x₃ g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_3}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1-x_2-x_3}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \quad \text{soit : } \frac{x_3}{m} = 3,2 \%$$

On a extrait au total : x₁ + x₂ + x₃ g de B, soit :

$$80 + 16 + 3,2 = 99,2 \% \text{ au lieu de } 92 \%$$

Il est donc préférable d'effectuer trois extractions par 20 cm³ d'éther plutôt qu'une seule extraction par 60 cm³ d'éther.

Bien que la quantité totale d'éther soit inférieure, on constate que l'extraction avec deux fois 20 cm³ d'éther est déjà meilleure qu'avec une fois 60 cm³.

VI-2 Quelle est, dans l'ampoule à décantier, la phase surnageante ?

R : C'est la phase étherée (la densité de l'éther par rapport à l'eau est de 0,71).

EXTRACTION SÉLECTIVE (PROTOCOLE ET MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Référence : Rouen, 1990

I-2 Index thématique : extraction - décantation

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : voir "*Extraction solide-liquide, Chimie organique expérimentale*", M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 37

I-5 Données :

I-5-1 Caractéristiques physiques des principaux composés : elles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Acide benzoïque A	Naphtalène B	Aniline C	Éthoxyéthane (éther ou oxyde de diéthyle)	Dichloro- méthane
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	122,12	128,18	93,13	74,12	84,93
Température de fusion (°C)	122,4	80,55	- 6,3	- 116	- 95,1
Température d'ébullition (°C)	249	218	184,1	34,5	40
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	1,2659	1,025	1,0217	0,7137	1,3266
Indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium à 20 °C	1,504	1,4003	1,5863	1,3526	1,4242
pK _A	4,19	—	4,65	—	—
Solubilité dans l'eau	ε	i	s	s	
Solubilité dans l'éthanol	ts	s	∞	∞	∞
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	ts	∞		∞
Solubilité dans la propanone	s	ts	∞		
Solubilité dans le benzène	ts	ts	∞		
Autres solvants	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂		
Symboles de solubilité :					
i : insoluble, ε : très peu soluble, s : peu soluble, ts : très soluble, ∞ : soluble en toutes proportions					

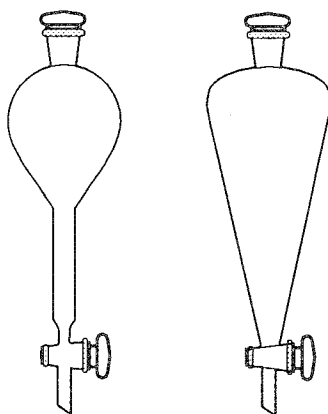
I-5-2 Décantation, extraction, lavage

L'isolement d'une substance naturelle ou synthétique nécessite souvent une extraction par un solvant et des lavages destinés à l'élimination des impuretés. Ces opérations se terminent toujours par une décantation.

I-5-2-1 Décantation

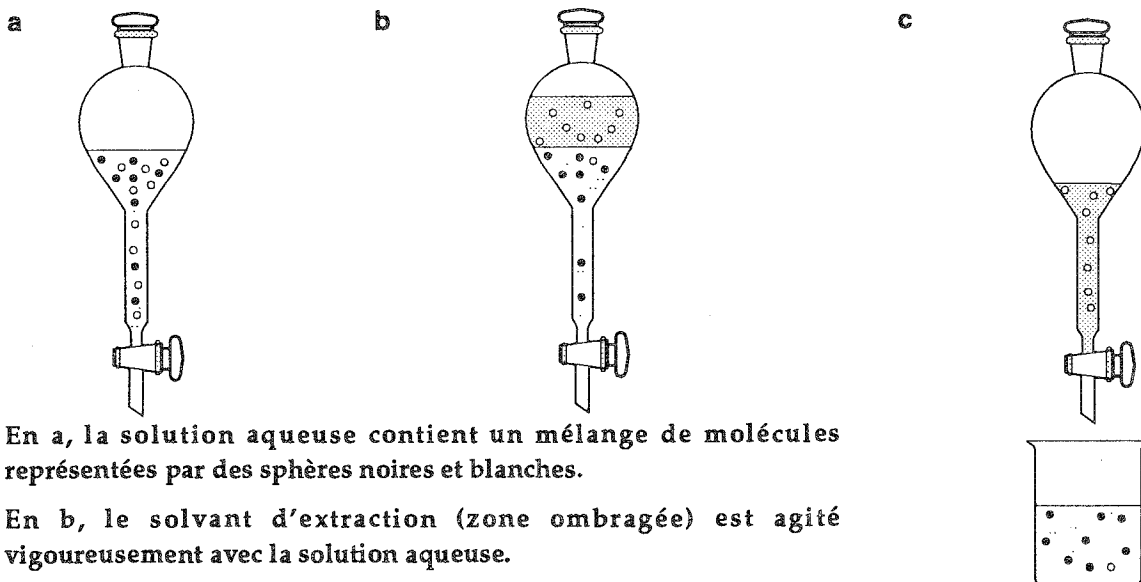
La décantation est le procédé permettant la séparation de plusieurs liquides non miscibles de densités différentes : l'une des phases est aqueuse, l'autre organique. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur en les laissant reposer.

Au laboratoire, la décantation est, le plus souvent, réalisée dans une ampoule à décanter. Les formes les plus courantes d'ampoules sont représentées ci-dessous :



I-5-2-2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est souvent difficile à séparer dans un autre solvant dont elle sera facilement isolable. Cette opération réalisée habituellement par agitation est possible, à condition que les deux solvants soient très peu ou pas miscibles entre eux. Elle est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial. Par exemple, on peut extraire par l'éther éthylique (éthoxyéthane) une substance organique comme l'acide éthanoïque en solution aqueuse : l'acide éthanoïque est très soluble dans l'éther, lequel n'est pas miscible à l'eau. La figure ci-dessous représente schématiquement l'extraction d'un composé organique en solution aqueuse par un solvant.



En a, la solution aqueuse contient un mélange de molécules représentées par des sphères noires et blanches.

En b, le solvant d'extraction (zone ombragée) est agité vigoureusement avec la solution aqueuse.

En c, séparation des deux couches.

Lorsque la séparation des deux phases est nette, leur récupération s'effectue de la manière suivante : on enlève le bouchon de l'ampoule, puis on ouvre le robinet pour que la couche inférieure s'écoule jusqu'à la surface de séparation. Il est recommandé d'effectuer la coulée par intermittence et d'appliquer à l'ampoule un léger mouvement de rotation afin d'entraîner entièrement la phase inférieure dont une partie risque d'adhérer aux parois.

I-5-2-2-1 Pourquoi enlève-t-on le bouchon pendant la coulée ?

R : Lorsque le bouchon reste en place, la diminution de volume de liquide qui s'écoule entraîne une dépression dans l'ampoule. Lorsqu'au niveau du robinet la pression dans l'ampoule (gaz + colonne de liquide) est égale à la pression atmosphérique, le système est à l'équilibre et le liquide ne s'écoule plus. L'écoulement peut cependant avoir lieu par intermittence chaque fois qu'une bulle d'air remonte dans l'ampoule.

La valeur de la densité du solvant permet dans la plupart des cas de reconnaître les phases aqueuse et organique : par exemple, une phase étherée forme la couche supérieure, tandis qu'avec le dichlorométhane, la phase organique se retrouve au fond de l'ampoule. Cependant, la densité de la couche aqueuse peut être telle qu'il est difficile d'identifier chaque phase avec certitude. Voici quelques moyens simples d'identification :

- quand il ne reste qu'un faible volume de la couche inférieure, ajouter un peu d'eau dans l'ampoule : la couche inférieure est aqueuse si son volume augmente, sinon elle est organique ;
- ajouter quelques gouttes d'eau : selon qu'elles traversent la couche supérieure ou s'y mélangent, on peut déterminer si cette dernière est organique ou aqueuse ;
- prélever une goutte de l'une des couches et ajouter une goutte d'eau : la miscibilité ou non avec l'eau permet d'identifier les phases organique et aqueuse.

Les solvants d'extraction courants au laboratoire et dans l'industrie sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

SOLVANT	T _{eb}	d ₄ ²⁰	Avantages	Inconvénients
Éthoxyéthane	34,5	0,7137	Facile à éliminer	Très inflammable
Dichlorométhane	40	1,3266	Facile à éliminer	Forme des émulsions
Trichlorométhane	61	1,47	Assez facile à éliminer	Forme des émulsions Potentiellement cancérogène Ne pas chauffer en milieu basique
Pentane	36	0,626	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0,659	Facile à éliminer	Très inflammable
Cyclohexane	80-81	0,778	Peu toxique	Facilement inflammable
Toluène	111	0,867	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthène	86-87	1,461	Ininflammable	Modérément toxique
1, 2 - Dichloroéthane	84	1,253	Peu inflammable	Modérément toxique Vapeurs irritantes
1, 1, 2 - Trichloroéthane	111-114	1,434	Ininflammable	Modérément toxique
Tétrachloroéthène	120-122	1,622	Ininflammable	Modérément toxique

T_{eb} : température d'ébullition (°C)

d₄²⁰ : densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C

II - BUT DE LA MANIPULATION

On se propose de séparer par extraction sélective les différents constituants d'un mélange contenant :

14,32 % d'un acide aromatique A : acide benzoïque

38,10 % d'un hydrocarbure aromatique B : naphthalène

47,59 % d'une amine primaire aromatique C : aniline.

On dispose de 21 g de ce mélange (les pourcentages sont donnés en masses).

III - PROTOCOLE OPÉRATOIRE

III-1 Séparation de l'acide aromatique A

Le mélange initial (A + B + C) est dissous dans 50 cm³ de dichlorométhane. On ajoute 15 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium préparée en dissolvant 10 g de NaOH dans 100 cm³ d'eau. L'ensemble est mis dans une ampoule à décanter ; on sépare la phase aqueuse de la phase organique. La phase organique est lavée avec deux fois 10 cm³ d'eau. Les phases aqueuses réunies sont lavées avec 10 cm³ de dichlorométhane. On réunit les phases organiques dans un erlenmeyer de 100 cm³. Elles seront traitées ultérieurement.

La phase aqueuse est traitée par une solution d'acide chlorhydrique (contenant 1/2 mole de HCl pour 100 cm³) jusqu'à pH = 1. L'acide A précipite. Le précipité est filtré sur Büchner et lavé avec un peu d'eau. Mettre le précipité dans un flacon taré portant une étiquette à votre nom, puis le placer à l'étuve à 80 °C pendant une heure. Peser et déterminer la température de fusion.

III-2 Séparation de l'hydrocarbure aromatique B

La phase organique placée dans l'erlenmeyer est reprise. On ajoute lentement et en agitant 25 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique à 1/2 mole pour 100 cm³. La phase aqueuse est séparée de la phase organique. La phase organique est lavée avec deux fois 10 cm³ d'eau. Les phases aqueuses sont lavées avec 10 cm³ de dichlorométhane ; on réunit les phases organiques. La phase aqueuse sera traitée ultérieurement.

La phase organique est séchée par 5 g de sulfate de magnésium anhydre ; après filtration, elle est placée dans un ballon de 100 cm³ préalablement taré et étiqueté. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

On obtient un résidu dont on détermine la masse et la température de fusion.

III-3 Séparation de l'amine primaire aromatique C

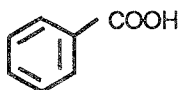
La solution aqueuse précédente est reprise et traitée par une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % jusqu'à pH = 13. On extrait par trois fois 10 cm³ de dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est lavé par 10 cm³ d'eau. La phase organique est ensuite séchée par 5 g de sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, elle est placée dans un ballon de 100 cm³ préalablement taré et étiqueté. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

Peser l'amine obtenue et mesurer son indice de réfraction.

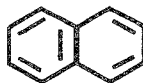
IV - QUESTIONS

IV-1 Écrire la formule semi-développée de chacun des composés présents dans le mélange.

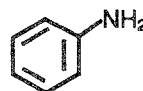
R : Acide benzoïque



Naphtalène



Aniline



IV-2 Calculer la masse de chacun des constituants du mélange et leur fraction molaire.

R :	A	Acide benzoïque	$m_1 = 3,0 \text{ g}$	$N_A = 0,024$
	B	Naphtalène	$m_2 = 8,0 \text{ g}$	$N_B = 0,062$
	C	Aniline	$m_3 = 10,0 \text{ g}$	$N_C = 0,107$

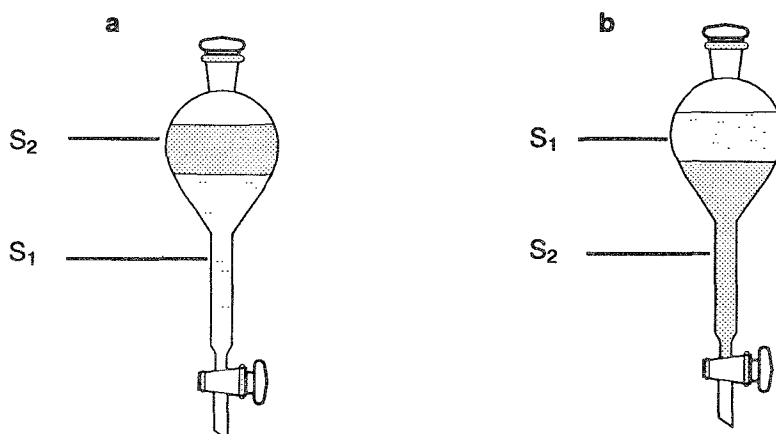
IV-3 L'éthoxyéthane et le dichlorométhane sont comparables quant au prix ; tous deux sont d'excellents solvants et peuvent être utilisés pour réaliser la présente manipulation. Justifier l'emploi du dichlorométhane de préférence à l'éthoxyéthane.

R : L'éthoxyéthane est très inflammable tandis que le dichlorométhane est peu inflammable.

IV-4 Dans l'extraction simple, indiquer où se trouvent la phase aqueuse S_1 et la phase organique S_2 lorsque le solvant organique est

- l'éthoxyéthane,
- le dichlorométhane — compléter le schéma ci-dessous.

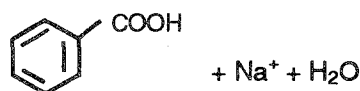
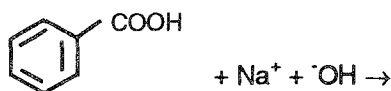
R :



IV-5 Séparation de l'acide aromatique A :

IV-5-1 Au paragraphe III-1, quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium ajouté au mélange A + B + C ? Écrire l'équation de la réaction.

R : On transforme l'acide benzoïque très peu soluble dans l'eau en une espèce ionique (le benzoate de sodium) hydrosoluble.



IV-5-2 Après décantation

IV-5-2-1 Que renferme la phase organique ?

R : les composants B et C

IV-5-2-2 Que renferme la phase aqueuse ?

R : l'acide organique A sous forme de sel (benzoate de sodium), espèce ionique hydrosoluble : anion benzoate et cation Na^+

IV-5-3 Au paragraphe III-1, quel est l'intérêt des lavages ?

R : Extraire la totalité du benzoate de sodium (soluble dans l'eau).

IV-5-4 Calculer les volumes v_1 d'acide chlorhydrique concentré (35,7 %, 12 mol.L⁻¹) et d'eau v_2 nécessaires pour obtenir 150 cm³ de solution à 1/2 mole pour 100 cm³. Quelle est sa molarité ?

R : La solution d'acide chlorhydrique est 5 molaire.

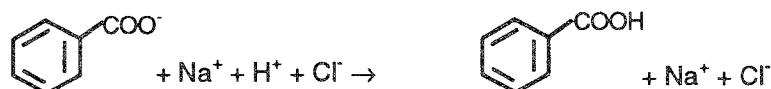
$$v_1 = \frac{1\,000 \times 5 \times 150}{12 \times 1\,000} = 62,5 \text{ cm}^3$$

$$v_2 = 150 - 62,5 = 87,5 \text{ cm}^3$$

(en supposant que la dilution ne s'accompagne pas de variation de volume).

IV-5-5 Quel est le rôle de HCl ? Écrire l'équation de la réaction.

R : Reprécipiter l'acide benzoïque A



IV-5-6 Quel est le volume de solution d'acide chlorhydrique (à 1/2 mole pour 100 cm³) nécessaire pour neutraliser le milieu ?

R : Il faut neutraliser

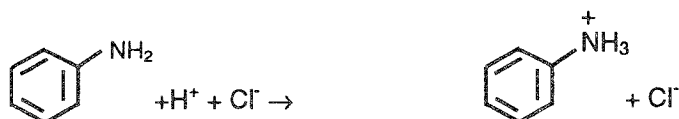
$$\frac{10}{100} \times 15 = 1,5 \text{ g de NaOH, soit } 0,0375 \text{ mol}$$

$$\text{d'où : } v = \frac{1\,000 \times 0,0375}{5} = 7,5 \text{ cm}^3$$

IV-6 Séparation de l'hydrocarbure B :

IV-6-1 Au paragraphe III-2, quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ajouté ? Écrire l'équation de la réaction.

R : Extraction de l'aniline (basique) sous forme de sel d'anilinium, espèce ionique hydrosoluble.



IV-6-2 Au paragraphe III-2, après décantation

IV-6-2-1 Que contient la phase aqueuse ?

R : L'amine C sous forme de sel d'anilinium, espèce ionique : cation anilinium et anion Cl⁻

IV-6-2-2 Que contient la phase organique ?

R : Le constituant B

IV-7 Séparation de l'amine C

IV-7-1 Au paragraphe III-3, quel est le rôle de NaOH ajoutée ? Écrire l'équation de la réaction.

R : NaOH, base forte, libère l'aniline de son sel.

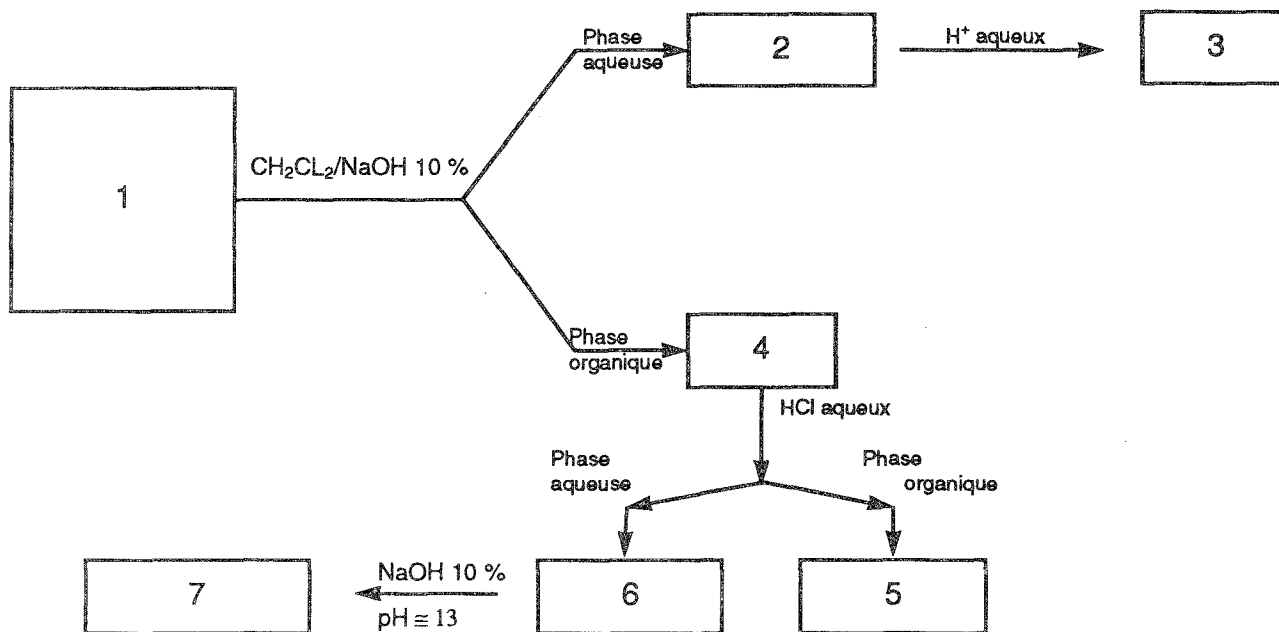


IV-7-2 Déterminer le volume théorique v_1 de solution de NaOH à 10 % que l'on doit ajouter pour neutraliser le milieu.

R : Il faut neutraliser 25 cm³ de solution de HCl 5 molaire soit 1,25 mol de HCl nécessitant 1,25 mol de NaOH en solution (10 g pour 100 cm³, soit 2,5 molaire), d'où : $v_1 = 50 \text{ cm}^3$

IV-8 Résultats :

IV-8-1 Compléter l'organigramme suivant (on notera l'acide A par Ar—COOH, l'hydrocarbure B par Ar—H et l'amine C par Ar—NH₂)



R : 1 = Ar—COOH + Ar—H + Ar—NH₂

4 = Ar—H + Ar—NH₂

2 = Ar—COO⁻

5 = Ar—H

3 = Ar—COOH

6 = Ar—NH₃⁺

7 = Ar—NH₂

IV-8-2 Dresser le bilan de l'extraction ; indiquer pour chaque constituant du mélange la masse de produit isolé, une constante physique et le rendement d'extraction. Calculer le rendement global de l'opération.

R :

Acide benzoïque :

$m_A =$

$$\rho_A = \frac{m_A}{3} \times 100 =$$

$T_F =$

Naphtalène :

$m_B =$

$$\rho_B = \frac{m_B}{8} \times 100 =$$

$T_F =$

Aniline :

$m_C =$

$$\rho_C = \frac{m_C}{10} \times 100 =$$

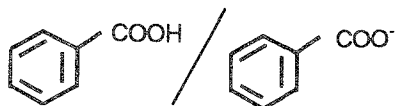
$n_D^{20} =$

Rendement global :

$$\rho = \frac{m_A + m_B + m_C}{21} \times 100 =$$

V - QUESTIONS SUPPLÉMENTAIRES

V-1 Pour le couple



$pK_A = 10$ et pour le couple

$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, $pK_A = 4,8$. Le phénol est très peu soluble dans l'eau. Dans une synthèse organique, on obtient à $\text{pH} = 12$ un mélange d'éthanoate de sodium et de phénolate de sodium. Proposer un mode opératoire permettant de séparer les deux constituants sous leur forme acide.

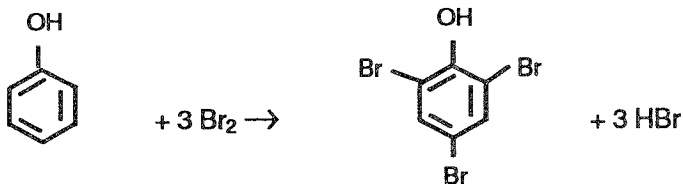
R : On abaisse le pH du milieu en acidifiant : le phénol est libéré. Si l'on veut conserver CH_3COO^- , il faut que le pH soit nettement supérieur à la valeur du pK_A du couple (de l'ordre de 7).

L'anion éthanoate reste alors en solution.

Une extraction au moyen d'un solvant non miscible à l'eau (tel le dichlorométhane) permet de séparer le phénol. Si l'on désire isoler l'acide éthanoïque, on doit acidifier davantage la solution aqueuse après extraction du phénol. On pourrait extraire l'acide éthanoïque par un solvant.

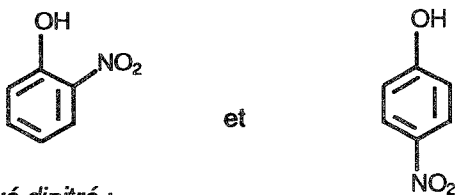
V-2 La bromation du phénol donne le 2,4,6-tribromophénol, solide blanc que l'on isole par filtration, puis séchage. Écrire l'équation de la réaction.

R:

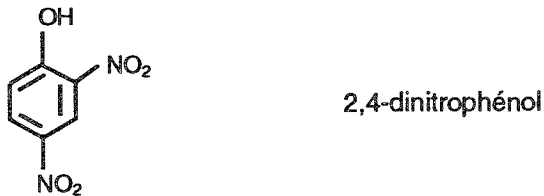


V-3 Le groupe —OH du phénol impose l'orientation des substitutions ultérieures. Quelles sont les positions privilégiées ? En déduire les isomères que l'on obtiendrait par mononitration (fixation de —NO_2) du phénol.

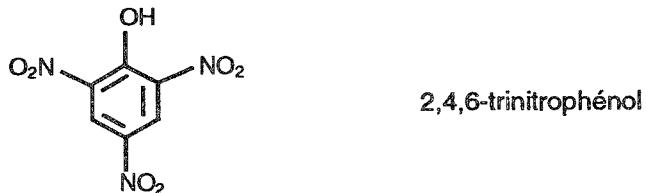
R : Le groupe -OH oriente en ortho (position 2) et en para (position 4). La nitration du phénol conduit donc à un mélange de



La polynitration conduit d'abord au dérivé dinitré :



puis au dérivé trinitré, l'acide picrique :



V-4 Comment peut-on extraire un solide d'un mélange solide + liquide dans lequel il est totalement insoluble ?

On vient de synthétiser un composé solide dans les conditions usuelles.

Quel critère nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'un corps pur ?

Quelle technique expérimentale utilise-t-on pour vérifier sa pureté ?

R : On effectue une filtration. Critères de pureté :

- température de fusion déterminée au banc chauffant de Kofler
- spectre de RMN
- spectre d'absorption infrarouge

Aix-Marseille, 1990

La sécurité

La protection de l'environnement

On trouvera ici :

1- Produits chimiques dangereux

- 1.1. Les catastrophes de l'industrie chimique
- 1.2. La Directive "SEVESO"
- 1.3. Les armes chimiques

2 - Risques liés aux produits et aux réactions

- 2.1. Classification et étiquetage des produits chimiques
- 2.2. Documentation

3 - Mesures de premiers secours

4 - Prévention - Lutte contre la pollution

- 4.1. Air
- 4.2. Eau
- 4.3 Déchets

1 - LES PRODUITS CHIMIQUES DANGEREUX.

Les propriétés particulières des produits chimiques et leur capacité à réagir entre eux ont excité depuis longtemps la curiosité de certaines personnes, les plus jeunes n'y ont pas échappé : bouillonnements, échauffements, déflagrations plus ou moins contrôlées, changement de couleur, etc., tous ces phénomènes intriguent et fascinent.

Les "expériences de chimie" les plus naïves ont quelquefois appris aux curieux, à leurs dépens, que les produits chimiques devaient être manipulés avec précaution :

Bordeaux 1991 — Pau 1991

Ces précautions deviennent impératives quand les produits chimiques utilisés sont de plus en plus nombreux et les quantités mises en oeuvre plus importantes. Les accidents peuvent prendre alors l'allure de catastrophes.

1.1. Les catastrophes de l'industrie chimique.

De graves catastrophes ont été déplorées au cours des dernières décennies :

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| a) Bâle (Sandoz) | 1) Isocyanate de méthyle |
| b) Minnemata (Japon) | 2) Nitrate d'ammonium |
| c) Bretagne (Amoco-Cadix) | 3) Pesticides |
| d) Nantes | 4) Composés du mercure |
| e) Bhopal | 5) Hydrocarbures |

Associer au nom du site le nom du produit.

R: a - 3
 b - 4
 c - 5
 d - 2
 e - 1

Bordeaux 1989 - Lille - Toulon 1990 - Amiens - Orléans - Toulon - Toulouse 1991

Sécurité et industrie.

a) La plus grande catastrophe de l'industrie chimique est celle de BHOPAL en 1984. Cette usine fabriquait un insecticide et utilisait l'isocyanate de méthyle (MIC) : $\text{CH}_3\text{-N=C=O}$.

Plusieurs tonnes de MIC s'échappèrent dans l'atmosphère à la suite de l'échauffement d'un réservoir. Il y eut des milliers de morts et 170 000 personnes ont été intoxiquées.

Caractéristiques du MIC :

Température d'ébullition : 39 °C

Densité du gaz par rapport à l'air : 2

Réaction violente et exothermique avec les composés présentant des groupes OH et NH_2 .

Expliquer en quelques lignes pourquoi le MIC est si dangereux.

R: Le MIC est très volatil, ses vapeurs très lourdes s'accumulent près du sol et se dispersent très lentement. Elles sont très toxiques pour les voies respiratoires et les yeux.

b) Pour préparer le MIC, on utilise le phosgène, lui aussi très dangereux. Quelle est la formule du phosgène ?

Préparation du MIC :

$$R: \quad \text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-NCO} + 2 \text{HCl}$$

phosgène MIC

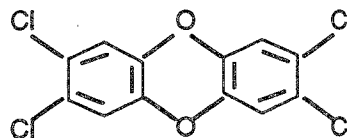
Reims 1991

1.2. La Directive "SEVESO".

Les usines qui fabriquent ou utilisent certaines substances dangereuses sont soumises à la Directive SEVESO

- qu'évoque pour vous ce terme ?
- en quoi consiste cette Directive ?

R: En 1976 à Seveso en Italie, au cours de la phase finale d'une fabrication d'un intermédiaire de synthèse, le 2,4,5-trichlorophénol, une élévation de la température de réaction due à une défaillance du système de contrôle a été à l'origine du dégagement dans l'atmosphère de quelques kilogrammes de "DIOXINE".



Cette substance réputée pour être extrêmement toxique pour la faune et la flore a pollué le sol sur une vaste étendue autour de l'installation. Indépendamment des dommages causés à la population (quelques cas de Chloracné) et au cheptel domestique, les mesures d'interdiction prises pour l'utilisation du territoire contaminé ont eu un impact médiatique considérable.

Cet accident est à l'origine de la publication le 24 Juin 1982 d'une Directive des Communautés Européennes dite Directive "SEVESO" concernant les accidents majeurs de certaines activités industrielles.

En France, c'est à travers la réglementation des "installations classées pour la protection de l'environnement" que la Directive "SEVESO" et ses modifications trouvent leur application.

Ces textes sont articulés autour du schéma suivant :

- des mesures doivent être prises par les exploitants pour prévenir les accidents industriels majeurs,
- l'administration doit effectuer un contrôle des activités dangereuses,
- les plans doivent prévoir l'intervention en cas d'accident majeur,
- les travailleurs et les populations doivent être informés pour prendre les mesures nécessaires en cas de sinistre.

Bordeaux 1991

1.3. Les armes chimiques.

Certaines sont des composés des dérivés de la moutarde à l'Azote.

La recherche sur le traitement du cancer s'oriente vers la synthèse de molécules de ce type actives en chimiothérapie dont le rôle est de couper la molécule d'ADN des cellules cancéreuses afin d'éviter leur prolifération.

Le gaz moutarde a été utilisé comme gaz de combat lors de la première guerre mondiale.

Donner un autre nom de ce gaz .

R : "Ypérite"

Donner sa formule .

R : $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ Sulfure de bis (2-chloroéthyle)

Donner la formule des dérivés de la "moutarde à l'Azote" :

R : $(\text{ClCH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ $(\text{ClCH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NCH}_3$ $(\text{ClCH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$

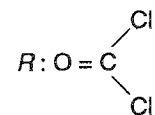
Toulouse 1990 - Nancy/Metz - Poitiers - Caen 1991

Une récente conférence réunie à Paris a traité de l'emploi des armes chimiques. La première utilisation de telles armes remonte au mois d'Août 1915.

Les Allemand ont alors employé : Cl_2 HCl NO_2 CH_3 CO_2

R : Cl_2

Les alliés ont répliqué en utilisant le phosgène COCl_2 . Donner la formule développée du phosgène



Clermont-Ferrand 1989

2 - RISQUES LIÉS AUX PRODUITS CHIMIQUES ET AUX RÉACTIONS.

Dans les grands pays industrialisés les gouvernements ont mis en oeuvre des réglementations destinées à obliger les industriels à prendre en compte l'ensemble des problèmes de sécurité, non seulement pour les personnes mais aussi pour leur environnement.

Les Directives du Conseil des Communautés Européennes, constamment remises à jour sont appliquées en France.

L'une d'elles concerne "la classification et l'étiquetage des substances dangereuses" (Directive 67/548/CEE). La classification sépare les "substances" (c'est-à-dire les molécules seules) des "préparations" (c'est-à-dire les mélanges de molécules différentes).

"La Directive" prescrit des règles d'étiquetage avec apposition des symboles de dangers et mention de risques et conseils de prudence.

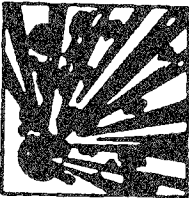
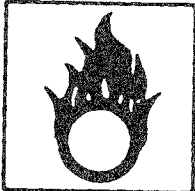
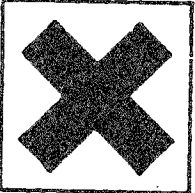
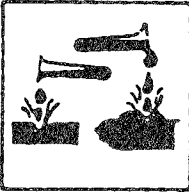
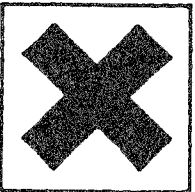
Obligation est donc faite aux fabricants, revendeurs et importateurs dans le cadre de la réglementation du travail d'apposer les symboles suivants : ces symboles sur fond jaune orange ont une signification bien précise.

Concours National 1989

2.1. Voici la reproduction des symboles devant figurer sur les étiquettes (sur fond jaune orange), la liste des phrases de risques particuliers (phrases R) et la liste des conseils de prudence (phrases S).



Symboles à apposer sur les étiquettes correspondant aux dangers présentés par les substances ou les préparations.

	
E. Explosif	O. Comburant
	
F. Facilement inflammable	
	
T. Toxique	Xn. Nocif
	
C. Corrosif	Xi Irritant

"L'étiquette des substances extrêmement inflammables doit comporter un symbole spécifique, de pictogramme identique à celui des substances facilement inflammables, et noté F+".
"L'étiquette des substances très toxiques doit comporter un symbole spécifique, de pictogramme identique à celui des substances toxiques, et noté T+".

ANNEXE III

Nature des risques particuliers attribués aux substances dangereuses

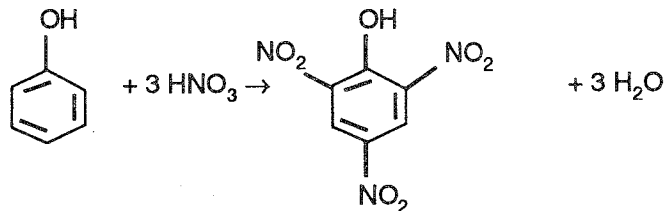
R 1 Explosif à l'état sec.	R 31 Au contact d'un acide dégage un gaz toxique.
R 2 Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou autres sources d'ignition.	R 32 Au contact d'un acide dégage un gaz très toxique.
R 3 Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou autres sources d'ignition.	R 33 Danger d'effets cumulatifs.
R 4 Forme des composés métalliques explosifs très sensibles.	R 34 Provoque des brûlures.
R 5 Danger d'explosion sous l'action de la chaleur.	R 35 Provoque de graves brûlures.
R 6 Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.	R 36 Irritant pour les yeux.
R 7 Peut provoquer un incendie.	R 37 Irritant pour les voies respiratoires.
R 8 Favorise l'inflammation des matières combustibles.	R 38 Irritant pour la peau.
R 9 Peut exploser en mélange avec des matières combustibles.	R 39 Danger d'effets irréversibles très graves.
R 10 Inflammable.	R 40 Possibilité d'effets irréversibles.
R 11 Très inflammable.	R 41 Risque de lésions oculaires graves.
R 12 Extrêmement inflammable.	R 42 Peut entraîner une sensibilisation par inhalation.
R 13 Gaz liquéfié extrêmement inflammable.	R 43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 14 Réagit violemment au contact de l'eau.	R 44 Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.
R 15 Au contact de l'eau dégage des gaz très inflammables.	R 45 Peut causer le cancer.
R 16 Peut exploser en mélange avec des substances comburantes.	R 46 Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
R 17 Spontanément inflammable à l'air.	R 47 Peut causer des malformations congénitales.
R 18 Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.	R 48 Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée.
R 19 Peut former des peroxydes explosifs.	R 49 Peut causer le cancer par inhalation.
R 20 Nocif par inhalation.	R 50 Très toxique pour les organismes aquatiques.
R 21 Nocif par contact avec la peau.	R 51 Toxique pour les organismes aquatiques.
R 22 Nocif en cas d'ingestion.	R 52 Nocif pour les organismes aquatiques.
R 23 Toxique par inhalation.	R 53 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 24 Toxique par contact avec la peau.	R 54 Toxique pour la flore.
R 25 Toxique en cas d'ingestion.	R 55 Toxique pour la faune.
R 26 Très toxique par inhalation.	R 56 Toxique pour les organismes du sol.
R 27 Très toxique par contact avec la peau.	R 57 Toxique pour les abeilles.
R 28 Très toxique en cas d'ingestion.	R 58 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement.
R 29 Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.	R 59 Dangereux pour la couche d'ozone.
R 30 Peut devenir très inflammable pendant l'utilisation.	

ANNEXE IV
Conseils de prudence
concernant les substances dangereuses

S 1 Conserver sous clé.	S 34 Eviter le choc et le frottement.
S 2 Conserver hors de la portée des enfants.	S 35 Ne se débarrasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toute précaution d'usage.
S 3 Conserver dans un endroit frais.	S 36 Porter un vêtement de protection approprié.
S 4 Conserver à l'écart de tout local d'habitation.	S 37 Porter des gants appropriés.
S 5 Conserver sous... (liquide approprié à spécifier par le fabricant).	S 38 En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
S 6 Conserver sous... (gaz inerte à spécifier par le fabricant).	S 39 Porter un appareil de protection des yeux/du visage.
S 7 Conserver le récipient bien fermé.	S 40 Pour nettoyer le sol ou les objets, souillés par ce produit, utiliser... (à préciser par le fabricant).
S 8 Conserver le récipient à l'abri de l'humidité.	S 41 En cas d'incendie et/ou d'explosion ne pas respirer les fumées.
S 9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.	S 42 Pendant les fumigations/pulvérisations porter un appareil respiratoire approprié [terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant].
S 12 Ne pas fermer hermétiquement le récipient.	S 43 En cas d'incendie utiliser... (moyens d'extinction à préciser par le fabricant. Si l'eau augmente les risques, ajouter : "Ne jamais utiliser d'eau").
S 13 Conserver à l'écart des aliments et boissons y compris ceux pour les animaux.	S 44 En cas de malaise consulter un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 14 Conserver à l'écart des... (matières incompatibles à indiquer par le fabricant).	S 45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 15 Conserver à l'écart de la chaleur.	S 46 En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.
S 16 Conserver à l'écart de toute source d'ignition. - Ne pas fumer.	S 47 Conserver à une température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant).
S 17 Tenir à l'écart des matières combustibles.	S 48 Maintenir humide avec... (moyen approprié à préciser par le fabricant).
S 18 Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence.	S 49 Conserver uniquement dans le récipient d'origine.
S 20 Ne pas manger et ne pas boire pendant l'utilisation.	S 50 Ne pas mélanger avec ... (à préciser par le fabricant).
S 21 Ne pas fumer pendant l'utilisation.	S 51 Utiliser seulement dans les zones bien ventilées.
S 22 Ne pas respirer les poussières.	S 52 Ne pas utiliser sur de grandes surfaces dans les locaux habités.
S 23 Ne pas respirer les gaz vapeurs fumées aérosols [termes appropriés à indiquer par le fabricant].	S 53 Eviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
S 24 Eviter le contact avec la peau.	
S 25 Eviter le contact avec les yeux.	
S 26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.	
S 27 Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé.	
S 28 Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec... (produits appropriés à indiquer par le fabricant).	
S 29 Ne pas jeter les résidus à l'égout.	
S 30 Ne jamais verser de l'eau dans ce produit.	
S 33 Eviter l'accumulation de charges électrostatiques.	

La connaissance des propriétés des produits chimiques et les précautions à prendre pour les utiliser convenablement doivent être associées à l'enseignement de la chimie.

2.1.1. Préparation de l'acide picrique par l'action de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique sur le phénol.



- éviter tout contact du phénol avec la peau, l'emploi de gants est *indispensable* tout au long de la manipulation,
- l'utilisation d'acides concentrés (mélange sulfo-nitrique) oblige à manipuler sous la hotte et à porter des lunettes de sécurité,
- signaler immédiatement à un des enseignants toute anomalie ou toute incertitude éventuelle relative au mode opératoire.

Reims 1991

2.1.2. Préparation de la N-phénylétanamide (acétanilide) par oxydation de l'aniline à l'aide d'acide acétique.

N-phénylétanamide : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}_3$

- aniline : inflammable, très toxique par contact avec la peau ou inhalation, effets cumulatifs dangereux, cancérogène,
- anhydride acétique : inflammable, corrosif par contact avec la peau. Vapeurs très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires,
- acide chlorhydrique : corrosif, provoque des brûlures aux yeux. Vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.

Pau 1991

2.1.3. Pourquoi le mélange accidentel d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel est-il dangereux ?



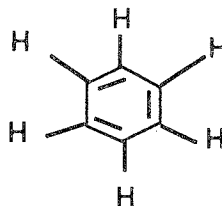
Besançon 1991

2.1.4. Toxicité du benzène.

Le benzène est un solvant qui présente une toxicité à long terme insidieuse et irréversible. Elle se traduit par des anémies et augmente les risques de leucémie.

Ecrire la formule développée du benzène.

R :

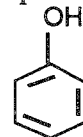


Après inhalation du benzène, 50 % est éliminé par voie respiratoire, 50 % est absorbé par le sang. Une partie va alors être stockée dans les tissus.

Le métabolisme du benzène dans l'organisme s'effectue

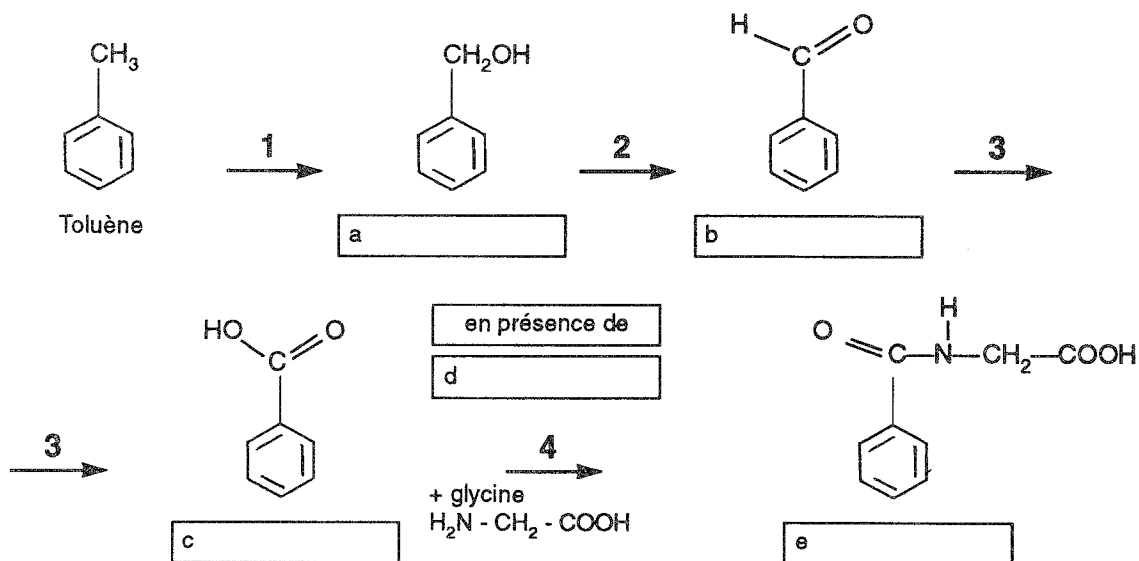
- soit par le foie où il est oxydé en phénol. Ecrire la formule du phénol.

R :



- soit par la moëlle osseuse où il subit des oxydations successives perturbant la fabrication des globules rouges et des plaquettes sanguines.

On peut le remplacer par le toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ qui ne présente pas de toxicité à long terme. Après inhalation de toluène, 95 % est absorbé par le sang. Une partie se dégrade en donnant successivement les composés suivants (compléter les cases en donnant le nom du ou des groupes fonctionnels) :



a alcool benzylique b aldéhyde benzoïque c acide benzoïque d hydroxyde de sodium
 e acide hippurique

2.2. Documentation.

Dans ses cahiers de notes documentaires, l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité - 30 rue Olivier-Noyer - 75680 Paris Cedex 14) publie des fiches toxicologiques dont le recueil comprend plus de 250 fiches concernant des substances choisies parmi les plus fréquemment rencontrées.

Les phrases soulignées, dans la fiche toxicologique concernant l'oxyde de carbone, voir annexe pages suivantes, sont à préciser à l'aide des questions suivantes

- vérifier que la densité du monoxyde de carbone est bien 0,96

R : $d = M/29 = 28/29$

- que signifie p.p.m. ?

R : partie par million

Amiens 1990

OXYDE DE CARBONE

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS.

CARACTERISTIQUES

Utilisation

L'oxyde de carbone est un des principaux constituants de divers gaz industriels utilisés comme combustibles : gaz de houille, gaz à l'eau, gaz à l'air ou gaz de gazogène, gaz pauvre ou gaz Downson, etc.

Il est également utilisé pour le raffinage du nickel par la méthode de Mond et pour la synthèse de différents produits chimiques (méthanol, acide formique, acide acétique, métaux carbonyles...).

Sources de formation

L'oxyde de carbone peut se dégager lors de nombreuses opérations industrielles ou domestiques :

- métallurgie du fer et de différents métaux ;
- synthèse organique, notamment fabrication du carbure de calcium et des métaux carbonyles ;
- travaux de coupage et d'oxycoupage ;
- utilisation des moteurs à explosion ;
- emploi d'explosifs, notamment dans les chantiers hydroélectriques et des exploitations minières ;
- utilisation d'appareils de chauffage à charbon, à gaz et à hydrocarbures liquides.

Propriétés physiques [1 à 3]

L'oxyde de carbone se présente sous la forme d'un gaz incolore, inodore, un peu plus léger que l'air (*densité par rapport à l'air* : 0,96). Il se liquéfie sous la pression atmosphérique à une température de -190 °C en un liquide incolore et se solidifie vers -207 °C.

Masse molaire : 28,01

Densité du liquide (D_{-195}^{195}) : 0,814

Température critique : -139 °C

Pression critique : 3 500 kPa

Densité critique : 0,311

Tensions de vapeur :

0,13	kPa à -222,0 °C
5,33	kPa à -210,0 °C
53,3	kPa à -196,3 °C
100	kPa à -191,3 °C

500 kPa à -170,7 °C

2000 kPa à -149,7 °C

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 12,5

limite supérieure : 74,2

Limites d'explosivité en volume % dans l'oxygène :

limite inférieure : 15,5

limite supérieure : 93,9

Température d'auto-ignition : 652 °C

L'oxyde de carbone est peu soluble dans l'eau (35 cm³/l à 0 °C ; 25 cm³/l à 15 °C).

Sa solubilité dans l'éthanol à 20 °C est de 200 cm³/litre.

Propriétés chimiques [1, 3, 4]

A température ordinaire, l'oxyde de carbone est un composé métastable. Sa dissociation en carbone et dioxyde de carbone s'effectue habituellement entre 400 et 700 °C. A 800 °C le produit ne se dissocie pratiquement plus.



En présence de certains catalyseurs, notamment le palladium dispersé sur gel de silice, cette décomposition commence dès la température ordinaire.

L'oxyde de carbone brûle dans l'air ou l'oxygène avec une flamme bleue en donnant du dioxyde de carbone et un dégagement de chaleur notable ; c'est en conséquence un combustible fréquemment utilisé dans l'industrie.



En raison de ses propriétés fortement réductrices, le produit réagit avec de nombreux oxydes métalliques (oxydes de fer, de cuivre, de cobalt, de plomb, de manganèse...), avec formation du métal correspondant et de dioxyde de carbone.

Sous l'action de la lumière ou en présence de certains catalyseurs tels des charbons spécialement traités, le chlore se combine directement à l'oxyde de carbone en donnant un gaz très toxique, le dichlorure de carbonyle :



L'oxyde de carbone réagit avec certains

métaux à l'état divisé (nickel, fer, cobalt, manganèse, chrome) avec formation de composés d'addition peu stables et très toxiques : les métaux carbonyles. Ces produits sont facilement décomposés par la chaleur en métal et oxyde de carbone.

Récipients de stockage

L'oxyde de carbone peut-être stocké dans des récipients en acier.

Méthodes de dosage dans le sang [5 à 8]

- Méthode de Moureu, Chovin, Truffert et Lebbe : extraction des gaz du sang et dosage basé sur l'absorption sélective de l'infrarouge par l'oxyde de carbone.
- Méthode du semi-microdosage de l'oxyde de carbone sanguin de Le Moan G., basée sur la réduction du chlorure de palladium.
- Méthode par chromatographie en phase gazeuse de Blackmore D.J.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air [1, 9 à 13]

- Méthodes basées sur la chaleur dégagée par l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone en dioxyde de carbone au contact de certains catalyseurs tels que l'amiante platinée ou l'hopcalite (carboxymètre Draeger, appareil MSA...).
- Méthodes basées sur la réduction du pentoxyde d'iode et détermination colorimétrique de l'iode libéré. De nombreux appareils font appel à ce principe : appareil Drager, détecteur colorimétrique MSA, détecteur du CERCHAR, analyseur de gaz "brevets Kuhlmann"...
- Méthodes basées sur la réduction de l'oxyde mercurique.
- Méthode basée sur l'absorption dans l'infrarouge. Méthode la plus utilisée. De nombreux appareils font appel à ce principe.
- Chromatographie en phase gazeuse.
- Coulométrie.

L'arrêté du 17 avril 1975 (J.O. du 2 mai 1975) précise que la méthode de travail qui doit être utilisée pour le contrôle des atmosphères est la méthode par absorption dans l'infrarouge.

RISQUES

Risques d'incendie [14]

L'oxyde de carbone est un gaz inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 12,5 à 74,2 % en volume et avec l'oxygène dans les limites de 15,5 à 93,9 %.

L'agent d'extinction préconisé est la poudre.

Métabolisme [15, 16]

L'oxyde de carbone a une action particulière sur l'organisme, liée à son affinité pour l'hémoglobine aboutissant à la formation de carboxyhémoglobine.

Chez les individus normaux, la teneur en oxyde de carbone est de l'ordre de 0,4 à 0,8 ml pour 100 ml de sang ; chez les fumeurs il n'est pas rare d'observer des taux allant de 1,5 à 2 ml pour 100 ml de sang.

L'oxyde de carbone ayant pris la place de l'oxygène, c'est par asphyxie que succombe l'organisme astreint à respirer l'oxyde de carbone.

Lorsque les deux tiers de l'hémoglobine sont saturés de ce gaz (environ 16 à 17 ml pour 100 ml de sang), une issue fatale est à prévoir.

Pathologie - Toxicologie [15 à 17]

La gravité de l'intoxication par oxyde de carbone est variable suivant la concentration du toxique, mais certains sujets peuvent manifester une sensibilité particulière. Il est classique de distinguer plusieurs formes de manifestations.

L'intoxication massive risque d'entraîner une inhibition brutale de la respiration.

L'intoxication aiguë s'annonce habituellement par des prodromes : malaise général avec vertiges et céphalée (à ce stade, des efforts musculaires, réduisant la réserve d'oxygène, peuvent précipiter l'évolution). Parfois, on observe un état ébrié avec nausées et vomissements : dans d'autres cas, des troubles

psychiques avec confusion mentale.

Ultérieurement apparaît une torpeur progressive avec *impotence musculaire* pouvant aller jusqu'au coma qu'il convient de traiter d'urgence pour prévenir le collapsus.

Des complications peuvent survenir compromettant le pronostic immédiat ou lointain : manifestations respiratoires et cardiaques, atteintes nerveuses (paralysies, syndromes parkinsoniens...) et psychiques (troubles de la mémoire, état confusionnel, démence...).

L'intoxication chronique est de diagnostic plus difficile, elle est essentiellement caractérisée par une triade fonctionnelle (céphalée, vertiges, asthénie) à laquelle s'associent surtout des troubles digestifs (nausées, vomissements). La réalité de l'intoxication doit être recherchée en vérifiant, d'une part, le risque (qui peut être professionnel ou domestique) et, d'autre part, le taux d'oxycarbonémie. Un taux supérieur à 1,5 ml % est considéré comme significatif à condition que le prélèvement de sang ait été fait après une abstinence de tabac d'au moins 24 heures, qui pourra être, éventuellement, contrôlée par la recherche de nicotine dans les urines.

Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'oxyde de carbone la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à 50 ppm, soit 55 mg/m³.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Dispositions générales

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

- Circulaire du 9 mai 1985 concernant l'aération et l'assainissement des lieux de travail (non parue au J.O.).

2° Prévention des incendies

- Articles R. 233-14 à R. 233-41 du Code du travail.

- Décret du 14 novembre 1962 (J.O. du 5 décembre 1962). Section V, articles 43 et 44.

- Décret du 17 juillet 1978 et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique

utilisable dans les atmosphères explosives.

3° Valeur limite d'exposition et contrôle de l'atmosphère des ateliers

- Circulaire du ministère du Travail du 5 mars 1985 (non parue au J.O.).

- Article R. 241-44 du Code du travail.

- Arrêté du 17 juin 1974 (J.O. du 2 juillet 1974) fixant les conditions d'agrément des organismes habilités à procéder aux examens ayant pour objet la surveillance de l'hygiène des ateliers et la protection des ouvriers contre l'ensemble des nuisances et contre les risques d'accidents.

- Arrêté portant agrément d'organismes habilités à procéder à des mesures ayant pour objet de déterminer la teneur de l'air en oxyde de carbone dans l'atmosphère des ateliers.

4° Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspecteur du travail ; tableau des maladies professionnelles n° 64.

5° Maladies de caractère professionnel

- Article L. 461-6 du Code de la sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (J.O. du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

6° Surveillance médicale spéciale

- Arrêté du 11 juillet 1977 (J.O. du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux exposant aux émanations d'oxyde de carbone dans les usines à gaz, la conduite des gazogènes, la fabrication synthétique de l'essence ou du méthanol) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au J.O.).

7° Etiquetage

De l'oxyde de carbone pur :

- Arrêté du 10 octobre 1963 modifié (J.O. du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au J.O.). Cet arrêté prévoit une étiquette comportant notamment :

- les symboles *Facilement inflammable* et *Toxique* ; l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence.

Actuellement, cet étiquetage n'est pas obligatoire.

8° Réglementation des appareils à pression. Paris, Imprimerie des journaux officiels, brochures n° 1498.

Protection du voisinage

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des journaux officiels, brochures n° 1001 : n° 100, 105, 198, 207 à 209, 298 à 300, 361.

Utilisation en agriculture

1° *Maladies professionnelles* : article 1170 du Code rural et tableau n° 40.

2° *Surveillance médicale spéciale* : arrêté du 11 mai 1982 (J.O. du 13 mai 1982).

Transport

Pour le transport de ce produit, se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport intérieur

- Règlement pour le transport par chemins de fer, par voies de terre et par voies de navigation intérieure des matières dangereuses. Approuvé par arrêté du 15 avril 1945 modifié. Paris, Imprimerie nationale.

- Règlement pour le transport et la manutention dans les ports maritimes des matières dangereuses. Approuvé par arrêté du 27 juin 1951 modifié. Paris, Imprimerie nationale.

- Transport par air des matières dangereuses. Arrêté du 14 janvier 1983.

- Règlement pour le transport par mer des marchandises dangereuses. Paris, Imprimerie nationale. Ce règlement s'inspire très largement du Code OMCI.

2° Transport international par voie ferrée

- Prescriptions de la Convention de Berne (RID édité par le BVDT de la SNCF, Paris).

3° Transport international par route

- Prescriptions des annexes A et B de l'ADR, ONU, Genève.

Mines

1° Décret n° 51-508 du 4 mai 1951 modifié portant règlement général sur l'exploitation des mines de combus-

tibles minéraux solides. Titre VII, Section I, article 145. Titre XI, Section III, article 269.

2° Circulaire HSM 44 du 30 juillet 1951 modifiée. Instruction pour l'application du décret n° 51-508 du 4 mai 1951. Titre VII, Section I, article 145. Titre XI, Section III, article 269.

RECOMMANDATIONS [18, 19]

Les sources et les circonstances de formation de l'oxyde de carbone, extrêmement variables d'une industrie à l'autre, rendent impossible l'application systématique de mesures de prévention technique définies à l'avance. Seuls peuvent être énoncés les principes généraux à respecter dans tous les cas où il existe un risque d'intoxication par oxyde de carbone.

I. Au point de vue technique

• Avertir le personnel du danger d'exposition à l'oxyde de carbone et des risques particuliers que présentent les travaux qu'il doit assurer.

• L'instruire également sur la conduite à tenir en cas d'accident.

• Créer dans les établissements où sont exécutés de façon permanente des travaux particulièrement dangereux des équipes spécialisées de sauvetage et de secourisme équipées de tout le matériel nécessaire.

• Procéder au contrôle périodique de la teneur en oxyde de carbone des lieux de travail.

• Contrôler périodiquement et systématiquement les installations de production et de distillation des gaz contenant de l'oxyde de carbone.

• Prévoir un matériel électrique conforme à la réglementation en vigueur [20].

• Assurer une bonne ventilation locale ou générale des locaux et postes de travail.

• Ne jamais pénétrer dans un réservoir,

une cuve ou tout autre endroit susceptible de contenir de l'oxyde de carbone sans prendre les précautions d'usage [21].

II. Au point de vue médical

• Il est évident que l'on ne doit pas exposer le travailleur à un risque oxycarboné, mais il faut aussi prévoir l'accident et ne pas hésiter à éloigner des postes dangereux les sujets qui risquent de manifester une sensibilité particulière à ce redoutable toxique. D'une façon générale, les tares organiques (alcoolisme, syphilis, athérome...), les atteintes pathologiques antérieures (cardiaques, neuro-psychiques, rénales, sanguines) risquent d'aggraver une intoxication même minime. Nous signalerons aussi la fragilité des enfants et adolescents, des femmes enceintes, des vieillards, les problèmes que posent les diabétiques.

• En cas d'intoxication avec arrêt respiratoire, retirer le sujet de l'atmosphère viciée en évitant d'inhaler soi-même le toxique et en se mettant à l'abri de tout risque d'explosion ; dégager les vêtements gênants ; éviter le refroidissement.

• Commencer d'extrême urgence la respiration artificielle en y associant aussitôt que possible oxygénothérapie ou carbogénothérapie. L'oxygénothérapie hyperbare a apporté un progrès important.

• Le médecin doit intervenir au plus vite pour surveiller la réanimation et administrer, éventuellement, des analeptiques cardiovasculaires.

• La surveillance médicale des sujets exposés à un risque d'intoxication chronique comprendra utilement des vérifications d'oxycarbonémie. Les modalités de prélèvement et l'interprétation des résultats devront tenir compte des habitudes tabagiques.

3 - MESURES DE PREMIER SECOURS.

a) En cas de brûlure grave d'acide ou de base, quels premiers soins doit-on faire ?

R : ôter les vêtements souillés, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau. Avertir le service médical si l'irritation persiste.

b) Ensuite avec quel produit doit-on effectuer le rinçage de la peau ?

- brûlure d'acide :

R : une solution diluée d'un produit faiblement basique (NaHCO_3)

- brûlure basique :

R : une solution diluée d'un acide faible (acide acétique, acide borique).

c) Pour manipuler les produits dangereux, énumérer les précautions à prendre.

R : lire attentivement l'étiquette et respecter les conseils de prudence. En cas de doute consulter une documentation plus détaillée.

Paris 1991

Un camion transportant 15 bonbonnes de 230 litre de chlorure d'hydrogène en solution à 20 % en masse et de masse volumique = $1,098 \text{ kg l}^{-1}$ s'est renversé et l'acide s'est répandu ; on veut neutraliser cet acide en utilisant de l'oxyde de calcium CaO . Quel est le nom courant de l'oxyde de calcium ?

R : chaux vive.

Ecrire l'équation de neutralisation

R : $\text{CaO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Quelle est la masse d'oxyde de calcium que l'on doit avoir sur le lieu de l'accident pour neutraliser complètement l'acide qui s'est répandu ? (on suppose qu'il n'y a pas eu d'infiltration)

R : 50,6 kg.

Quelle masse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aurait-il fallu utiliser à la place de CaO ? Quel est le nom de $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

R : chaux éteinte ; 65 kg. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Pourquoi n'utilise-t-on pas une solution ammoniacale pour neutraliser l'acide chlorhydrique ?

R : pour éviter la formation intense de fumées blanches de NH_4Cl .

Bordeaux 1989

4 - PRÉVENTION - LUTTE CONTRE LA POLLUTION.

4.1. Pollution de l'air.

Dans les gouttes d'eau liquide des nuages, le dioxyde de soufre est sous la forme d'ion HSO_3^- . Cet anion est oxydé par le peroxyde d'hydrogène avec formation de protons et d'ions hydrogènesulfate. Compléter l'équation

R : $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Quelles sont les conséquences de cette réaction sur l'environnement ?

R : troubles respiratoires, pluies acides, corrosion (pierres, acier, zinc, etc.).

Strasbourg 1991

Citer deux gaz susceptibles de provoquer des troubles respiratoires parmi ceux qui sont qualifiés de "polluants"

R : oxydes de soufre et d'azote.

Créteil 1991

4.1.1. Quel est le produit qui ajouté à l'essence est une source importante de pollution ? Donner son nom, sa formule chimique.

R : "plomb tétraéthyle" (tétraéthylplomb) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

Citer deux métaux très polluants et les maladies qu'ils entraînent.

R : Plomb (saturnisme). - Mercure (hydrargyrisme).

Pau - Poitiers 1989 - Créteil 1991

4.1.2. Est-il dangereux d'inhaler des vapeurs de

- a) dichlore
- d) hélium

- b) diazote
- e) trichloroéthylène

- c) benzène

R : dangereux a, c, e.

Grenoble 1991

4.2. Pollution de l'eau.

A-t-on le droit de jeter à l'égout ? (barrer chaque réponse incorrecte)

- a) une solution de chlorure de mercure II
- c) une solution de chlorure de sodium
- e) une solution concentrée de cyanure de sodium
- g) n phénol

- b) du tétrachlorométhane
- d) du toluène
- f) une solution diluée d'acide

R : non : a, b, d, e, g.

Dijon - Grenoble 1991

4.3. Déchets.

4.3.1. L'emploi de matières plastiques exige des précautions car beaucoup sont inflammables et certaines dégagent par pyrolyse des produits toxiques. Ces précautions sont particulièrement nécessaires quand les matières plastiques sont utilisées pour l'ameublement ou la décoration des établissements recevant du public. L'élimination des déchets par incinération nécessite un lavage efficace des gaz de combustion. Citer les gaz toxiques pouvant se dégager lors de la combustion de matières plastiques ?

R : monoxyde de carbone, chlorure d'hydrogène.

Caen 1990

4.3.2. Un tube scellé contenant de l'iridium 192 (substance radioactive utilisée en médecine) a été jeté par mégarde dans un terrain vague. Ce radio-élément a une période de 74,5 jours. Au bout de combien de temps son activité sera-t-elle réduite de 75 % ?

R : 149 jours.

Caen 1990.

3.3. Les thermomètres médicaux usuels contiennent du mercure et on n'a jamais signalé aux utilisateurs un danger. Les piles électriques de petit format contiennent du mercure, il est interdit de les jeter à la poubelle. Pourquoi ?

R : Le mercure ne se dégrade pas au cours de la mise en décharge ou de l'incinération des déchets. Le mercure lui-même et la plupart de ses composés sont très toxiques. Une maladie chronique peut résulter d'une exposition significative ou répétée au mercure ou à ses vapeurs, cette maladie s'appelle l'hydrargyrisme.

Connaissiez-vous d'autres métaux pouvant être toxiques ?

R : le plomb (saturnisme) - le cadmium - l'arsenic - le béryllium.

Montpellier 1990

4.3.4. Dans la centrale surrégénératrice "superphénix" on utilise environ 3 000 tonnes d'un métal alcalin fondu. Lequel ?

R : le sodium.

A quoi sert-il ?

R : à refroidir le circuit primaire.

Pourquoi pose-t-il de sérieux problèmes de sécurité ?

R : il est extrêmement réactif, particulièrement avec l'eau et le dioxygène de l'air ; avec l'eau, il y a un fort dégagement d'hydrogène (extrêmement inflammable, risque d'explosion) et formation d'hydroxyde de sodium (très corrosif) accélérés par une forte élévation de la température.

Bordeaux 1981

Environnement : L'eau, l'air et leurs constituants

On trouvera ici :

A - Protocole : dosage de l'azote dans une eau naturelle
par la méthode de Kjeldahl

B - Manipulation : Dosage de l'azote dans une gélatine alimentaire
par la méthode de Kjeldahl

C - Questions :

- L'eau dans la nature
- L'eau et la vie. Les eaux minérales
- Pollution et épuration des eaux
- L'atmosphère. L'air et ses constituants

A - DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL (PROTOCOLE)

I - DOCUMENTATION

I-1 Références : Lyon 1989, Grenoble 1991

I-2 Index thématique : dosage acidobasique pH-métrique ; oxydoréduction en présence de catalyseur

I-3 Utilisation : c'est une méthode de laboratoire qui a des utilisations industrielles. Classes de techniciens supérieurs

I-4 Prolongements : techniques d'analyse chimique ; participation à la protection de l'environnement naturel et urbain ; propriétés d'espèces chimiques contenant l'élément azote

I-5 Données

Masses atomiques molaires (en g. mol⁻¹) H 1,0 N 14,0 O 16,0 S 32,1 Na 23,0

Zones de virage en pH des indicateurs colorés acidobasiques utilisables : hélianthine 4,2 à 6,2 ; phénolphthaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6.

Classification des eaux usuelles selon la grille de qualité de référence

Classement Propriétés	1 A	1 B	2	3
Conductivité (μS. cm ⁻¹) à 20 °C	≤ 400	400 à 750	750 à 1500	1500 à 3000
Température	≤ 20 °C	20 °C à 22 °C	22 °C à 25 °C	25 °C à 30 °C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 9,5
O ₂ dissous (mg.L ⁻¹)	> 7	5 à 7	3 à 5	milieu aéré à maintenir en permanence
O ₂ dissous en %	> 90	70 à 90	50 à 70	
DBO ₅ (mg. L ⁻¹)	≤ 3	3 à 5	5 à 10	10 à 20
Oxydabilité (mg. L ⁻¹)	≤ 3	3 à 5	5 à 8	
DCO (mg. L ⁻¹)	≤ 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
NH ₄ ⁺ (mg. L ⁻¹)	≤ 0,1	0,1 à 0,5	0,5 à 2	2 à 8
NO ₃ ⁻ (mg. L ⁻¹)			< 44	< 44 à 100
N _{total} (au sens de Kjeldahl)	≤ 1	1 à 2	2 à 3	
Dureté totale, en mg. L ⁻¹ (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	< 100	< 200	< 200 mg. l ⁻¹	< 200

Classement : 1 A (eau d'excellente qualité), 1 B (eau potable), 2 (eau à usage industriel), 3 (eau médiocre) pour le refroidissement, l'irrigation, la navigation

II - BUT DE LA MANIPULATION

Il s'agit de mesurer par une méthode quantitative suffisamment précise et sûre la teneur d'une eau quelconque en élément azote présent sous forme réduite (ions ammonium, protéines, acides aminés, polypeptides, urée, toutes substances organiques d'origine essentiellement animale et humaine).

1 - Citer d'autres espèces chimiques que celles qui viennent d'être citées dans lesquelles l'élément azote est présent dans les eaux usuelles.

R. : Le diazote dissous, les ions nitrites NO_2^- , et nitrates NO_3^- .

2 - Le réactif de Nessler (tétra-iodomercurate dipotassique, HgI_4K_2) permet d'analyser quantitativement certaines espèces chimiques. Lesquelles ?

R. : Le réactif de Nessler donne une coloration jaune ou brune (concentrations croissantes) en présence de nitrites et de nitrates.

3 - Comment peut-on transformer les matières organiques contenant l'élément azote réduit en ion ammonium dosable ?

R. : Le mélange K_2SO_4 (99,5 g) + Se (sélénium, 0,5 g) catalyse l'action de l'acide sulfurique concentré sur les amines et amides. Tous ces composés organiques sont "minéralisés" en ions ammonium.

4 - Quelle réaction chimique permet l'extraction des ions ammonium contenus dans une solution aqueuse, sous forme de gaz ammoniac ? Ecrire l'équation chimique correspondante.

R. : La soude concentrée déplace l'ammoniac des ions ammonium, sous forme d'un dégagement gazeux. La réaction est quantitative. L'équation bilan s'écrit :

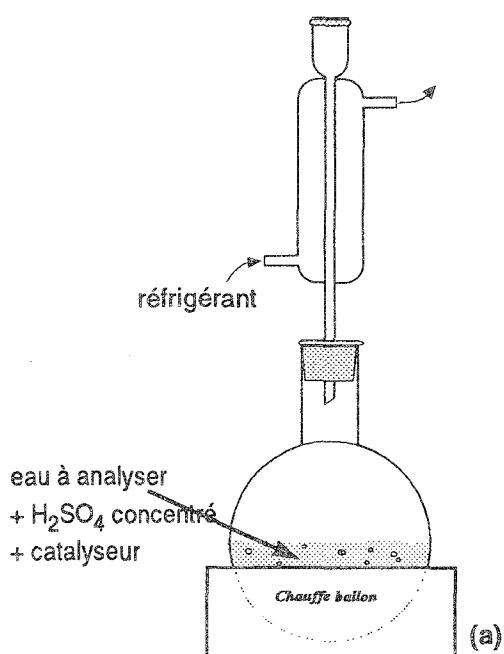


III - MODE OPÉRATOIRE

Matériel nécessaire : chauffe-ballon à chauffe réglable pour ballon de 500 mL, éprouvettes graduées de 10 cm³, burette de 25 cm³ ou 50 cm³.

III-1 - Minéralisation

Elle s'opère par action de l'acide sulfurique concentré, en présence de catalyseur. Les matières organiques passent à l'état d'ions ammonium. Le catalyseur au sélénium peut être remplacé par l'adjonction à la solution acidifiée (acide sulfurique concentré) d'une goutte de mercure, ce qui produit du sulfate mercurique.



Prélever 100 cm³ d'eau à analyser, y ajouter avec précaution 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et 1 g de catalyseur. Ce mélange est placé dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant vertical. Porter à l'ébullition douce, dans un chauffe-ballon réglable, pendant deux heures. A ébullition modérée, le volume de la solution ne doit pas sensiblement diminuer pendant cette opération, si le montage du réfrigérant est convenablement effectué.

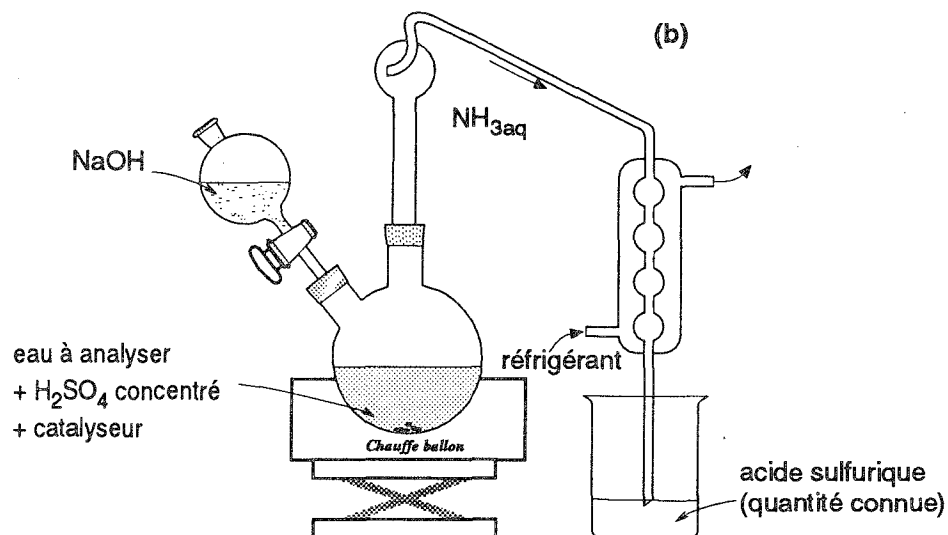
Remarques :

1. Pour obtenir de bons résultats en manipulation, il faut s'assurer que l'échantillon contient environ entre 0,2 mg et 20 mg d'azote, l'eau stagnante d'une mare convient bien à ce type d'analyse "didactique". A l'inverse, l'eau potable délivrée au robinet du laboratoire ou de la maison, sauf cas anormaux, donnera des résultats négatifs, justement parce qu'il s'agit d'eau potable. Il est conseillé de procéder à un essai préliminaire. On peut également, de manière très artificielle, ajouter à une eau ordinaire une petite quantité d'une amine ou d'une amide.

2 - Le prélèvement de 100 cm^3 d'eau à analyser sera réalisé à l'aide de l'éprouvette à pied graduée. Prendre des précautions pour la prise d'acide sulfurique concentré (10 cm^3 à l'éprouvette graduée) : il y a échauffement lors du transvasement dans l'eau à analyser. Peser le catalyseur solide, sans précision particulière. En cas de difficulté à mettre en place un réfrigérant à reflux, envisager de placer un flacon de garde, en sortie de colonne verticale, pour récupérer le condensat par barbotage dans de l'eau distillée.

III - 2 Extraction de l'ammoniac

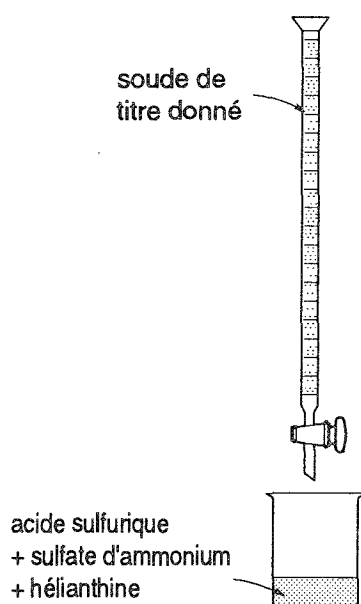
Provoquer le dégagement d'ammoniac, par déplacement à partir des ions ammonium, par addition de soude très concentrée. Il y a d'abord neutralisation de l'acide sulfurique résiduel. Recueillir le gaz ammoniac dans 10 cm^3 d'acide sulfurique H_2SO_4 à $5.10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$. Pour dégager tout l'ammoniac, dans cette opération, maintenir une ébullition tranquille jusqu'à distillation d'environ les deux tiers de la solution initiale.



III - 3 Dosage en retour de l'acide sulfurique

Il s'agit, cette fois, d'un dosage acidobasique classique.

Placer la solution d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium obtenue dans le bécher, ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (bleu de bromothymol ou hélianthine, par exemple) ; la soude titrée se trouve dans la burette. Choisir une solution de soude à $7.10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.



B - DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL D'UNE GÉLATINE COMMERCIALE PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL (MANIPULATION)

La manipulation proposée ici est un prolongement du protocole précédent. Il est extrait d'un mode opératoire de classes de BTn et BTS.

La substance protéique utilisée est la gélatine alimentaire que l'on se procure dans le commerce.

I - MINÉRALISATION

a) Dans un matras sec de 30 cm³, introduire :

- une masse m (pesée exacte) voisine de 100 mg
- environ 0,5 g de sulfate de potassium
- une pointe de spatule du mélange catalyseur (Se + CuSO₄)
- 2 cm³ d'acide sulfurique concentré

b) Ajouter deux ou trois petites billes de verre, minéraliser sous la hotte, en chauffant énergiquement. Il est recommandé pour ce faire d'employer une rampe de minéralisation. Noter que la solution noircit, puis redevient claire en fin d'opération.

II - DISTILLATION ET DOSAGE DE L'AMMONIAC.

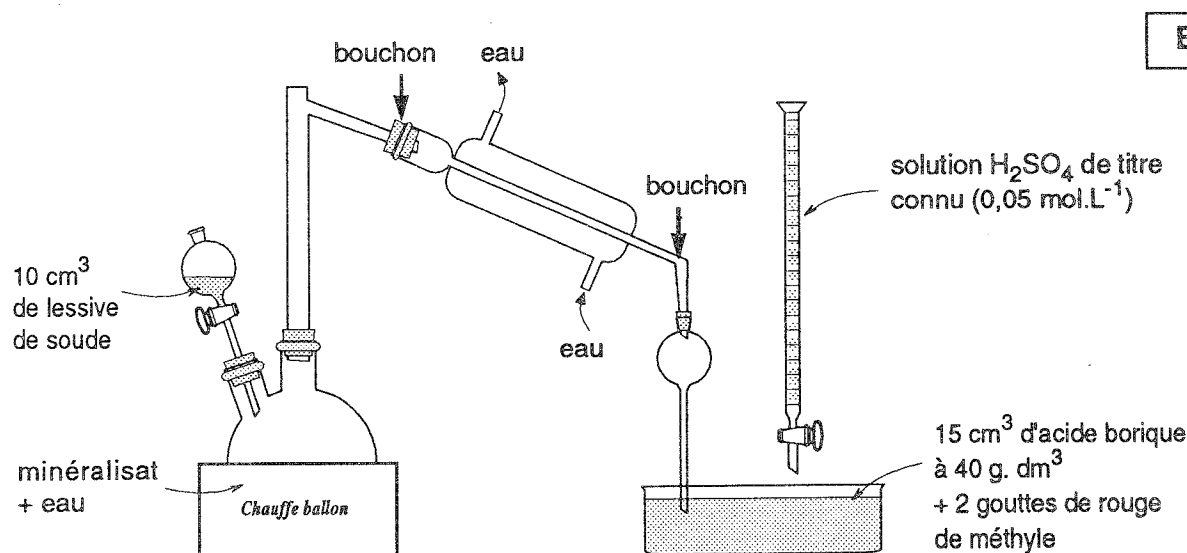
• Laisser refroidir, puis reprendre par de l'eau distillée. Placer le minéralisat et les eaux de lavage dans le ballon à distiller.

• Ajouter des billes de verre, compléter avec de l'eau jusqu'à obtenir un volume d'environ 150 à 200 cm³. Alcaliniser par 10 cm³ de solution concentrée d'hydroxyde de sodium (densité approximativement 1,33), en vérifiant l'alcalinisation.

• Distiller dans environ 15 cm³ d'une solution d'acide borique à 40 g/L. Doser par la solution d'acide sulfurique de concentration molaire donnée (environ 0,05 mol/L), en présence de rouge de méthyle (essai E).

• Préparer un témoin (T) servant de témoin de couleur pour l'équivalence, avec 15 cm³ d'acide borique à 40 g/L, deux gouttes de rouge de méthyle, une goutte d'acide sulfurique à 0,05 mol/L, et amener à un volume égal à celui de l'essai E en ajoutant de l'eau.

• Schéma du montage.



Verser cette solution de manière à avoir la même couleur dans (T) et dans (E). Arrêter l'opération lorsqu'il n'y a plus de modification apparente : soit V le volume versé.

III - RÉSULTATS

Calculer le titre massique en azote total de la substance protéique. Sachant qu'un gramme de protéine pure contient 0,16 g d'azote, calculer la pureté de la substance protéique. On supposera que la totalité de l'azote dosé est d'origine protéique.

R. : titre massique en azote total de la gélatine :

$$\% N = 2 \times 14 \times 0,1 \times C_{H_2SO_4} \times \frac{V}{n}$$

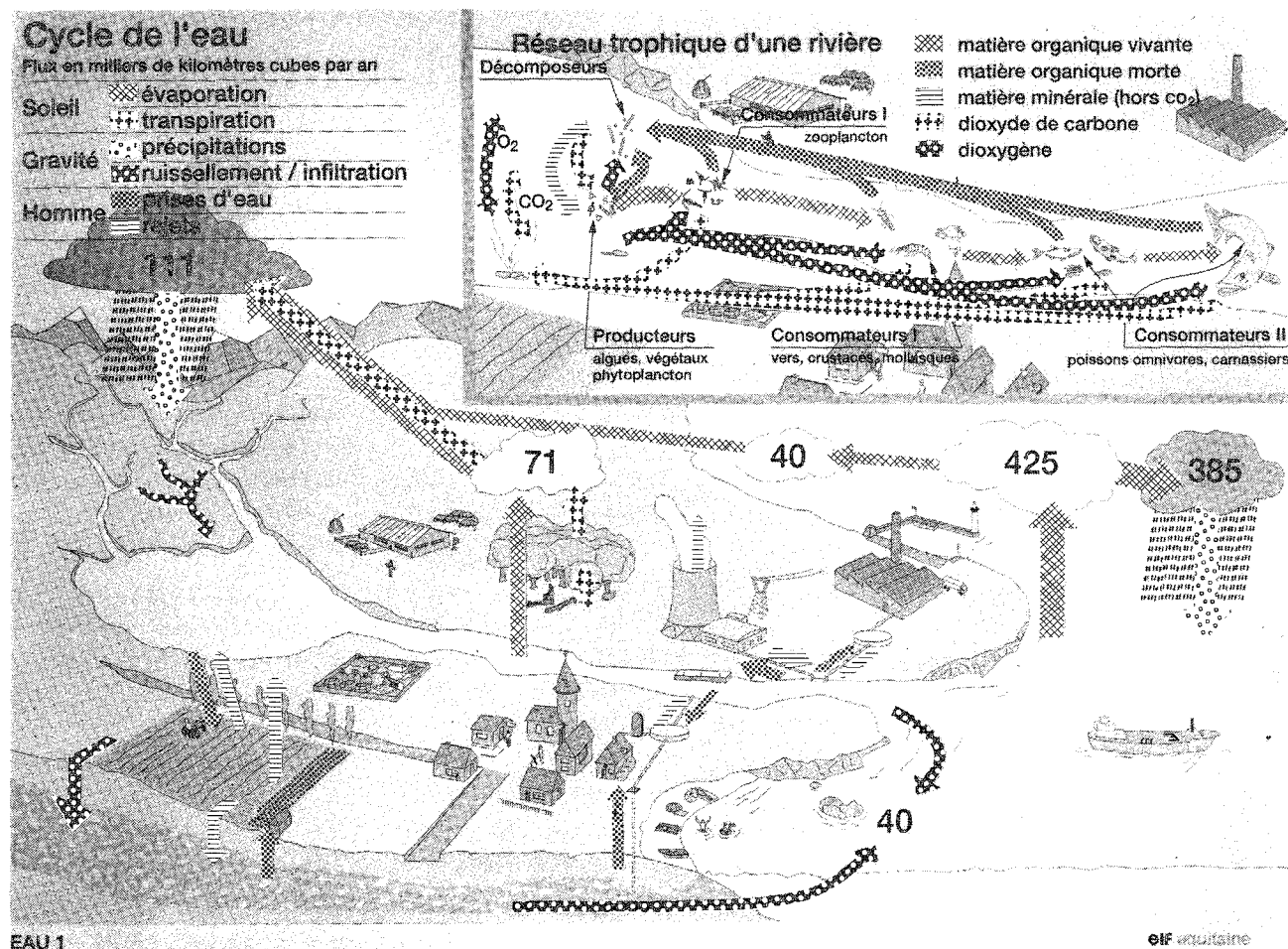
On obtient 14,9 ; 15,2 ; 15,9 % avec des puretés respectives de 93 , 95, 96 %.

C - QUESTIONS

I - L'EAU DANS LA NATURE

La réserve d'eau de notre planète est évaluée par les géologues à $1,3 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. Les océans constituent 97,2 % de cette réserve, les calottes glaciaires et glaciers 2,15 % ; 0,625 % de l'eau serait dans le sous-sol, 0,001 % dans l'atmosphère et 0,0091 % en eau douce dans les fleuves, rivières et cours d'eau, lacs et étangs.

Le cycle de l'eau dans la nature peut se schématiser ainsi :



Chaque année, environ 400 000 km³ d'eau s'évaporent dans l'atmosphère ; la plus grande partie, soit les trois-quarts, retombe dans les océans : cette véritable distillation constitue la seule source d'eau douce. Les eaux de ruissellement, tout au long de leur parcours terrestre, dissolvent gaz atmosphériques et composés solubles ioniques. Il est donc nécessaire, d'un point de vue scientifique, de distinguer l'eau chimiquement pure qui n'existe pas à l'état naturel, de l'eau douce naturelle des lacs ou des rivières, par exemple et en outre l'eau de source potable, propre à la consommation. Les eaux d'origine tellurique ont des caractéristiques particulières qui diffèrent selon leurs origines, les sources thermales étant le plus souvent en relation étroite avec le volcanisme.

Une eau potable répond à cinq caractéristiques principales ; elle doit être :

- exempte de germes pathogènes
- limpide
- sans saveurs désagréables ni odeurs, sans être pour autant insipide (par l'absence totale de CO₂ par exemple)
- incolore, avec une teinte légèrement bleutée sous une épaisseur notable (plusieurs mètres)
- non agressive vis-à-vis des canalisations métalliques ou conduites en béton.

Remarque : afin de protéger les canalisations (eaux industrielles), on ajuste le pH des eaux transportées afin que la fine couche de carbonate de calcium CaCO₃ qui se forme et qui a un rôle protecteur, ne s'épaississe pas à l'excès au risque d'obstruer par entartrage l'écoulement de l'eau.

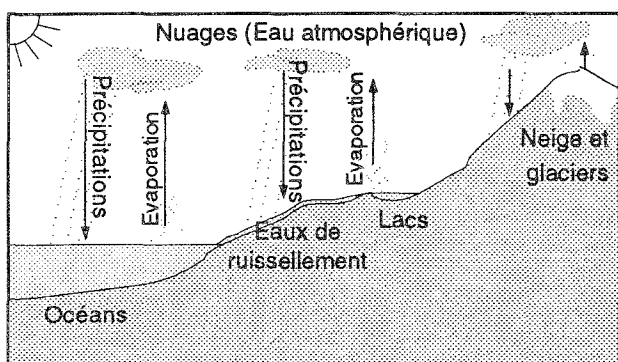
L'eau de pluie, bien que résultant d'une distillation naturelle, contient des gaz dissous : CO₂ est le plus soluble, puis O₂ et N₂. On y trouve également des traces non négligeables d'ions nitrite, ammonium et des oxydes d'azote, du dioxyde et du trioxyde de soufre d'origine humaine (rejets industriels et domestiques).

L'eau des rivières et des nappes phréatiques contient divers cations, alcalins et alcalino-terreux, divers anions, chlorure, carbonate et sulfate. Les carbonates (de calcium, de magnésium) presque insolubles dans l'eau pure, se dissolvent sensiblement dans les eaux chargées de dioxyde de carbone par suite de la formation d'hydrogénocarbonates solubles :



On a affaire à une eau qualifiée de "dure". Des réactions similaires ont lieu avec le phosphate de calcium, la dureté ne dépassant pas 50. Les eaux minérales constituent autant de cas particuliers, de par leur composition rappelée sur les étiquettes des bouteilles commercialisées.

L'eau de mer océanique contient en moyenne 3,6 % de sels dissous dont les deux tiers sont du chlorure de sodium. Sa composition est considérée comme constante en tous lieux et à travers les ères géologiques. Aux quelques dizaines d'éléments présents à l'état de traces, aux substances organiques dissoutes ou colloïdales, il convient d'ajouter la présence dans un kilogramme d'eau de mer des quantités suivantes des principaux ions : chlorure (18,98 g), sulfate (2,65 g), hydrogénocarbonate (0,134 g) bromure (64,6 mg), fluorure (1,3 mg), sodium (10,56 g), magnésium (1,27 g), calcium (0,400 g), potassium (0,380 g), strontium (13,3 mg), pour un pH constant voisin de 8,2 et une quantité d'acide borique non dissocié de 26 mg.



Quant à la planète elle-même, elle possède une quantité d'eau bien plus importante que celle présente dans les océans. En effet les roches de la croûte terrestre renferment près de 2 % en masse d'eau de constitution, ce qui équivaut à près de 20 fois la masse des océans. Cette eau engagée dans des combinaisons chimiques stables ne réintègre le cycle qu'après avoir été libérée par les éruptions volcaniques donnant lieu à ce que les géologues appellent de l'eau juvénile.

Pour terminer ces généralités relatives à l'eau en tant que constituant de la Terre, rappelons qu'elle

est le seul composé présent simultanément sous ses trois états physiques (solide, liquide, gaz) dans notre milieu naturel.

QUESTIONS

1 - Quelle superficie du globe terrestre est recouverte par les océans ?

Bordeaux 1989

R. : environ les trois-quarts de la superficie totale

2 - Quelle est la proportion d'eau douce par rapport aux réserves totales de notre planète ?

Bordeaux 1989

R. : environ 3 %

3 - Où se situent les plus grandes réserves d'eau douce ?

Bordeaux 1989

R. : Les banquises situées aux pôles, notamment celle de l'Antarctique, constituent les principales réserves d'eau douce.

4 - Citez les principales conditions nécessaires au développement de la vie aquatique

Bordeaux 1989

R. : L'absence de pollution bactérienne et une dissolution suffisante de dioxygène sont les deux principales conditions pour que se développe et se maintienne la vie aquatique. La quantité de dioxygène dissoute dans l'eau est proportionnelle à la pression partielle p_{O_2} dans l'atmosphère.

Elle décroît avec la température comme le montre ce tableau des teneurs dans l'eau en dioxygène,

0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
14,5	11,1	8,9	7,2

exprimées en mg/L pour $P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5$ Pa.

Comme les eaux naturelles sont rarement en équilibre physico-chimique, cette valeur de saturation présente des écarts qui sont qualifiés de "déficit en oxygène". En ce qui concerne la vie des animaux aquatiques, il faut noter que la teneur en dioxygène baisse quand la température augmente, alors que les besoins vitaux de ces animaux augmentent.

5 - Pourquoi les saumons, poissons fragiles, préfèrent-ils l'eau vive et froide des torrents ?

Bordeaux 1989

R. : L'eau vive est oxygénée à son maximum du fait des remous, la teneur en dioxygène est plus grande à basse température, l'agitation empêche la pollution ou la prolifération bactérienne.

6) Les polluants à l'origine de l'acidification des pluies sont essentiellement le dioxyde de soufre SO_2 et le dioxyde d'azote NO_2 . D'où proviennent ces deux composés ?

Rennes 1989

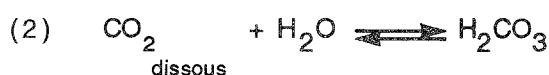
R. : SO_2 provient des dégagements de combustions industrielles et domestiques, car des traces de produits soufrés subsistent dans les hydrocarbures et surtout dans les charbons utilisés comme combustibles.

NO_2 provient soit de certains rejets industriels et moteurs d'automobiles, soit de l'oxydation du monoxyde d'azote formé dans la haute atmosphère sous l'effet du rayonnement solaire.

7 - En l'absence de pollution, l'acidité des nuages est celle d'une solution aqueuse en équilibre avec les gaz atmosphériques, et en particulier le dioxyde de carbone CO_2 . Ce dernier se dissout partiellement dans le brouillard (ou dispersion colloïdale) eau/air qui constitue tout nuage. On ne considérera, pour les calculs, que les équilibres chimiques suivants :



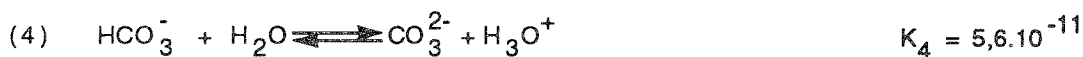
$$K_1 = \frac{[CO_2]_{\text{dissous}}}{P_{CO_2}} = 2,3 \cdot 10^{-7}$$



$$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-3}$$



$$K_3 = 1,32 \cdot 10^{-3}$$



avec p_{CO_2} = pression partielle de dioxyde de carbone dans l'air (en pascals)

et $[\text{CO}_2]_{\text{dissous}}$ = concentration en dioxyde de carbone dissous dans l'eau du nuage (en mol.dm^{-3})

La pression atmosphérique est égale à 10^5 Pa. L'air contient 0,03 % de CO_2 (pourcentage volumique) et tous les gaz sont considérés comme parfaits.

Estimer le pH de l'eau du nuage dans ces conditions.

Rennes 1989

R. : $\text{pH} \approx 5,7$. Pour obtenir ce résultat, il est légitime d'effectuer certaines approximations, compte tenu des données numériques fournies.

De K_1 , on écrit $\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2 \text{ dissous}}$

$[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ car K_e et $K_4 \ll K_3$, tous les ions hydronium proviennent de l'équilibre (3).

Il s'ensuit que $K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ avec $[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_2 \cdot [\text{CO}_2]_{\text{dissous}} = K_2 \cdot K_1 \cdot p_{\text{CO}_2}$, avec $p_{\text{CO}_2} = 1,013 \cdot 10^5 \times 3 \cdot 10^{-4}$

car le pourcentage de CO_2 (0,03 %), en volume, est égal au pourcentage exprimé pour les pressions gazeuses,

Numériquement, il vient : $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{tot}}} = \% \text{ en volume} = 3 \cdot 10^{-4}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot p_{\text{CO}_2} = 1,32 \cdot 10^{-4} \times 3,4 \cdot 10^{-2} \times 2,3 \cdot 10^{-7} \times 3 \cdot 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^5$$

$$= 3,6 \cdot 10^{-12}$$

d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,9 \cdot 10^{-6}$ et $\text{pH} = 5,7$

8 - Quels sont les effluents gazeux à l'origine de l'acidification des pluies ?

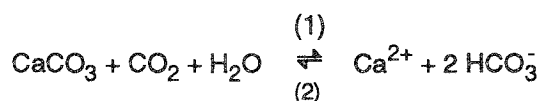
Paris 1989, Rouen 1990

R. : SO_2 , CO_2 , NO

9. Lorsque les eaux de pluie traversent des terrains calcaires, il se forme à la longue des cavités dans le sous-sol calcaire. Quels phénomènes physico-chimiques expliquent cette formation de cavités ?

Lille 1990

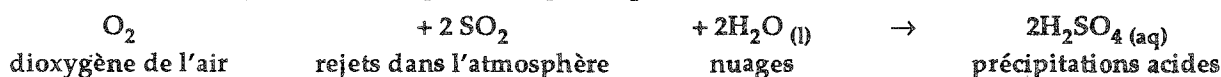
R. : Les eaux de pluie sont naturellement acides ($\text{pH} = 5,7$) par suite de la dissolution de dioxyde de carbone atmosphérique. Le calcaire essentiellement formé de carbonate de calcium se dissout lentement suivant :



L'hydrogénocarbonate de calcium étant soluble, les cavités se forment donc du fait de la circulation des eaux courantes dans les fissures des terrains calcaires.

L'eau suintant des roches, où elle se trouve sous pression plus ou moins élevée, est donc chargée de dioxyde de carbone ($[\text{CO}_2]_{\text{diss.}}$ est proportionnel à p_{CO_2} donc à p). En se retrouvant sous la pression atmosphérique, cette eau dégage du dioxyde de carbone, ce qui entraîne le dépôt de carbonate de calcium par déplacement de l'équilibre dans le sens 2 : il y a formation de stalactites et stalagmites. Les variations de température peuvent également intervenir de façon secondaire.

10 - On peut estimer que la réaction à l'origine du caractère polluant des pluies acides apparu depuis l'industrialisation, est globalement représentée par l'équation suivante :



Si on considère qu'un ensemble d'usines rejette une tonne de dioxyde de soufre par jour, quelle masse d'acide sulfurique pourra retomber sous forme de pluies acides durant une année ?

Nice-Toulon 1989

R. : Les masses molaires de SO_2 et H_2SO_4 sont respectivement de 64 g.mol^{-1} et 98 g.mol^{-1} . Une tonne de dioxyde de soufre entraîne la formation de 1 531 kg d'acide sulfurique. En admettant que ce complexe industriel fonctionne en permanence, soit 365 jours par an, il entraînera la formation dans l'atmosphère de 558,9 tonnes d'acide sulfurique. Cet exemple montre bien la nécessité de limiter au maximum les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère, ce qui est obtenu grâce à une réglementation très sévère.

11 - On a prélevé un litre d'eau dans un bassin de stockage d'une usine. On fournit à cet échantillon 0,07 g de dioxygène en le diluant dans un grand volume d'eau pure, saturé en ce gaz. Après cinq jours d'incubation à 20°C , à l'abri de l'air et de la lumière, cette quantité passe à la valeur de 0,002 g de dioxygène dissous. Rappelez la définition de la demande biochimique en oxygène "DBO₅" ; calculer la DBO₅ de cet échantillon. Sachant que l'on tolère le recyclage des eaux usées à condition que leur DBO₅ soit inférieure à 40 ppm, peut-on utiliser les eaux de ce bassin après traitement ? Nice-Toulon 1989

R. : Du fait de la présence de composés réducteurs, notamment d'origines organique et bactérienne, dans l'eau, une réaction d'oxydation biochimique s'effectue lentement (il convient de remarquer qu'il ne serait pas possible d'obtenir directement 0,07 g/L de dioxygène, puisque la solubilité à 20°C est d'environ 8 mg/L. La norme a fixé à cinq jours d'intervalle les deux mesures des concentrations en dioxygène qui permettent de caractériser une eau quant à sa composition "biochimique" : la différence entre les deux mesures est la DBO₅. Pour le litre d'eau en cause, on trouve $0,070 - 0,002 = 0,068 \text{ g/L}$ soit 68 ppm. Cette eau ne répond pas à la condition imposée d'avoir une DBO₅ comprise entre 15 et 40 ppm. Cette dernière valeur de 40 ppm est la valeur maximale définie par la norme pour la quantité de matières en suspension rejetées dans le milieu naturel, ou dans un réseau d'assainissement, sans passage par une station d'épuration.

II - L'EAU ET LA VIE. LES EAUX MINÉRALES.

1 - Quel est le besoin journalier d'un individu en eau ?

Toulouse 1990

R. : 3 litres d'eau par jour sont nécessaires à un adulte ? Ils sont apportés par les boissons et les aliments.

2 - Quelle est la proportion d'eau d'un organisme humain ? Change-t-elle si l'individu est maigre ou obèse ?

Toulouse 1990

R. : La proportion d'eau constituant le corps humain est pratiquement constante, égale à 70 % de la masse corporelle.

3 - Quels sont les principaux liquides d'un organisme humain qui renferment le plus d'eau ?

Toulouse 1990

R. : Le sang, la lymphe, les larmes, la salive, les sucs digestifs, le liquide céphalorachidien sont autant de composants liquides du corps humain, leur composition est remarquablement constante. On les appelait autrefois "les humeurs".

4 - Les eaux que nous buvons contiennent chacune un soluté qui les caractérise. Appariez chaque soluté (s) à "l'eau" correspondante : eau sucrée (A), eau de vie (B), eau de Seltz (C), eau minérale (D) ; et pour les solutés (s) : éthanol (ou alcool "bon goût"), (a), dioxyde de carbone (b), mélange d'anions et de cations (c), saccharose (d).

Toulouse 1991.

R. : A-d, B-a, C-b, D-c

5 - Appariez, comme dans la question précédente, la caractéristique usuelle (u) à chacune de ces eaux "qu'il ne faut pas boire" : eau précieuse (E), eau de Javel (F), eau régale (G), eau oxygénée (H) et pour (u) : désinfectante (e), solvant de l'or (f), désincrustant cutané (g), antiseptique (h).

Toulouse 1991

R. : E-g, F-e, G-f, H-h

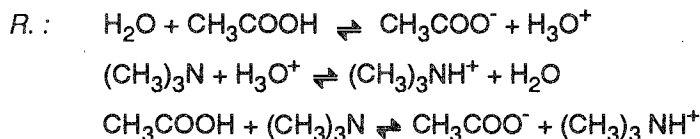
6 - Ecrire les formules chimiques des espèces suivantes, toxiques ou indésirables dans l'eau de consommation : ions nitrate, nitrite, ammonium, phosphate, cyanate ; le phénol, le chlorure de vinyle.

Caen 1989

R. : NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , OCN^- ,  OH, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$

7 - "Comme un poisson... dans l'eau". La plupart des poissons contiennent des amines volatiles, entres autres, la triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ dont l'odeur est désagréable. Cette odeur peut altérer le goût du poisson. Pour l'éliminer, on ajoute du vinaigre à l'eau de court-bouillon, lors de la cuisson ; les sels de triméthyl ammonium sont très solubles dans l'eau. Sachant que le vinaigre est essentiellement de l'acide éthanoïque CH_3COOH de $\text{pK}_a = 4,8$ et que le couple $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{N}$ a pour $\text{pK}_a = 9,9$, écrire l'équation de la réaction possible entre l'acide éthanoïque et la triméthylamine. En déduire le rôle du vinaigre ajouté.

Créteil 1991



La triméthylamine, responsable de l'odeur désagréable passe en solution sous forme d'ion triméthylammonium au lieu de s'échapper dans l'atmosphère, au cours de l'ébullition.

8 - Rappeler la définition de la dureté d'une eau et du degré hydrotimétrique ; classer les trois eaux minérales suivantes par dureté croissante : Evian (9,8), Vittel (24), Volvic (3) en précisant l'intérêt d'une eau peu dure dans les usages domestiques courants.

Amiens 1989

R.: La dureté totale d'une eau est donnée par la concentration en ions alcalino-terreux (essentiellement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}). Cette concentration, notée N, est exprimée en millimoles. L^{-1} .

Le degré hydrotimétrique français $^{\circ}\text{TH}$ de cette eau est alors donné par : $^{\circ}\text{TH} = 10 \text{ N}$. (1°TH correspond à 10^{-4} mol/L d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+}).

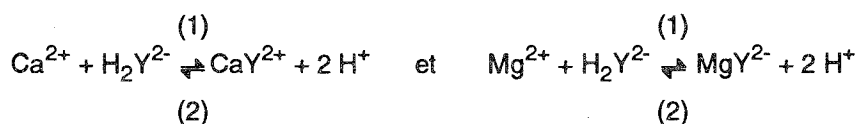
Les eaux courantes ont des degré hydrotimétriques échelonnés entre 0 et 50. Quand une eau a un degré hydrotimétrique élevé > 30 , on dit qu'elle est "dure". L'inconvénient d'une eau dure est qu'elle produit, lors d'usages domestiques répétés (ustensiles de cuisine, canalisations), des dépôts calcaires. Par ailleurs, le savon n'y mousse pas.

Les trois eaux minérales (Evian, Vittel Volvic) sont peu dures, du fait de leurs origines géologiques, la moins dure étant l'eau de Volvic.

9 - Quel est le réactif employé pour mesurer la dureté d'une eau ?

Rouen 1991

R.: Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont dosés par une solution du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) symbolisé par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ selon les équilibres suivants (dans ce dosage, les réactions (1) sont quasi totales :

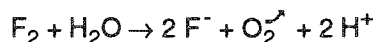


10 - Dans certains pays, on a "fluoré" l'eau potable afin de diminuer les caries dentaires parmi la population, la présence de fluor renforçant, estime-t-on, l'émail des dents. En tenant compte des données suivantes :

$$E_{\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-}^{\circ} = 2,87 \text{ V} \quad E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$$

Préciser s'il est possible de fluorer l'eau en y ajoutant directement du difluor, écrire l'équation bilan de la réaction qui intervient lorsque du difluor est introduit dans l'eau.

R.: Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction montrent que le difluor décompose l'eau et la rend acide :



On introduit du fluorure de sodium essentiellement. Un autre agent de fluoration des eaux de consommation est le monofluorophosphate de sodium, de formule PO_3FNa_2 . Leur mélange est également employé.

11 - Pour la ville de New-York (8,2 millions d'habitants), la consommation annuelle d'eau de boisson par personne est de $6 \cdot 10^3$ litres. Quelle masse de fluorure de sodium NaF à 45 % en masse de fluor, faut-il ajouter pour donner à cette eau de consommation, une concentration en fluor égale à 1 ppm ? Rouen 1991

R.: Chaque habitant consomme annuellement $6,10/0,45 = 13,56 \text{ g}$ de fluorure de sodium qui nécessite 111 tonnes pour toute la population new-yorkaise, annuellement.

12 - Sous quelle forme se trouve essentiellement présent l'élément azote dans l'eau potable ? Quelle est la teneur à ne pas dépasser ? Strasbourg 1991

R. : Les ions nitrates constituent la plus grande partie de l'azote présent dans l'eau, avec le diazote N_2 atmosphérique dissous. Les teneurs à ne pas dépasser, fixées réglementairement par le code de la santé publique (article L19, décret 89-3 du 3 janvier 1989) sont de 50 mg/L pour les nitrates, 0,10 mg/L pour les nitrites et 0,50 mg/L pour les ions ammonium. Le diazote se trouve dissous à 20 °C, à 15 mg/L, mais il n'a pas d'effet nocif sur l'organisme, par voie digestive.

13 - Rappeler la définition de la D.C.O. En quoi sa détermination est-elle importante ? Strasbourg 1991

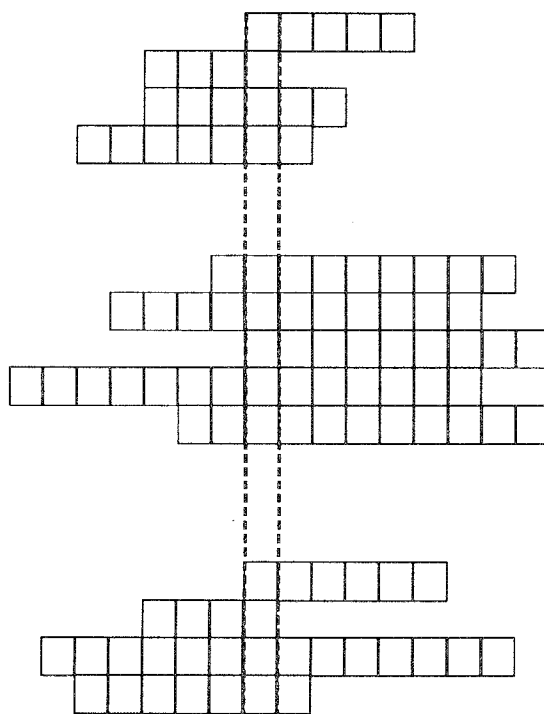
R. : La demande chimique en oxygène (D.C.O.) est la concentration massique, exprimée en mg/L, en dioxygène équivalente à la quantité d'oxydant (dichromate de potassium) consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'un échantillon d'eau est traité avec cet oxydant dans des conditions définies (premier recueil, p. 50 et suivantes). Sa mesure permet de connaître la qualité d'une eau vis-à-vis des agents réducteurs qui y sont présents. Les normes fixent des valeurs à ne pas dépasser selon les usages domestiques ou industriels envisagés.

14 - Mots croisés chimiques : E comme EAU.

Caen 1991

Réponse :

1. Cette eau contient l'ion hypochlorite
2. Qualifie une eau qui contient des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}
3. Mélange de HNO_3 et de HCl qui peut dissoudre l'or
4. Rôle joué par l'eau pour de nombreux composés
5. Qualifie les propriétés acides et basiques de l'eau
- 6.. Addition d'eau
7. Rôle joué par l'eau dans la réaction $F_2 + H_2O \rightleftharpoons 2F^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$
8. Peut qualifier la réaction $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
9. Méthode permettant, à partir de l'eau, d'obtenir H_2 à la cathode
10. Dans cette eau le deutérium remplace l'hydrogène
11. Rôle joué par l'eau dans la réaction $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$
12. Phénomène provoqué dans les eaux calmes riches en sels nutritifs (NO_3^- , PO_4^{3-})
13. Rôle joué par l'eau dans la réaction $Na + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2$



Le dernier prix NOBEL
français de Chimie

- 1 JAVEL
- 2 DURE
- 3 REGALE
- 4 SOLVANT
- 5 AMPHOLYTE
- 6 HYDRATATION
- 7 REDUCTEUR
- 8 NEUTRALISATION
- 9 ELECTROLYSE
- 10 LOURDE
- 11 BASE
- 12 EUTROPHISATION
- 13 OXYDANT

III - POLLUTION ET ÉPURATION DES EAUX

Se reporter aux normes AFNOR NF 90-103 de décembre 1975 et NF 90-101, octobre 1988 (cf. premier recueil) pour les définitions, qui sont par ailleurs rappelées dans les parties I et II précédentes.

La D.C.O. est la concentration, exprimée en milligrammes par litre, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension, lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant, dans des conditions définies (norme AFNOR NF 90-101, octobre 1988).

1 - Pour une eau usée, la D.C.O. égale la D.B.O. ; que peut-on en conclure ? Concours national 1989

R. : L'intégralité de la pollution est d'origine biodégradable

2 - Pour une eau usée donnée, la D.C.O. est supérieure à la D.B.O. ; que peut-on en conclure ? Concours national 1989

R. : Une partie de la pollution est d'origine chimique, ou non biodégradable.

3 - La pollution d'un cours d'eau prend souvent un aspect plus dramatique en été qu'en hiver, même à débit constant ; expliquer pourquoi.

Concours national 1989

R. : La solubilité du dioxygène diminue quand la température s'élève donc la dépollution naturelle est moins active, la demande d'oxygène provenant de la pollution porte donc davantage préjudice à la faune et à la flore aquatiques.

4 - Une eau insipide est-elle potable ?

Concours national 1989

R - Non, car elle ne contient pas de sels minéraux. Or, ces sels contribuent à lui donner une saveur et à la rendre non agressive vis-à-vis des conduites et canalisations ; ces deux qualités font partie des critères de potabilité d'une eau.

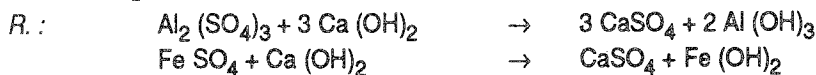
5 - Les agglomérations engendrent une eau polluée, transportée par le réseau d'égout. Il convient de traiter cette eau polluée avant son rejet dans le milieu naturel : c'est ce rôle que remplissent les stations d'épuration des eaux. Après avoir mesuré la pollution devant être prise en charge par la station d'épuration, ce qui détermine la "charge polluante" puis le dimensionnement à donner à la station, deux étapes essentielles sont mises en œuvre.

Le traitement primaire vise à débarrasser l'eau de ses matières en suspension, d'abord par décantation, puis par ajout de produits chimiques, ce qui provoque la formation d'un "floc" qui sera lui aussi extrait par décantation. Le floc est le rassemblement des particules colloïdales et en suspension.

Le traitement secondaire consiste à oxyder par brassage d'air et par bactéries, les polluants générant la D.B.O. de l'eau. Ceci conduit à "concentrer" la pollution sous forme d'une boue qui après divers traitements (épaississement, stabilisation) peut être soit incinérée, soit utilisée comme engrais. L'eau est alors débarrassée de la majeure partie de ses substances polluantes, elle est rejetée dans le milieu naturel sans inconvénient.

On utilise, pour constituer le "floc", la réaction soit du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, soit du sulfate ferreux $FeSO_4$ sur de la chaux $Ca(OH)_2$.

Ecrire les équations de ces réactions.



IV - L'ATMOSPHERE. L'AIR ET SES CONSTITUANTS

Voici la composition en volumes de l'atmosphère terrestre actuelle, hors vapeur d'eau. Les concentrations de cette dernière sont éminemment variables, tout en restant comprises entre quelques ppm et 1 % :

N_2 78,084 %	Gaz rares :	Ne 18 ppm	CH_4 2 ppm
O_2 20,948 %	He 5 ppm	H_2 0,5 ppm	
Ar 0,934 %	Kr 1 ppm	N_2O 0,3 ppm	
CO_2 340 ppm	Xe 0,08 ppm	CO 0,05 à 0,2 ppm	
	O_3 0,02 à 10 ppm		
Traces :	NH_3 4 ppb	NO_2 1 ppb	SO_2 1 ppb
			H_2S 0,05 ppb

La troposphère limitée supérieurement par tropopause (17 km d'altitude à l'équateur, 8 km aux pôles) présente une décroissance thermique d'environ 6,5 °C par kilomètre vertical. La stratosphère la surmonte jusqu'à environ 50 km d'altitude, la température remontant lentement jusqu'à atteindre 0 °C : le dégagement de chaleur y provient essentiellement de l'absorption du rayonnement ultra-violet d'origine solaire par l'ozone stratosphérique. Au-delà de cette altitude se succèdent la mésosphère (jusqu'à environ 85 km d'altitude) puis la thermosphère à l'intérieur de laquelle l'absorption du rayonnement ultra-violet d'origine solaire permet à la température d'atteindre plusieurs centaines de °C, selon l'activité solaire, jusqu'à environ 600 à 800 km. Dans cette dernière zone, la température ainsi définie résulte des calculs effectués à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz. En effet, la raréfaction des molécules y est telle que leur libre parcours moyen devient très important (plusieurs dizaines de kilomètres ou davantage). La température ne peut alors s'exprimer qu'en fonction de la vitesse des particules, laquelle varie brusquement lors d'un choc avec une autre particule. La capacité thermique d'un tel gaz raréfié est nulle.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/kg} \quad 1 \text{ ppmv} = 1 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \quad 1 \text{ ppb} = 1 \text{ prg/kg} \quad 1 \text{ ppbv} = 1 \text{ mm}^3/\text{m}^3$$

1 - La diazote et le dioxygène réagissent-ils facilement l'un avec l'autre ? Indiquez une observation justifiant la réponse.

Concours national 1989

R. : Ils coexistent dans l'atmosphère, ce qui montre l'absence de réactivité l'un sur l'autre dans les conditions habituelles. Cependant, lors des orages, ils peuvent réagir en donnant du monoxyde d'azote qui s'oxyde en dioxyde d'azote, puis en acide nitrique.

2 - Quels sont les gaz, dans la liste suivante, présents dans l'atmosphère à des proportions supérieures à $2 \cdot 10^{-4}$: He,

H₂, Xe, Ar, CH₄, Kr, Ne, CO₂, CO ?

Toulouse 1991

R. : Ar, CO₂

3 - Ecrire les équations bilan de la formation de monoxyde d'azote sous l'action des éclairs orageux, puis de son oxydation en dioxyde d'azote et acide nitrique.

Concours national 1989

R. : $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$ (1) puis $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$ (2) et enfin $4 NO_2 + 2 H_2O + O_2 \rightarrow 4 HNO_3$

4 - La masse annuelle d'acide nitrique ainsi apportée par les pluies sur le territoire français métropolitain (550 000 km²) est de 3,85.10⁵ tonnes en tenant compte de toutes les sources d'acide nitrique. Calculer la masse moyenne d'azote apportée annuellement par ces pluies nitriques, à l'hectare.

Concours national 1989

R. : 7 kilogrammes à l'hectare, chaque année.

5 - La teneur atmosphérique en dioxyde de carbone était de 275 ppm au début du XIX^e siècle. Que signifie ppm ?

Lyon 1989

R. : Partie par million, soit un millionième en masse

6 - La teneur atmosphérique actuelle en dioxyde de carbone est 345 ppm. Quelles sont les causes et les conséquences de cet accroissement ?

Lyon 1989, Rouen 1990

R. : L'activité volcanique constitue une cause importante de l'accroissement de cette teneur en dioxyde de carbone. S'y ajoute depuis un demi-siècle l'activité humaine (moteurs à combustion interne, rejets industriels, chauffage domestique).

L'effet de serre produit un réchauffement général de la basse atmosphère et de la surface du sol. Le phénomène physique de l'effet de serre consisterait en une transparence des gaz atmosphériques à un certain nombre de bandes de fréquences des rayonnements électromagnétiques en provenance du soleil (visible, infrarouge et ultraviolet), mais la réémission par le sol terrestre et la surface des océans vers le ciel entraîne un déplacement des longueurs d'onde des rayonnements vers des valeurs où le dioxyde de carbone et certains autres gaz (méthane, monoxyde d'azote, certains chlorofluorocarbones) sont opaques. Il faut cependant rappeler que le composé le plus opaque et le plus fréquent, bien qu'en teneurs très variables, est l'eau (vapeur d'eau, nuages et brouillard,...). L'énergie solaire retenue ou absorbée du fait de cet effet de serre (effet additionnel par rapport à la simple absorption par le sol) est une fonction croissante des teneurs en CO₂ (pour 55 %) en CH₄ (pour 15 %), en NO₂ (pour 6 %), en CFC et autres gaz (pour 24 %) et évidemment de l'eau présente dans l'atmosphère (une nuit claire est plus froide qu'une nuit caractérisée par un épais manteau nuageux).

7 - Quels sont les facteurs météorologiques (localisés dans la troposphère) propices aux pointes de pollution atmosphériques ?

Lyon 1989

R. : Régime anticyclonique avec vent très faible et inversion de température : cette conjonction de facteurs favorise la stagnation de la basse couche d'air et la concentration des agents polluants d'origine domestique et industrielle.

8 - 1 m³ d'air contient 330 cm³ de dioxyde de carbone. Exprimer la teneur de l'air en dioxyde de carbone, valeur en ppm, puis en mg.kg⁻¹

Lille 1989, Rouen 1990

R. : 330 cm³ de dioxyde de carbone ont une masse $m = 44 \times 330 / 24\,000 = 0,605$ g. La masse d'un mètre cube d'air étant égale à 1,293 kg, il en résulte que la teneur demandée est de 468 mg/kg. En volume, on trouve 330 cm³/m³, soit 330 ppmv (la question 6 et l'introduction indiquent une valeur moyenne sur toute l'atmosphère égale à 340 ppm).

9 - Citer 4 polluants parmi les plus nocifs pour l'environnement, rejetés dans l'atmosphère dans les zones urbanisées et industrialisées.

Paris 1989, Rouen 1990

R. : SO₂, NO₂, CO, CO₂

10 - La proportion de dioxyde de carbone dans l'air reste sensiblement constante au fil des années, malgré l'important dégagement de ce gaz lors des combustions du charbon et des hydrocarbures. Expliquer pourquoi.

Champagne-Ardenne 1989

R. : Le volume de l'atmosphère est très grand, d'où un effet de dilution important. De plus, la dissolution du dioxyde de carbone dans les eaux (nuages, cours d'eau, océans,...) est proportionnelle à la concentration de ce gaz, ce qui tend à réguler les variations de la teneur du dioxyde de carbone atmosphérique, d'autant plus que sa densité relative par rapport à l'air ($d = 1,5$) a tendance à le maintenir près du sol (le phénomène de la "grotte du chien" est bien connu).

11 - Quels sont les principaux polluants émis par les moteurs à combustion interne utilisant de l'essence ?

Mulhouse 1989

R. : CO, CO₂, Pb, C_nH_{2n+2}

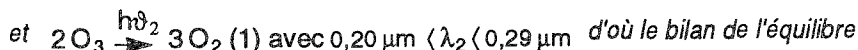
12 - Citer trois fonctions remplies par les pots d'échappement catalytiques ?

Mulhouse 1990

R. : Les pots d'échappement catalytiques contiennent du platine favorisant la conversion du monoxyde de carbone CO en dioxyde, l'oxydation des hydrocarbures incomplètement brûlés et réduit partiellement les oxydes d'azote en diazote.

13. Au pôle Sud, la couche d'ozone localisée entre 15 et 25 km d'altitude joue un rôle fondamental dans la protection de la vie animale terrestre. Expliquer en quoi consiste ce rôle ? Paris 1989, Toulouse 1991

R. : Cette couche disperse et fractionne le rayonnement ultra-violet solaire, éliminant ainsi quasiment les rayons UV les plus "durs" (de très courte longueur d'onde). Le mécanisme de cette action est le suivant : la molécule d'ozone, activée par les rayons UV de courtes longueurs d'onde ($0,12 \mu\text{m}$ à $0,29 \mu\text{m}$) se rompt en une molécule de dioxygène et un atome libre d'oxygène qui se recombine rapidement, selon l'équilibre (1) (2) :



Des mécanismes régulateurs faisant intervenir d'autres espèces chimiques plus ou moins stables (NO_x , ClO_x ...) maintiennent un niveau faible mais suffisant de 4 à 8 ppm d'ozone dans la stratosphère. L'efficacité de la couche d'ozone est telle qu'elle absorbe presque tous les photons UV émis par le soleil qui risqueraient de détruire les cellules vivantes, au sol, par échauffement excessif dû aux réactions qui s'y produiraient.

14 - Dans quelle partie de l'atmosphère (troposphère, stratosphère, mésosphère, ionosphère), la concentration d'ozone est-elle maximale ? Paris 1989, Toulouse 1991

R. : La stratosphère

15 - La formule de l'ozone (O_3) a été obtenue historiquement par SORET (travaux de 1865 à 1870). Traitant un volume v_{cm^3} de dioxygène contenant un peu d'ozone par un excès d'essence de cannelle, Soret obtenait une diminution de volume v'_{cm^3} (aux mêmes pression et température). Ce même volume v de mélange gazeux initial, chauffé à 250°C , puis ramené aux conditions initiales de température et de pression, augmentait de $v'/2$. Montrer que les résultats de cette expérience justifient la formule O_3 , en admettant la fixation totale et sélective de l'ozone par l'essence de cannelle et sa décomposition totale en dioxygène à 250°C . Concours national 1989

R. : Le mélange gazeux initial contient v'_{cm^3} d'ozone et $(v-v')_{\text{cm}^3}$ de dioxygène. Après avoir été chauffé à 250°C , l'ozone s'est décomposé en dioxygène, ce qui, ramené aux conditions initiales, fournit un volume égal à $v-v' + 1,5 v' = v + v'/2$, si l'on admet la formule O_3 .

16 - Quelle est la densité de l'ozone par rapport à l'air ? Concours national 1989, Toulouse 1991

R. : $d = 48/28,9$ soit 1,66

17 - A quand remontent les premières recherches concernant l'influence de divers polluants sur la couche d'ozone stratosphérique ? Concours national 1989

R. : Ces premières recherches accompagnèrent les débuts du développement de l'aviation supersonique commerciale (1970), lors de la mise au point de l'avion franco-britannique "Concorde". Les mesures furent effectuées par ballons-sondes et satellites (consulter la revue "Air et Cosmos" n° 547, octobre 1974).

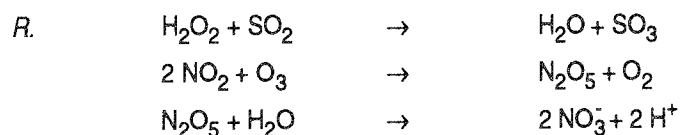
On découvrit que l'ozone est produit à 30 km d'altitude, là où la photochimie est active. Par ailleurs, c'est la synthèse photochimique et catalytique des oxydes d'azote NO qui conduit à la destruction de l'ozone : la demi-vie de l'ozone est de l'ordre de 24 heures à 40 km d'altitude et de plusieurs années à 20 km.

Les avions supersoniques commerciaux Concorde ou Tupolev 144 volent en vitesse de croisière entre 15 et 17 km d'altitude.

18 - Indispensable à la vie sur Terre, l'ozone assure trois fonctions principales. Lesquelles ? Concours national 1989

R. : La couche d'ozone intercepte les rayons UV dangereux pour la vie, participe ainsi au réchauffement de l'atmosphère, contribue à l'équilibre thermique de la surface terrestre.

L'ozone est à l'origine de la formation du peroxyde de dihydrogène H_2O_2 qui, en solution dans les nuages, réagit avec le dioxyde de soufre. L'ozone réagit également avec le dioxyde d'azote pour former l'acide nitrique. Ecrire les équations bilan de ces réactions. (national 1989).



Chimie d'intérêt agricole

On trouvera ici :

- Dosage des ions nitrates dans un engrais solide
(protocole opératoire et manipulation)
- Dosage des ions chlorates dans un désherbant
(protocole opératoire et manipulation)
- Dosage d'un pesticide
(protocole opératoire)
- Etude d'un corps gras
(protocole opératoire)
- Ensemble de questions relatives
 - . Aux engrais et à la composition des sols,
 - . Aux produits phytosanitaires.

DOSAGE DES IONS NITRATES DANS UN ENGRAIS SOLIDE

PROTOCOLE ET MANIPULATION

I - DOCUMENTATION

1.1 - Références : NANCY-1990, NANTES-1991

1.2 - Index thématique : engrais - classe de Seconde ; oxydoréduction - classe de Première

1.3 - Utilisation : méthode de laboratoire utilisée pour vérifier la composition d'un produit commercial

1.4 - Prolongements : fertilisation ; Nitrat - Story (Merck-Clevenot)

1.5 - Données

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couples	E° (volts)
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	0,96

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} :

H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ; S : 32 ; Fe : 56

Les nitrates et l'alimentation

L'ion nitrate est l'aliment azoté de base de la plante et la clé des rendements élevés. Les nitrates que les racines trouvent dans le sol ont trois origines principales.

1 - La dégradation de l'humus, les nitrates étant le stade ultime de la minéralisation de l'azote qu'il contient.

2 - La matière organique fraîche présente dans le sol (résidus de récoltes, engrais verts enfouis) et la matière organique (fraîche ou compostée) apportée comme fertilisant.

3 - Les engrais azotés chimiques.

Si les nitrates sont dangereux ce n'est pas par eux-mêmes, mais parce qu'ils peuvent donner naissance à des composés infiniment plus toxiques : les nitrites et les nitrosamines. Avec l'hémoglobine du sang, les nitrites forment la méthémoglobine incapable de transporter l'oxygène. Il suffit que 10 % de l'hémoglobine ait été transformée pour qu'apparaissent les premiers signes d'asphyxie. Cela se traduit par une cyanose (coloration bleue de la peau), des maux de tête, une accélération du rythme cardiaque, une sensation de faiblesse.

Les nitrosamines résultent de la combinaison des nitrites avec des amines. Les amines sont des produits de dégradation des protéines que l'on trouve entre autres, dans le poisson, la viande et le fromage. Certains médicaments (amidopyrine, analgine) sont à base d'amines. Par ailleurs, plusieurs pesticides (notamment le carbaryl et le zirame) ainsi que la fumée des cigarettes, favorisent la formation de nitrosamines. Les nitrosamines sont cancérogènes, elles favoriseraient notamment le cancer de l'estomac. Plusieurs études ont mis en évidence une corrélation entre la fréquence des cancers de l'estomac et la teneur en nitrates de l'eau de boisson.

II - BUT DE LA MANIPULATION

On se propose de doser par la méthode de LEITHE les ions nitrates d'un engrais solide commercialisé sous le nom «POKON ENGRAIS POUR TOUTES PLANTES» et portant sur l'étiquette les indications suivantes :

- 16 % azote total (N), 8 % nitrique, 8 % ammoniacal
- 21 % anhydride phosphorique (P_2O_5) soluble dans l'eau
- 27 % oxyde de potassium (K_2O) soluble dans l'eau

III - MATÉRIEL ET PRODUITS MIS À DISPOSITION

3.1 - Matériel

- . pipettes jaugées de 10 et 20 cm^3
- . burette graduée de 25 cm^3 au 1/10 cm^3
- . éprouvettes graduées de 10, 100 et 250 cm^3
- . erlenmeyers de 100 et 250 cm^3
- . fioles jaugées de 250 et 500 cm^3
- . agitateur magnétique
- . bouchons.

3.2 - Produits

- . solution d'engrais à environ 2 $g.L^{-1}$
- . Eau distillée.
- . Sel de Mohr.
- . Acide sulfurique concentré.
- . Ferroïne.
- . Solution de dichromate de potassium de concentration 1/60 $mol.L^{-1}$, par exemple.

IV - PRINCIPE

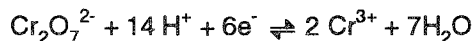
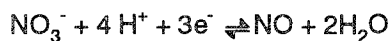
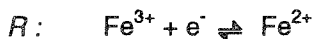
L'ion nitrate est réduit à l'ébullition en milieu acide sulfurique par une solution de Fe^{2+} en excès. L'excès de Fe^{2+} est dosé en retour par une solution de dichromate de potassium en présence d'un indicateur d'oxydoréduction : l'orthophénantroline ferreuse ou ferroïne.

4.1 - Donner les couleurs des ions en solution aqueuse

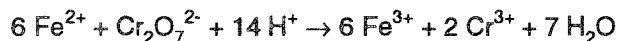
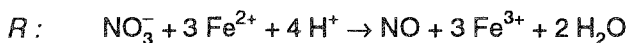
R :

Solution	NO_3^-	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}
Couleur	incolore	vert pâle	jaune	orange	vert

4.2 - Ecrire les équations des demi-réactions électroniques mises en jeu.



4.3 - En déduire les équations des deux réactions évoquées



V - PRÉPARATION DE LA SOLUTION S_1 D'ENGRAIS.

On prépare 250 mL d'une solution d'engrais contenant une masse d'environ 2 g. A l'aide d'une balance électronique on mesure cette masse avec précision. On trouve $m = 2,12 g$.

5.1 - Donner les noms et les formules des ions apportant l'élément azote dans l'engrais étudié

R : NO_3^- nitrate NH_4^+ ammonium

5.2 - L'étiquette indique que cet engrais est complètement soluble dans l'eau. Justifier cette affirmation.

R : Les nitrates et les sels d'ammonium sont toujours solubles dans l'eau.

5.3 - Donner le mode opératoire de la préparation de S_1 en précisant la verrerie utilisée

R : On prend une fiole jaugée de 250 mL, on y introduit le produit, on ajoute de l'eau distillée, on agite jusqu'à dissolution totale, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche, on homogénéise.

5.4 - A l'aide des indications fournies par l'étiquette, calculer la quantité de matière théorique, d'ions nitrate contenue dans la prise de masse m

R : 8 % d'azote nitrique dans 2,12 g d'engrais

$$m_N = \frac{2,12 \times 8}{100} \quad n_N = \frac{2,12 \times 0,08}{14} = 0,0121 \text{ mol} \quad n_N = n_{\text{NO}_3^-} \quad n_N = \frac{m_N}{14}$$

VI - DOSAGE PRÉLIMINAIRE DE LA SOLUTION S_2 DE Fe^{2+}

On a préparé 500 mL de cette solution à partir de 39,2 g de sel de Mohr de formule :



6.1 - Calculer la concentration théorique de S_2 en Fe^{2+}

R : M sel de Mohr = 392 g.mol⁻¹ $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

6.2 - Pourquoi faut-il doser la solution de Fe^{2+} juste avant son emploi ?

R : Les ions Fe^{2+} s'oxydent facilement en présence de O_2 dissous dans l'eau.

6.3 - Dosage proprement dit

Introduire dans un récipient adapté à la manipulation :

$V'_1 = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution S_2 de concentration réelle C'_1 ,

puis 60 cm^3 d'eau distillée,

puis 10 cm^3 environ d'acide sulfurique concentré,

puis 10 gouttes de «ferroïne».

Ajouter ensuite la solution de dichromate de potassium de concentration $C_2 = 1/60 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'au virage de l'indicateur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1er essai approché : 20 cm^3

2e essai précis : $19,55 \text{ cm}^3$

3e essai précis : $19,70 \text{ cm}^3$

Préciser le type de verrerie utilisé pour mesurer les volumes des différentes solutions

R :

produits	Fe^{2+}	Acide sulfurique	Eau
verrerie	pipette jaugée de 10 cm^3	éprouvette de 10 cm^3	éprouvette de 100 cm^3

Faire un schéma avec une légende du mode opératoire

R :

Quelles sont les précautions à prendre pour introduire l'acide sulfurique ?

R : Introduire lentement H_2SO_4 , agiter, pour éviter tout risque de projections.

Donner la valeur de V_2 retenue pour le volume de solution de dichromate versé à l'équivalence.

$$R : V_2 = \frac{19,70 + 19,55}{2} = 19,6 \text{ cm}^3$$

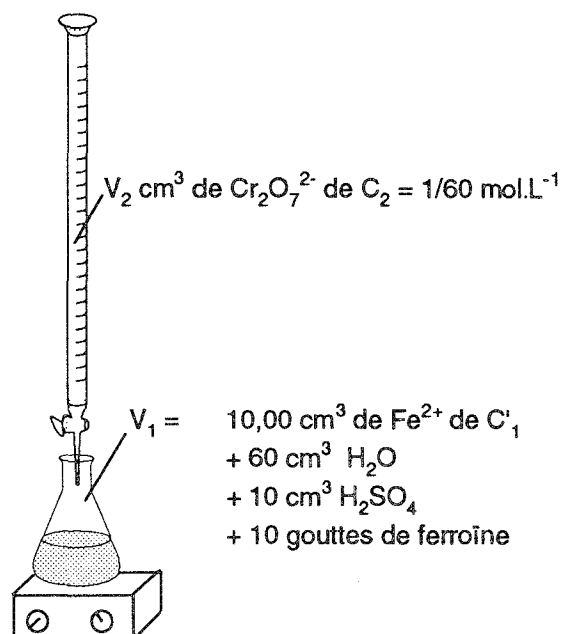
Etablir la relation entre les concentrations C'_1 , C_2 et les volumes V_1 et V_2

R : $n e^- \text{ cédés} = n e^- \text{ captés}$

$$C'_1 V_1 = 6 C_2 V_2$$

Calculer C'_1

$$R : C'_1 = \frac{6 C_2 V_2}{V_1} \quad C'_1 = \frac{6 \times 1/60 \times 19,6}{10} \quad C'_1 = 0,196 \text{ mol.L}^{-1}$$



VII - ACTION DES IONS Fe^{2+} SUR LA SOLUTION D'ENGRAIS

Verser dans un erlenmeyer

$V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution d'engrais S_1 de concentration C_3 .

$V'_1 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution S_2

20 cm^3 environ d'acide sulfurique concentré.

Porter à ébullition légère pendant 5 minutes.

7.1 - Quel caractère distingue la réaction des ions Fe^{2+} avec les ions NO_3^- de celle des ions Fe^{2+} avec les ions $Cr_2O_7^{2-}$?

R : La cinétique de la réaction est plus lente.

Il faut élever la température d'où l'ébullition pendant 5 minutes.

7.2 - Justifier l'emploi d'acide sulfurique concentré.

R : Il faut acidifier le milieu . cf équation de la réaction.

VIII - DOSAGE DES IONS Fe^{2+} EN EXCÈS ET RÉSULTAT FINAL

Refroidir le mélange, verser 40 cm^3 d'eau distillée et 10 gouttes de ferroïne. Ajouter la solution de dichromate jusqu'au virage de l'indicateur. Ce virage se produit pour un volume $V'_2 = 6,2 \text{ cm}^3$.

8.1 - Etablir la relation entre les concentrations C'_1 , C_2 , C_3 et les volumes V_3 , V'_1 et V'_2

$$R : C'_1 V'_1 = 3 C_3 V_3 + 6 C_2 V'_2$$

Calculer C_3

$$R : C_3 = \frac{C'_1 V'_1 - 6 C_2 V'_2}{3 V_3} \quad C_3 = \frac{0,196 \times 20 - 6 \times 1/60 \times 6,2}{3 \times 20} \quad C_3 = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$$

8.2 - En déduire la quantité de matière d'ion nitrate effectivement contenue dans la masse m d'engrais. Comparer ce résultat à celui obtenu en 5.4.

$$R : n_{NO_3^-} = 0,055 \times 0,25 = 0,014 \text{ mol pour } 0,012 \text{ mol en 5.4}$$

DOSAGE DES IONS CHLORATES DANS UN DÉSHÉRBANT

PROTOCOLE ET MANIPULATION

I - DOCUMENTATION

1.1 - Références : Grenoble 1989

1.2 - Index thématique : désherbants - classe de Seconde, oxydoréduction - classe de Première

1.3 - Utilisation : méthode de laboratoire utilisée pour vérifier la composition d'un désherbant et comparer les résultats obtenus avec les indications portées sur l'étiquette du produit commercial

1.4 - Prolongements : cf. Premier recueil des Olympiades - p. 133

1.5 - Données :

Les désherbants ou herbicides permettent la suppression totale ou le contrôle des «mauvaises herbes». Ils doivent être sélectifs c'est-à-dire efficaces contre les plantes indésirables mais sans effet toxique sur la culture.

L'action néfaste des mauvaises herbes se situe à plusieurs niveaux : elles empêchent le bon développement des plantes cultivées en exerçant une concurrence parfois mortelle pour la lumière, l'eau ou les éléments nutritifs, elles aident à la transmission des maladies cryptogamiques et à la prolifération des insectes ravageurs.

1.5.1 - Le chlorate de sodium

C'est le constituant essentiel de certains désherbants puissants utilisés pour traiter les allées, les trottoirs,...

Le produit du commerce titre 99 % de chlorate de sodium ; le reste étant constitué par du carbonate de sodium, du chlorure de sodium ou du chlorure de calcium.

Le chlorate de sodium NaClO_3 dérive de l'acide chlorique : HClO_3

$M = 106,44 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 2,49$ Fusion $248-262^\circ \text{C}$

Très soluble dans l'eau $s = 790 \text{ g.L}^{-1}$ à 0°C

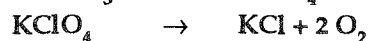
$s = 2\,300 \text{ g.L}^{-1}$ à 100°C

C'est un produit instable thermiquement et un produit oxydant énergétique.

1.5.2 - Le chlorate de potassium : $M = 122,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Il est moins soluble que le chlorate de sodium : 70 g.L^{-1} à 0°C et 570 g.L^{-1} à 100°C .

C'est un comburant : par élévation de température, il libère du dioxygène



Il est utilisé dans la fabrication des allumettes sans phosphore et également comme désherbant et désinfectant. Il constitue un explosif lorsqu'il est mélangé à de l'huile de ricin (la cheddite).

En milieu acide et en présence d'ions Cl^- , l'ion ClO_3^- peut libérer du dichlore



1.5.3. - Electronegativité

oxygène : 3,5

chlore : 3,0

1.5.4. - Potentiels rédox standard

$\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$	$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}_2 = 1,47 \text{ V}$
$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^- = 1,45 \text{ V}$	$\text{Br}_2 / \text{Br}^- = 1,09 \text{ V}$
$\text{I}_2 / \text{I}^- = 0,62 \text{ V}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$

La poudre herbicide contenant du chlorate de sodium est mise en solution aqueuse à une concentration de 3 g.L^{-1}

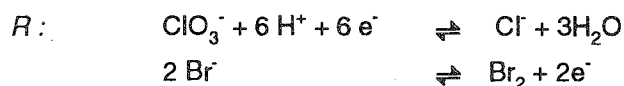
II - BUT DE LA MANIPULATION

Déterminer le % de KClO_3 présent dans une poudre herbicide du commerce. Comparer le résultat obtenu avec les indications portées sur l'étiquette du produit commercial.

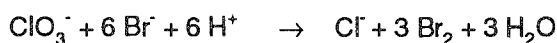
III - PRINCIPE

3.1 - L'ion chlorate agit, en milieu acide, comme un oxydant vis-à-vis de l'ion bromure.

Les ions bromures, utilisés en excès, sont oxydés en dibrome. Ecrire les équations de demi-réaction et le bilan de cette réaction.



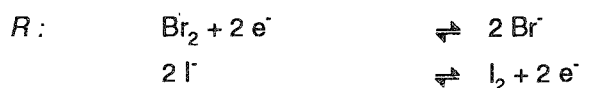
Bilan de la réaction



1

3.2 - Le dibrome oxyde ensuite les ions iodures (utilisés en excès) en diiode.

Ecrire les équations de demi-réaction et l'équation bilan de cette réaction.



Bilan



2

3.3 - Le diiode libéré est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium en présence d'un indicateur : l'empois d'amidon.

Ecrire les équations de demi-réaction et le bilan.



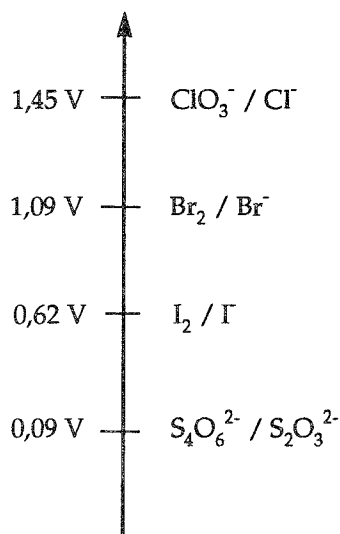
Bilan



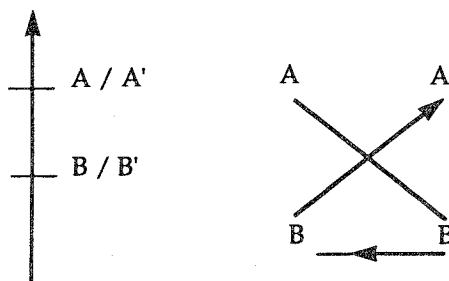
3

3.4 - Montrer que les réactions sont en accord avec les potentiels standard.

Classement des couples proposés par potentiels standard croissants.



L'oxydant du couple qui possède le potentiel le plus élevé réagit sur le réducteur qui possède le potentiel le moins élevé selon le schéma.



Les 3 réactions sont conformes à ce schéma. Néanmoins pour conclure, il faudrait tenir compte des concentrations des espèces.

3.5 - Etablir le rapport qui existe entre le nombre de moles de thiosulfate versé et le nombre d'ions chlorates présents au départ dans l'échantillon.

R : De 1, on tire
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{Br}_2}}{3}$$

de 2
$$n_{\text{Br}_2} = n_{\text{I}_2}$$

de 3
$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

d'où
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6n_{\text{ClO}_3^-}$$

IV - MANIPULATION

Dans un erlenmeyer de 250 cm³ on verse

10 cm³ de solution d'herbicide à 3 g.L⁻¹ (pipette)

10 cm³ de KBr à 200 g.L⁻¹ (éprouvette)

15 cm³ de HCl concentré (sous la hotte), laisser reposer 5 minutes

10 cm³ de KI à 10 % (éprouvette)

100 cm³ d'eau distillée environ

On dose, ensuite, l'iode formée par du thiosulfate de concentration 0,100 mol.L⁻¹ à l'aide d'une burette graduée.

Juste avant la disparition totale de l'iode, verser quelques cm³ d'empois d'amidon.

Pour réaliser une mesure fiable, il faut verser très lentement le thiosulfate au voisinage du point d'équivalence. Relever le volume versé à l'équivalence.

4.1 - A partir du rapport établi à la question 3.5, donner la formule littérale permettant le calcul de la concentration en chlorate de sodium de l'échantillon.

Calculer cette concentration.

R : A l'équivalence,
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

$$n_{\text{ClO}_3^-} = C_{\text{ClO}_3^-} \times V_{\text{ClO}_3^-}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

d'où :

$$C_{\text{ClO}_3^-} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6 V_{\text{ClO}_3^-}}$$

Volume de thiosulfate versé : 13,0 cm³

d'où :

$$C = \frac{0,1 \times 13}{6 \times 10} = \boxed{2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

4.2 - En déduire la concentration en grammes par litre de la solution dosée.

$$R : M_{\text{NaClO}_3} = 106,5 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$C_{\text{NaClO}_3} = 106,5 \times 2,17 \cdot 10^{-2} = \boxed{2,31 \text{ g.L}^{-1}}$$

4.3. - Calculer le pourcentage de chlorate de sodium de l'échantillon

$$R : \% \text{ NaClO}_3 = \frac{2,31 \times 100}{3} = \boxed{77 \%}$$

ÉTUDE D'UN CORPS GRAS

PROTOCOLE

I - DOCUMENTATION

1.1 - Références : Clermont-Ferrand - 1989

1.2 - Index thématique : dosages acidobasiques - classe de Seconde ; estérification, hydrolyse, saponification - classes de Première et Terminale

1.3 - Utilisation : méthodes de laboratoire pour effectuer la détermination des différentes caractéristiques d'un corps gras dans le but d'établir sa composition

1.4 - Prolongements : cf. Premier recueil des Olympiades - p. 69 ; les huiles - les savons.

1.5 - Données

1.5.1 - Définitions

Un triglycéride est un triester du glycérol et d'un acide gras.

- glycérol : propane-1,2,3-triol
- acide gras : acide carboxylique dont la chaîne carbonée est linéaire et contient un nombre pair d'atomes de carbone.

Au cours du temps, un triglycéride s'hydrolyse lentement pour donner le glycérol et l'acide gras correspondant. Un corps gras contient donc toujours en plus ou moins grande quantité de «l'acide libre».

Pour qu'une huile soit consommable, on admet que la teneur en acide libre ne doit pas dépasser 1 % en masse.

Pour chiffrer cette teneur on utilise :

- l'indice d'acide. C'est la masse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH, exprimée en mg, et nécessaire au dosage de l'acide libre contenu dans 1 g de corps gras.

On peut par ailleurs définir également :

- l'indice d'ester : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier les esters contenus dans 1 g de substance.
- l'indice de saponification : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier l'ester et neutraliser l'acide contenu dans 1 g de matière grasse.

Certains acides gras possèdent dans leur chaîne carbonée une ou plusieurs liaisons insaturées. Les triglycérides qui en résultent sont également insaturés et donnent lieu à des réactions d'addition. On chiffre le degré d'insaturation d'un corps gras par :

- l'indice d'iode : c'est la masse de diiode, exprimée en g, qui se fixe par addition sur 100 g de corps gras.
La réaction est une addition de diiode sur les doubles liaisons $C=C$

1.5.2 - Formules des corps étudiés

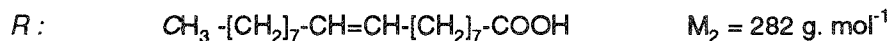
Le corps gras dont on dispose est un mélange de palmitine et d'oléine, qui sont des triglycérides respectivement de l'acide palmitique et de l'acide oléique. L'acide palmitique est saturé et contient 16 atomes de carbone.

Donner sa formule semi-développée et calculer sa masse molaire

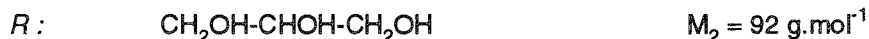


L'acide oléique contient 18 atomes de carbone, il présente une double liaison entre les atomes de carbone N° 9 et N° 10.

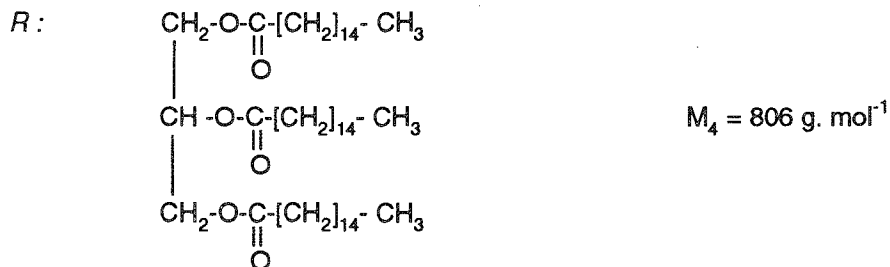
Donner sa formule semi-développée et calculer sa masse molaire.



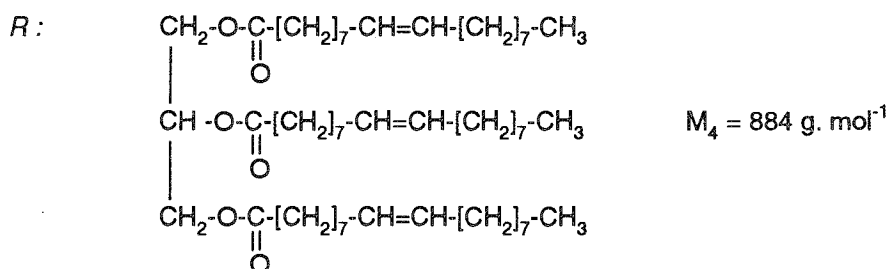
Donner la formule semi-développée du glycérol et calculer sa masse molaire.



Donner la formule semi-développée de la palmitine et calculer sa masse molaire.



Donner la formule développée de l'oléine et calculer sa masse molaire.



II - Manipulation

2.1 - Préparation de la solution de potasse

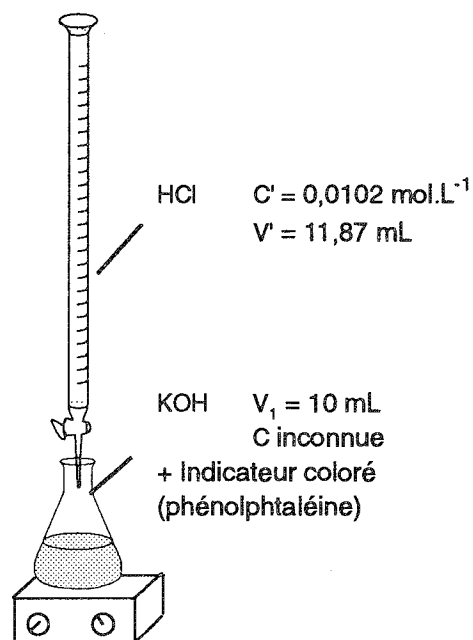
On dissout environ 0,7 g de potasse dans de l'éthanol à 95 % de façon à obtenir 1 L de solution. On dose 10 mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,0102 \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient les résultats suivants :

N° de l'essai	Volume d'acide versé en mL
1	11,9
2	11,8
3	11,9

2.1.1. - Décrire brièvement la façon d'effectuer le dosage.

R : $\longrightarrow$



2.1.2. - Calculer la concentration de la solution de potasse

$$R: \quad CV : C'V' \quad C = \frac{C'V'}{V} = \frac{0,0102 \times 11,87}{10} = 0,0121 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.1.3. - Discuter ce résultat sachant que la masse de potasse a été pesée à 1 % près.

$$R: \quad C_{\text{théorique}} = \frac{0,7}{56} = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1} = C$$

$C_{\text{théorique}} \geq C_{\text{expérimentale}}$ même en tenant compte de l'imprécision sur la pesée ($C = 0,0124 \text{ mol.L}^{-1}$)
donc KOH légèrement impure (présence de H_2O)

2.2 - Détermination de l'indice d'acide du corps gras.

Dans un erlenmeyer on verse successivement :

- 20 mL d'éthanol à 95 %,
 - 20 mL d'éther
 - 2 gouttes de phénolphtaléine.

On ajoute alors 0,402 g de matière grasse.

Après dissolution par agitation on verse progressivement la solution de potasse jusqu'à apparition d'une coloration rose persistante.

Il faut 12,0 mL de solution de potasse pour obtenir ce résultat.

2.2.1. - Pourquoi utilise-t-on un mélange de solvants non aqueux pour effectuer ce dosage ?

R : Les graisses ne sont pas solubles dans l'eau.

2.2.2. - Calculer l'indice d'acide de ce corps gras

$$R: \quad 12,0 \text{ mL de KOH à } C = 0,0121 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow 8,13 \text{ mg.} \quad \text{Indice d'acide (pour 1 g de corps gras)} = 20,23.$$

2.2.3. - Calculer le nombre de moles d'acide présent dans 1 g de ce corps gras.

$$R: \quad n \text{ mol d'acide} = n \text{ mol de KOH} \quad n = 0,362 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

2.3 - Détermination des indices de saponification et d'ester du corps gras.

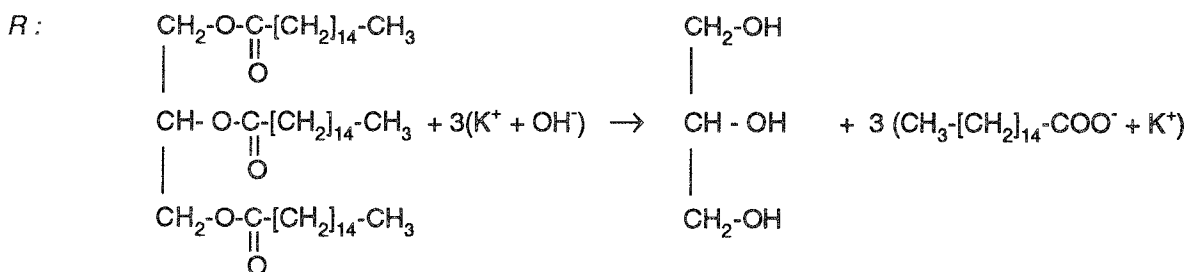
Dans deux ballons de 100 mL, on place respectivement :

- Ballon n° 1 : 20 mL d'éthanol à 95 % + 20 mL de solution alcoolique de potasse ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$)
- Ballon n° 2 : 20 mL d'éthanol à 95 % + 20 mL de solution alcoolique de potasse ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) + 0,395 g de matière grasse.

Les deux ballons surmontés d'un réfrigérant sont chauffés pendant une heure. On rince ensuite chaque réfrigérant en ajoutant le produit de rinçage au contenu du ballon correspondant. On incorpore alors 2 gouttes de phénolphthaléine puis on verse progressivement dans les ballons de l'acide chlorhydrique de concentration $0,198 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à décoloration.

Pour obtenir ce résultat il faut 20,2 mL de solution acide pour le ballon n°1 et 13,0 mL pour le ballon n°2.

2.3.1. - Ecrire l'équation-bilan de la saponification de la palmitine par la potasse.



64

R : n_2 mol de (2) dans 1 g fixent $2n_2 \times 127$ g de I_2
 n_4 mol de (4) dans 1 g fixent $6n_4 \times 127$ g de I_2
 $2n_2 \times 127 + 6n_4 \times 127 = 0,2144$ car Indice d'iode = 21,44 donc
pour 1 g de substance : 0,2144 de diiode fixé d'où $n_2 + 3n_4 = 0,844.10^{-3}$

III - CONCLUSION

3.1 - Détermination de n_1, n_2, n_3, n_4

3.1.1. - Rappeler les trois équations liant n_1, n_2, n_3, n_4

R : 1re équation : nombre total de moles d'acide dans 1 g de substance

$$n_1 + n_2 = 0,362.10^{-3}$$

2e équation : nombre total de moles de triester dans 1 g de substance

$$n_3 + n_4 = 1,082.10^{-3}$$

3e équation : nombre de moles d'atomes de diiode fixé par 1 g de substance.

$$n_2 + 3n_4 = 0,844.10^{-3}$$

3.1.2. - On a montré par d'autres expériences que la quantité de palmitine (en nombre de moles) est le triple de la quantité d'oléine. On obtient ainsi un système de quatre équations à quatre inconnues. Résoudre ce système et donner les valeurs numériques de n_1, n_2, n_3, n_4 .

$$R : n_1 + n_2 = 0,362.10^{-3}$$

$$n_3 + n_4 = 1,082.10^{-3}$$

$$n_2 + 3n_4 = 0,844.10^{-3}$$

$$n_3 = 3n_4$$

$$n_1 = 0,328.10^{-3} \text{ mol} \quad n_2 = 0,32.10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_3 = 0,812.10^{-3} \text{ mol} \quad n_4 = 0,27.10^{-3} \text{ mol.}$$

3.1.3. - Calculer la masse d'acide contenue dans 1 g de substance et dire si ce corps gras est consommable.

$$\begin{aligned} R : m &= n_1 \times M_1 + n_2 \times M_2 \\ &= 0,328.10^{-3} \times 256 + 0,32.10^{-4} \times 282 \\ &= 9,36.10^{-2} \end{aligned}$$

plus de 9%

Ce corps gras n'est pas consommable.

DOSAGE D'UN PESTICIDE EN SOLUTION

PROTOCOLE

I - DOCUMENTATION

1.1 - Références : Lille 1989

1.2 - Index thématique : oxydoréduction en classe de Première

1.3 - Utilisation : dosage du D.N.O.C. dans la solution d'un produit commercial

1.4 - Prolongements : protection de l'environnement - Classes de Première et Terminale. Cf. Chimie des pesticides - Josette Fournier - Tech. et Doc

1.5 - Données

1.5.1. - Définitions

Les pesticides ont pour nom officiel : produits agropharmaceutiques. La profession les nomme produits phytosanitaires et les juristes et toxicologues parlent de produits antiparasitaires à usage agricole.

On définit les pesticides par leur utilisation. Ce sont :

- les substances utilisées pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis.
- Les substances destinées à l'assainissement des locaux, matériels et véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.
- les substances qui exercent une action physiologique sur la croissance des végétaux et sur le sol à l'exclusion des engrais.

L'utilisation des pesticides a pour but :

- d'augmenter les rendements,
- de limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires,
- de protéger les réserves alimentaires,
- de lutter contre les vecteurs des maladies,
- de combattre les parasites producteurs de toxines,
- de protéger certaines espèces contre leurs ennemis (insectes, champignons,...).

Les 3 principales familles de pesticides sont : les herbicides, les insecticides, les fongicides.

En 1985, en France, chacune de ces 3 familles représentait, en pourcentage de ventes, respectivement : 44,6 % ; 16,3 % ; 32,2 %.

Pour être commercialisé un pesticide doit être homologué. L'homologation est délivrée par les pouvoirs publics après examen de deux dossiers. Un dossier rend compte de l'efficacité du produit ; un autre évalue les risques toxicologiques pour l'homme et l'environnement.

La toxicité aiguë s'exprime par un indice : la dose létale 50 (DL 50).

C'est la quantité de matière active exprimée en mg par kg de poids vif (ou en ppm) qui tue 50 % d'un lot d'animaux de laboratoire auxquels elle est administrée en une seule fois. Il faut préciser la nature des animaux et le mode d'administration du produit. Par exemple : sur le rat par voie orale.

En général : $DL\ 50 \leq 5\text{ mg}$ produits très toxiques

$DL\ 50 \geq 500\text{ mg}$ produits très peu toxiques.

On distingue également :

- la dose sans effet (D.S.E.) : c'est la quantité de matière active (en mg/kg de poids vif) qui ingérée quotidiennement à longueur de vie par un animal de laboratoire ne produit aucun trouble.

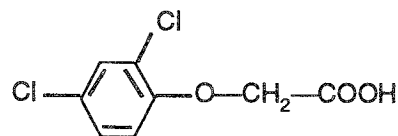
- La dose journalière acceptable pour l'homme (D.J.A.)

1.5.2. - Quelques exemples de pesticides

• Herbicides

Produits inorganiques : NaClO_3 chlorate de sodium.

Produits organiques : acides phénoxyalcanoïques : «2,4-D».

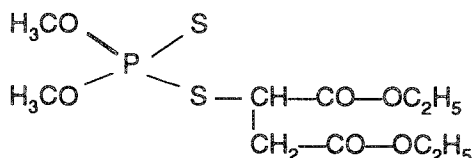


• Insecticides

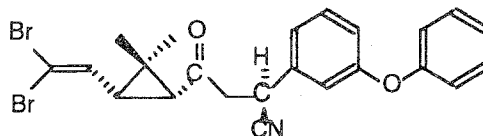
Les organochlorés (tels le D.D.T. et le lindane) sont aujourd'hui presque tous interdits.

Les organophosphorés

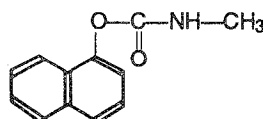
le plus utilisé est le malathion (DL 50 1200 mg /kg).



Les pyréthriinoïdes : avec comme porte drapeau la deltaméthrine.



Les carbamates : exemple le carbaryl



Les médiateurs chimiques (hormones, chimiostérilisants, phéromones, antiappétants, répulsifs)

Les acylurées, inhibiteurs de la biosynthèse de la chitine.

• Fongicides

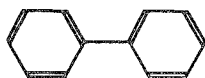
Produits inorganiques : CuSO_4 sulfate de cuivre

Produits organiques

- Isothiocyanate : $\text{CH}_3\text{—N=C=S}$ isothiocyanate de méthyle

- Phénol : D.N.O.C.

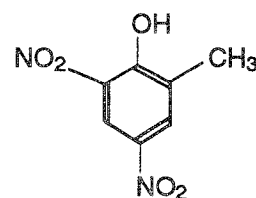
- Biphényle.



II - BUT DE LA MANIPULATION

On veut effectuer le dosage d'une solution contenant un pesticide commercialement désigné par l'abréviation D.N.O.C. ; ce qui signifie : dinitro-ortho-crésol. Donner la formule du D.N.O.C. sachant qu'en nomenclature systématique il s'appelle : le 2-méthyl-4,6-dinitrophénol.

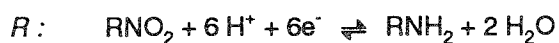
R :



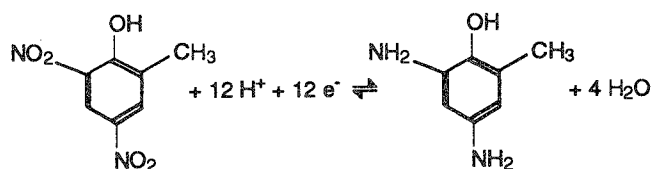
III - PRINCIPE DU DOSAGE

Le principe du dosage réside dans la propriété que possède un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) d'être réduit à l'état de groupe amino ($-\text{NH}_2$).

Ecrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple : $\text{RNO}_2 / \text{RNH}_2$



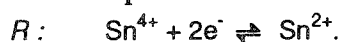
Ecrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple D.N.O.C./2-méthyl-4,6-diaminophénol



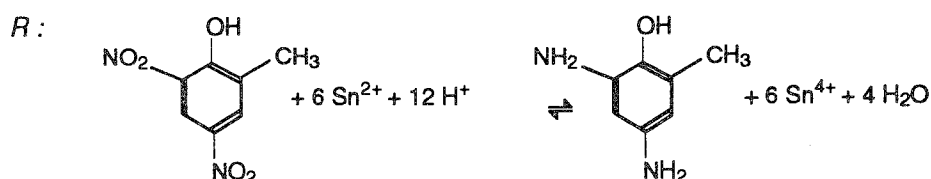
Le réducteur utilisé est le chlorure d'étain (II).

Il appartient au couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Ecrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,15 \text{ V}$.



Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit lorsqu'on traite la solution de D.N.O.C. par une solution de chlorure d'étain II à chaud en milieu acide.



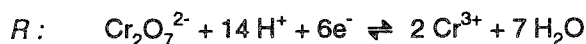
Pour que cette réaction soit quantitative, il faut opérer avec un excès de réducteur et chauffer à 95-100°C pendant une demi-heure.

On traite ainsi un volume V_0 de solution de pesticide par un volume V_R d'une solution de Sn^{2+} de concentration C_R tel que les ions Sn^{2+} soient en excès.

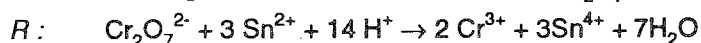
On dose ensuite l'excès de Sn^{2+} par une solution titrée d'un oxydant approprié.

Dans cette manipulation on utilise le dichromate de potassium.

Ecrire l'équation de la demi-réaction à laquelle participe cet oxydant en milieu acide (potentiel du couple $E^\circ = 1,33 \text{ V}$).



En déduire l'équation de la réaction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur les ions Sn^{2+}



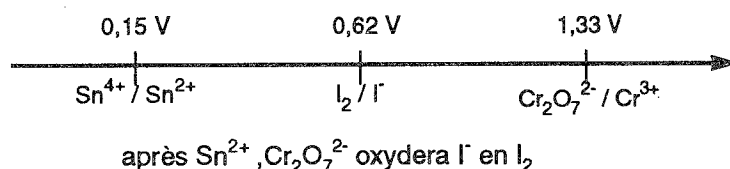
Pour marquer la fin du dosage on ajoute un peu d'iodure de potassium à la solution, avant l'addition de la solution titrée de dichromate.

Sachant que le potentiel standard du couple I_2/I^- est $E^\circ = 0,62 \text{ V}$, dire à quel moment les ions I^- subiront l'oxydation en diiode.

Justifier la réponse.



Justification



Quel indicateur peut-on alors utiliser pour mettre en évidence le diiode formé ?

R: de l'empois d'amidon qui donne en présence de I_2 une coloration bleu-noir.

Remarque : Dans cette manipulation, on utilise en fait le thiodène. Il vire au bleu en présence de I_2 . Pour obtenir un virage net, il est conseillé d'ajouter cet indicateur très peu de temps avant le virage.

ENSEMBLE DE QUESTIONS RELATIVES
• AUX ENGRAIS ET À LA COMPOSITION DES SOLS
• AUX PRODUITS PHYTOSANITAIRES

PREMIÈRE PARTIE : LES ENGRAIS

I - GÉNÉRALITÉS

I-1 - Quels sont les principaux éléments présents dans les engrais minéraux et nécessaires à la fertilisation ?

R : *N, P, K*

Dijon 89

I-2 - Citer 3 espèces chimiques comportant l'élément azote dans leur formule et intervenant dans la composition des engrais.

R : NH_4NO_3 KNO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Pau 89

I-3- Donner la formule de 3 engrais simples.

R : KCl NaNO_3 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Nancy-Metz 89

I-4 - Donner la formule de 2 engrais binaires.

R : KNO_3 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Nancy-Metz 89

I-5 - L'ammoniac, le nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium sont des constituants de certains engrais azotés.

I-5-1 - Donner la formule de ces 3 composés.

R : NH_3 NH_4NO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

I-5-2 - Calculer le pourcentage d'azote en masse dans chacun d'eux.

R : *Ammoniac : 82 % Nitrate d'ammonium : 35 % Sulfate d'ammonium : 21 %*

Amiens 89

I-6 - Quelle est la signification des trois nombres suivants : 10 - 12 - 18 lus dans l'ordre sur un sac d'engrais ?

R : *10 % d'azote, 12 % de phosphore compté sous forme de P_2O_5
18 % de potassium compté sous forme de K_2O
Pour 100 kg d'engrais : 10 kg de N, 12 kg de P_2O_5 , 18 kg de K_2O*

Nancy-Metz 89

I-7 - Composition d'un engrais

I-7-1 - Un engrais N, P, K a pour formule commerciale 10, 18, 15. Déterminer les masses de phosphore, de potassium et d'azote correspondant à un sac de 50 kg d'engrais.

R : $m_p = 3,9 \text{ kg}$ $m_K = 6,2 \text{ kg}$ $m_N = 5,0 \text{ kg}$

I-7 2 Un engrais est noté 15 - 15 - 15. Quelle est la masse (en kg) de DAP (phosphate di-ammonique) contenue dans un sac de 50 kg de cet engrais ?

R : *14 kg*

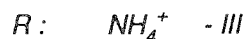
3,5	7	14	28	42
-----	---	----	----	----

I-8 - Le nitrate d'ammonium

1-8-1 - Ecrire la formule de l'ion nitrate, donner le degré d'oxydation de l'azote dans cet ion.

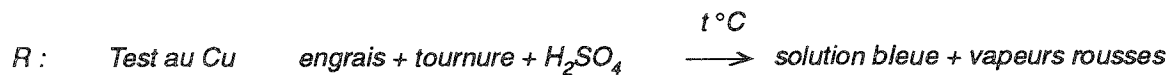


I-8-2 - Ecrire la formule de l'ion ammonium, donner le degré d'oxydation de l'azote dans cet ion.



Grenoble-Rennes 89

I-9 - Donner le mode opératoire succinct de la diagnose de l'ion nitrate dans les engrais.



I-10 - On analyse un engrais liquide pour géraniums acheté dans le commerce :

Essai A : On ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium à l'engrais ; on constate l'apparition d'une odeur caractéristique d'ammoniac.

Essai B : dans quelques cm^3 d'engrais liquide contenus dans un tube à essais, on introduit un morceau de tournure de cuivre, un peu d'acide sulfurique concentré et on chauffe ; au bout de quelques minutes, on voit apparaître dans le tube un gaz de couleur rousse.

Que contient cet engrais (outre d'autres constituants) ?

Chlorure de potassium	Sulfate d'ammonium
Nitrate de sodium	Nitrate d'ammonium
Phosphate de potassium	Hydrogénophosphate d'ammonium

R : Nitrate d'ammonium ou nitrate de sodium + sulfate d'ammonium

Olympiades Nationales 90

II - PRÉPARATION

II-1 - La préparation industrielle des engrais azotés, phosphatés ou potassiques fait appel à des réactions chimiques. Certaines sont évoquées dans le tableau ci-dessous. Compléter ce tableau en écrivant les équations correspondantes.

RÉACTIFS		PRODUIT(S)
Potasse KOH	Acide nitrique + HNO_3	Nitrate de potassium $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Ammoniac 2NH_3	Acide sulfurique + H_2SO_4	Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$
Ammoniac NH_3	Acide nitrique + HNO_3	Nitrate d'ammonium NH_4NO_3
Ammoniac NH_3	Acide phosphorique + H_3PO_4	Dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Carbonate de calcium CaCO_3	Acide nitrique + 2HNO_3	Nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

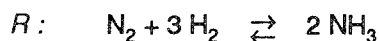
II-2 - Pourquoi les unités de fabrication d'engrais se trouvent-elles à proximité de ports pétroliers, de gazoducs ou de raffineries ?

R : Pour l'énergie et la matière première

Pau 89

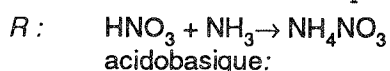
II-3 - Engrais azotés :

II-3-1 - La fabrication des engrais azotés passe par la synthèse de l'ammoniac. Ecrire l'équation de la réaction et dire d'où proviennent les réactifs.

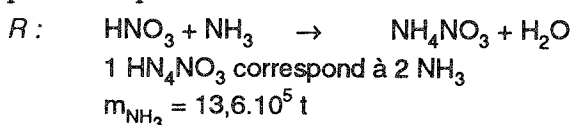


H_2 provient de la transformation de CH_4 (en CO et H_2) par la vapeur d'eau et le dioxygène de l'air. N_2 est présent dans l'air introduit lors de la deuxième étape de transformation du méthane.

II-3-2 Le nitrate d'ammonium est l'engrais azoté le plus utilisé. Il est obtenu par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac. Ecrire l'équation de la réaction. Préciser s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ou d'une réaction acidobasique.



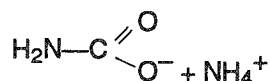
II-3-3 - L'acide nitrique utilisé résulte de l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène de l'air. En 1986, l'agriculture française a utilisé 3 200 000 t de nitrate d'ammonium. Calculer la masse d'ammoniac utilisée pour cette production.



Pau 89

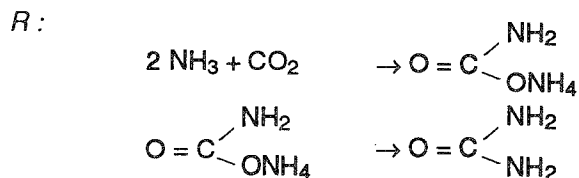
II-3-4 - La synthèse industrielle de l'urée se fait en deux étapes :

- l'ammoniac réagit sur le dioxyde de carbone pour donner du carbamate d'ammonium de formule :



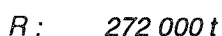
- par déshydratation, ce composé donne l'urée.

II-3-4-1 - Ecrire les équations des deux réactions supposées totales.



II-3-4-2 - En 1986, la production d'urée en France a été de 480 000 t. Calculer la masse d'ammoniac nécessaire à cette production.

Masses molaires atomiques en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16



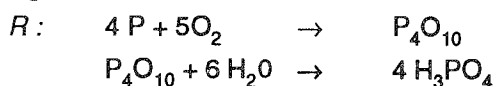
Pau 89

II-4 - L'acide phosphorique et les engrais phosphatés

L'acide orthophosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les pK sont 2,1 ; 7,2 et 12,4

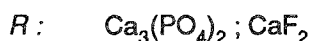
II-4-1 - Préparation de l'acide orthophosphorique

II-4-1-1 - Cet acide fut découvert à la fin du XVII^e siècle par Boyle. Il obtint, par combustion du phosphore, le dimère du pentaoxyde de diphosphore (ou anhydride phosphorique) dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique, communément appelé acide phosphorique. Ecrire et équilibrer les équations des 2 réactions.



II-4-1-2 - Industriellement, l'acide est obtenu par action de l'acide sulfurique sur la fluoroapatite, minéral naturel qui peut être considéré comme un complexe de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium :

quelles sont les formules de ces deux sels ?



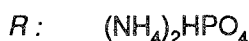
II-4-1-3 - Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction de l'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique.



Remarque : le traitement de la fluoroapatite conduit au fluorure d'hydrogène (HF), comme sous-produit. Celui-ci est éliminé du réacteur par aspiration et utilisé ultérieurement, par exemple, pour la préparation des fluorures (NaF...).

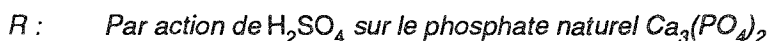
II-4-2 - Le phosphate diammonique

Par action de l'ammoniac sur l'acide orthophosphorique, on peut obtenir du phosphate diammonique (DAP) de masse molaire 132 g.mol^{-1} . Quelle est sa formule ?

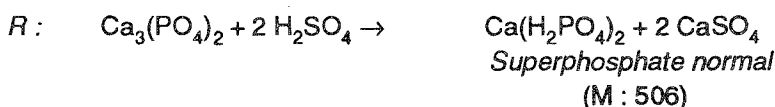


II-4-3 - Superphosphate

II-4-3-1 - Comment prépare-t-on un superphosphate ?

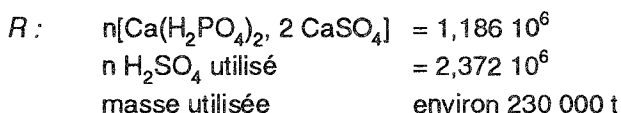


II-4-4-2 - Ecrire l'équation de la préparation d'un superphosphate normal.



II-4-3-3 - Calculer la masse d'acide sulfurique pur utilisée par an dans la production française de superphosphate normal qui s'élève à 600 000 t.

On donne en g.mol^{-1} : H : 1 ; O : 16 ; P : 31 ; S : 32 ; Ca : 40



II-5 - Pour nourrir la population de la planète en l'an 2000, il faudra réaliser, sur tous les sols cultivés de la Terre, la même productivité qu'en Europe de l'Ouest aujourd'hui. Ce but peut être atteint grâce aux engrais et aux produits phytosanitaires.

Le tableau qui suit répertorie quelques caractères économiques des industries des engrais (E) et des produits phytosanitaires (P). Indiquer par E ou par P à laquelle de ces deux industries s'applique chacune des caractéristiques.

Caractères	P ou E
Industrie à faible valeur ajoutée	
Synthèse délicate, innovation et recherche	
Procédés de fabrication connus de longue date	
Molécules organiques complexes, chimie fine	
Tonnages importants	
Industrie en expansion constante	

R : dans l'ordre : E - P - E - P - E - P

III - UTILISATIONS - MODE D'ACTION - "NUISANCES" DES ENGRAIS

III-1 - Certains engrais chimiques comportent une forte proportion de nitrate d'ammonium.

III-1-1 - Quel est le principal intérêt de l'utilisation de cet engrais ?

R : L'azote y figure sous deux formes : NO_3^- assimilable rapidement, NH_4^+ assimilable après transformation.

III-1-2 - Quels risques présentent une utilisation trop massive ?

R : Lessivage de NO_3^- et pollution ; favorise la verse des céréales (fragilisation des tiges) ; diminue la qualité de certains légumes (trop forte teneur en eau, pomme de terre, par exemple).

III-1-3 - Un apport d'engrais azoté s'avère nécessaire, alors que les cultures sont en cours de végétation. Lequel choisir : fumier, nitrate de sodium ou urée ?

R : Nitrate de sodium, NO_3^- étant la seule forme assimilable rapidement.

III-1-4 - Le sulfate d'ammonium est-il conseillé pour les terrains trop acides ou trop basiques ?

R : Basiques (acidité de NH_4^+)

Bordeaux 89

III-2 - L'azote sous forme organique

III-2-1 - Citer deux engrais d'origine organique

R : Fumier, varechs, guano...

III-2-2 - Définir un engrais vert.

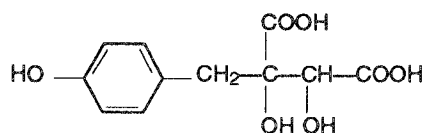
R : Cultures destinées à être enfouies (légumineuses), afin de servir d'engrais aux cultures suivantes.

III-3 - L'assimilation des engrais phosphatés.

III-3-1 - Quel intérêt présente le superphosphate par rapport au phosphate naturel ?

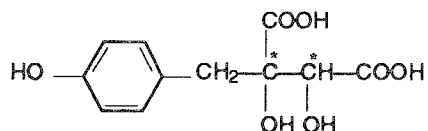
R : Soluble dans l'eau, facilement assimilable par les plantes.

III-3-2 - L'acide piscidique est sécrété par les racines de certaines légumineuses tropicales telles que le *Cajanus cajan* utilisé dans les assolements en Inde. L'acide piscidique permet aux plantes d'assimiler directement les phosphates de fer (III). Cet acide a pour formule :



III-3-2-1 - Indiquer par un astérisque (*) le (ou les) atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) dans cette molécule.

R :



Citer au moins deux fonction présentes dans cet acide.

R : Phénol, acide, alcool

III-4 - HNO_3 et fertilisation (ou pollution ?)

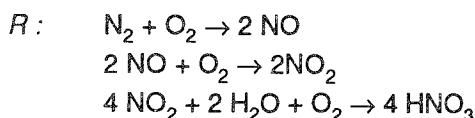
III-4-1 - Le diazote et le dioxygène réagissent-ils facilement l'un avec l'autre ? OUI NON

R : Non

Indiquez une observation justifiant votre réponse :

R : Présence de N_2 et O_2 dans l'air atmosphérique

III-4-2 - En présence d'éclair, lors des orages, le diazote et le dioxygène réagissent pour donner du monoxyde d'azote, puis du dioxyde d'azote et enfin en présence de vapeur d'eau, de l'acide nitrique. Ecrire les équations bilan de ces trois réactions.



II-4-3 - La masse moyenne annuelle d'acide nitrique apportée par les pluies sur le territoire français métropolitain ($550\,000\text{ km}^2$) est de $3.85.10^5$ tonnes en tenant compte de toutes les sources d'acide nitrique. Calculer la masse moyenne d'azote apportée annuellement, à l'hectare, par ces pluies nitriques.

R : 1,6 kg

Sachant que la masse d'azote apportée sous forme d'engrais artificiels s'élève, en moyenne, à 100 kg par hectare et par an, en déduire si les pluies nitriques ont, sur la fertilisation des sols, un rôle important ? négligeable ?

R : Négligeable

Concours national 89 et Toulouse 89

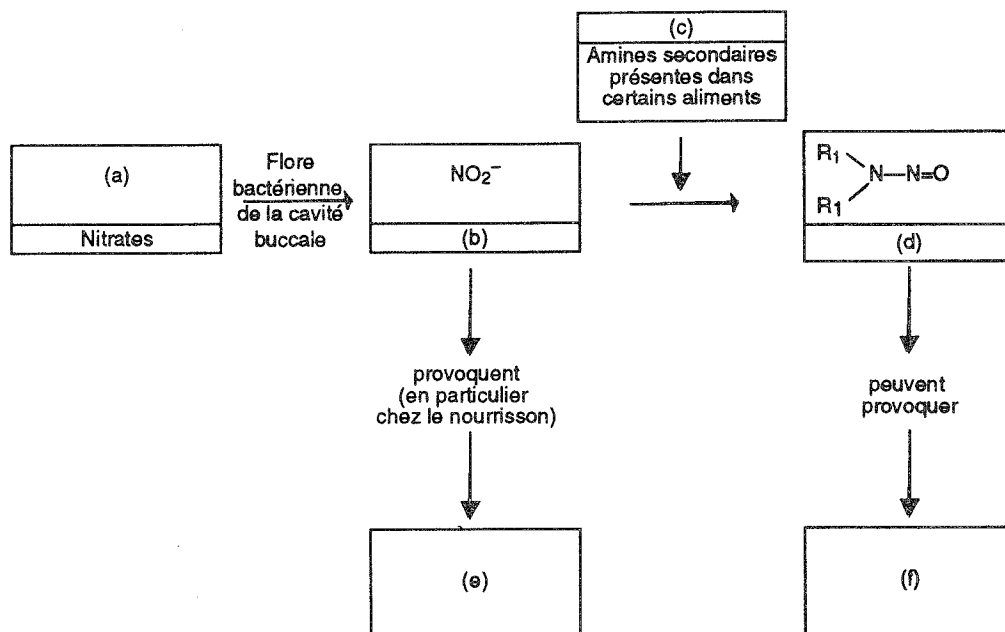
Remarque : de toute façon, si la teneur était suffisante pour que HNO_3 ait un rôle fertilisant, l'effet néfaste de la fonction acide interviendrait bien avant.

III-5 - Quelle carence est responsable de la chlorose.

R : Carence en Fe et Mo.

III-6 - Compléter les cases ci-dessous :

Dans le corps humain :



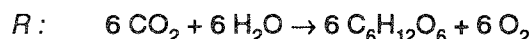
R : (a) : NO_3 (b) : nitrites (c) $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{matrix}$
 (d) : nitrosamines ; (e) : méthémoglobinémie (f) : cancer

RÉFÉRENCE : NITRAT-STORY

DEUXIEME PARTIE : LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

II-I - LA SYNTHÈSE CHLOROPHYLLIENNE

II-1-1 - Ecrire l'équation bilan de cette réaction :



II - 1 - 2 - Les 15 phrases qui suivent constituent autant de propositions concernant la synthèse chlorophyllienne. Indiquer par une croix dans la case qui convient si chacune d'entre elles est juste ou fausse.

PROPOSITIONS	JUSTE	FAUSSE
1 - Les premières études sur la synthèse (ou assimilation chlorophyllienne) sont une conséquence directe de la première révolution industrielle (développement des applications de la machine à vapeur de 1770 à 1830).		
2 - Elles ont été publiées en 1788 par le physiologiste genevois Jean Senebier et ont vu leur validité confirmée en 1798 par Nicolas Théodore de Saussure.		
3 - Cette synthèse constitue l'un des principaux travaux de l'École de Lavoisier (1743-1794) et de ses disciples (Priestley, mort en 1804 et Mayer qui a énoncé le principe de la conservation de l'énergie en 1842).		
4 - Ces travaux ont montré que l'assimilation chlorophyllienne et la respiration animale sont deux processus antagonistes, c'est-à-dire aux conséquences inverses.		
5 - La synthèse chlorophyllienne aurait plusieurs origines, dont l'une serait thermique : "l'effet de serre" ferait que les cellules végétales "s'ouvrent" sous l'action de la chaleur et arrivent ainsi à mieux capter le gaz carbonique de l'air ambiant.		
6 - La seconde cause, associée à l'effet de serre serait le rayonnement U.V. du soleil (180 à 380 nm).		
7 - La synthèse chlorophyllienne est provoquée par la lumière visible (380 à 750 nm) qui excite des empilements de molécules de chlorophylle contenues dans les cellules végétales.		
8 - Cette excitation photonique est transmise au niveau de sites privilégiés (les photosystèmes I et II) où ont lieu les deux réactions photochimiques de décomposition de l'eau et de transfert d'une paire d'électrons ainsi que d'un proton sur le NADP^+ ; la réaction thermique (cest-à-dire non photochimique) de réduction du dioxyde de carbone en un précurseur des sucres ayant lieu de son côté par l'intermédiaire du NADPH formé.		
9 - La formation du dioxygène s'avère être ainsi une conséquence de la réduction du dioxyde de carbone conformément à l'équation : $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + [\text{HCHO}]$		
10 - Comme on le voit, la synthèse chlorophyllienne est une réaction en une seule étape		

PROPOSITIONS	JUSTE	FAUSSE
11 - Au cours de cette synthèse, l'enzyme NADP ⁺ , espèce qui évolue vers NADPH sous l'action des protons et des électrons issus de la décomposition photochimique de l'eau, est régénérée à la fin d'un		
12 - Pratiquement, la totalité du dioxygène de l'atmosphère actuelle provient des molécules d'eau impliquées dans la synthèse chlorophyllienne.		
13 - Dans cette synthèse, la réduction du dioxyde de carbone n'est pas une réaction photochimique.		
14 - De l'eau se forme parallèlement à la réduction du dioxyde de carbone		
15 - Au niveau de l'équation bilan, l'assimilation chlorophyllienne constitue un cas particulier d'une réaction entre le dioxyde de carbone, un accepteur d'hydrogène et un donneur d'hydrogène.		

R: 1 → F; 2 → V; 3 → F; 4 → V; 5 → F
 6 → F; 7 → V; 8 → F; 9 → V; 10 → F
 11 → F; 12 → V; 13 → F; 14 → V; 15 → F

Nice 1990-1991

II - 2 - LES PESTICIDES

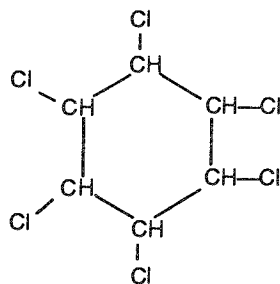
II-2-1 - Le lindane[®] est le nom commercial d'un insecticide dont le nom officiel est hexachlorocyclohexane, en toute rigueur : 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane.

Donner sa formule moléculaire :

R: C₆H₆Cl₆

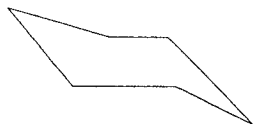
II-2-2-2 - Écrire sa formule développée plane

R:



II-2-1-3 - Dessiner la forme réelle du cycle (ou conformation) la plus stable.

R:



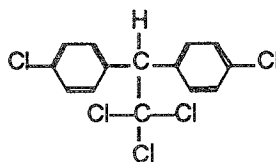
II-2-1-4 La demi-vie du lindane est de 2 ans. Pourquoi est-ce préjudiciable à l'environnement ?

R : persistance de la toxicité, rémanence

Amiens, Pau 1989

II-2-2 - Le D.D.T. est un insecticide de formule :

Il a permis d'enrayer les grandes épidémies (typhus, malaria...). Cependant, il constitue un danger à long terme. Au bout de 17 ans, il subsiste encore 39 % du D.D.T. répandu dans le sol. L'Homme lui-même est contaminé. Dans les années 60-70, les graisses d'un Américain contenaient en moyen 12 ppm de D.D.T., celles d'un Français 5,2 ppm. Dans la plupart des pays industrialisés, son utilisation est donc interdite.



II-2-2-1 - A l'aide de la formule développée, justifiée le sigle D.D.T.

R : dichloro-diphényl-trichloroéthane

II-2-2-2 - Donner la signification de ppm

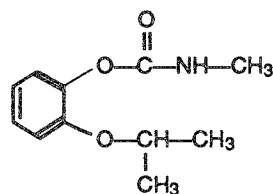
R : partie par million

II-2-2-3 - Le D.D.T. fut préparé pour la première fois en 1874 ? 1926 ? 1942 ? 1966 ?

R : préparé en 1874, utilisé pour la première fois en 1939 en Suisse contre les doryphores.

Paris, Dijon 1989

II-2-3 - Le Baygon® est un autre insecticide utilisé actuellement. Sa formule semi-développée est la suivante :



Donner le nom des fonctions chimiques ou liaisons présentes dans ce composé.

R : $\begin{array}{l} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ fonction ester
 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ fonction éther oxyde
 $\begin{array}{l} -\text{C}-\text{NH}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ fonction amide
 $\begin{array}{l} \text{O}-\text{C}-\text{NH}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ fonction carbamate

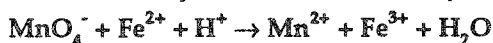
Paris 1989

II-4 Poudre KB jardin

On utilise une poudre KB jardin dans la lutte contre la chlorose. Cette poudre est conditionnée en paquet de 200 g qui contient 28 % en masse de $\text{Fe}_{\text{A}}\text{II}$. On dose 100 mL d'une solution contenant 4 g de poudre par du permanganate de potassium de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La masse molaire du fer est $\text{Fe} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

II-4-1 - Compléter l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu



R : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

II-4-2 - Préciser l'oxydant et le réducteur

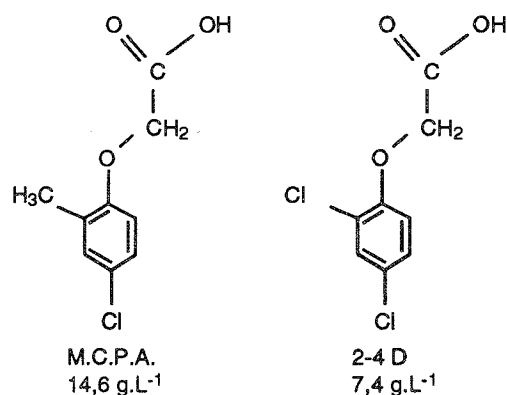
R : Oxydant MnO_4^- ; Réducteur Fe^{2+}

II-4-3 - Calculer le volume de permanganate ajouté au point d'équivalence du dosage de l'échantillon de poudre KB jardin : 8 cm^3 ? 80 cm^3 ? 800 cm^3 ?

R : 80 cm^3

Limoges 1989

II - 5 Le Gésal® est un désherbant présenté en bombe aérosol de 270 mL. Il associe deux produits actifs : le MCPA et le 2-4 D.



II-5-1 - Calculer la concentration molaire du MCPA

R : 0,073 mol.L⁻¹

II-5-2 - Calculer la concentration molaire du 2-4 D

R : 0,033 mol. L⁻¹

Calculer les masses de MCPA et de 2-4 D contenues dans une bombe aérosol

R : ≈ 4 g de MCPA et 2 g de 2-4 D

Nice, Toulon 1989

II - 6 Fongicides

II-6-1 - Citer un fongicide très utilisé dans la lutte contre le mildiou

R : le sulfate de cuivre (bouille bordelaise, bouillie bourguignonne)

II-6-6 - Donner la composition chimique de la bouillie bordelaise

R : CuSO₄, 5H₂O et Ca(OH)₂

II-6-3 - Que signifie l'expression "soufre micronisé" ? Quelle est l'utilisation de ce soufre ?

R : soufre réduit en poudre très fine, utilisé dans la lutte contre l'oïdium.

Toulouse, Nancy-Metz 1989

Additifs alimentaires

On trouvera ici :

- un questionnaire portant sur des additifs alimentaires et plus particulièrement des édulcorants
- une manipulation consistant à extraire l'acide benzoïque d'une solution dans le toluène
- une préparation de l'acide benzoïque
- la réaction de Cannizzaro du benzaldéhyde
- une préparation et un dosage de l'acide orthoborique
- le dosage des sucres d'un jus d'orange (protocole)
- la séparation des acides d'un vin par CCM

PARTIE A : QUESTIONNAIRE

I - EXEMPLES D'ADDITIFS ALIMENTAIRES

1-1 Notre nourriture contient :

- des aliments ou nutriments
- des additifs
- des contaminants
- des auxiliaires technologiques

Donner à chaque fois un exemple

R : - nutriments : les nutriments fournissent l'apport énergétique nécessaire à la vie ; ils apportent des protéines, des lipides, des glucides, ainsi que des vitamines et des oligo-éléments

- additifs : ce sont des substances chimiques incorporées volontairement au cours de la fabrication des aliments ; elles empêchent les proliférations microbiennes ou les oxydations, ou bien elles préservent les qualités organoleptiques, sans nuire aux qualités nutritionnelles de l'aliment, ou encore elles améliorent l'aspect des aliments. Exemples : colorants, antioxydants, agents émulsifiants, gélifiants

- contaminants : ce sont des substances étrangères apportées accidentellement par le milieu extérieur. Exemples : résidus des traitements utilisés en agriculture (pesticides et insecticides retrouvés dans les végétaux) ou des produits utilisés dans les élevages (hormones)

- auxiliaires technologiques : il s'agit de substances ajoutées uniquement dans un but technologique : elles exercent un rôle à un moment donné de la fabrication. Contrairement aux additifs, les auxiliaires ne devraient pas subsister dans les aliments, ce qui n'est évidemment pas entièrement réalisable dans l'absolu. Exemples : agents de lavage (le lavage des légumes consommés crus est réalisé dans un bain légèrement javellisé pour éliminer les vers parasites et les germes bactériens), solvants (par exemple solvant d'extraction pour décaféiner le café).

1-2 Les additifs alimentaires autorisés sont affectés d'un nombre précédé de la lettre E. Cette nomenclature est-elle française, européenne, mondiale ? Que signifie le sigle D.J.A. ?

R : européenne ; D.J.A. : dose journalière acceptable pour l'homme

1-3 Il y a environ 50, 100, 250 ou 400 additifs autorisés ?

R : 400

1 - 4 Quel est le code correspondant aux conservateurs ?

R : série 200

1 - 5 Citer un additif correspondant à la catégorie E 100 et E 199 (colorants alimentaires)

R : chlorophylle, tartrazine, carotène

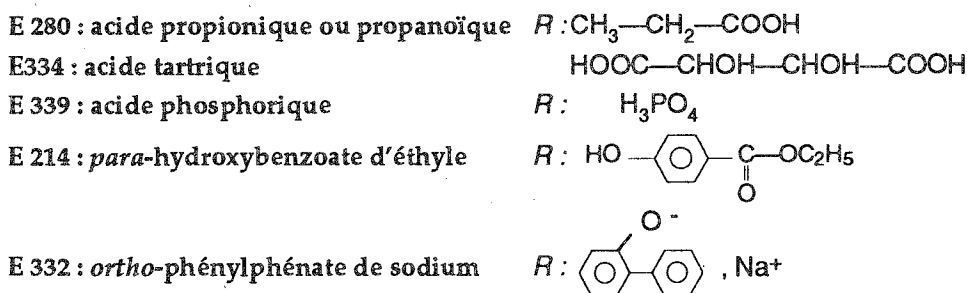
1 - 6 Citer un additif correspondant à la catégorie E 300 à E 321 (antioxydants).

R : acide ascorbique

1 - 7 Indiquer la catégorie à laquelle appartiennent les additifs suivants :

E 101 Riboflavine	<i>R : colorant</i>
E 226 Sulfite de calcium	<i>conservateur</i>
E 300 Acide ascorbique	<i>antioxygène</i>
E 420 Sorbitol	<i>agent de texture</i>
E 330 Acide citrique	<i>antioxygène</i>
E 290 Anhydride carbonique	<i>conservateur</i>
E 422 Glycérol	<i>agent de texture</i>
E 160 Carotène	<i>colorant</i>

1 - 8 Donner la formule des produits chimiques suivants, utilisés comme additifs alimentaires :



1 - 9 Le diphenyle a été utilisé pour assurer la conservation de certains agrumes. Donner sa formule.

R : 

Pau, Paris, Bordeaux, Clermont, Concours National 90,
 Dijon, Limoges, Bordeaux, Clermont, Orléans-Tours 91

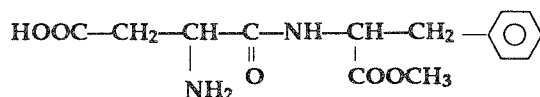
II - LES ÉDULCORANTS DE SYNTHÈSE

Les édulcorants de synthèse sont destinés à remplacer le saccharose naturel. Ils sont utilisés par les diabétiques et les personnes soucieuses de limiter leur apport calorique.

2 - 1 Citer les noms de 2 végétaux d'où est extrait le saccharose.

R : canne à sucre, betterave sucrière

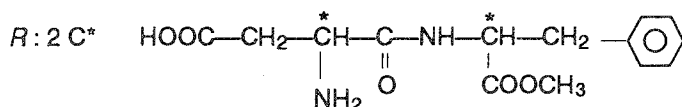
2 - 2 L'aspartame est un édulcorant largement diffusé. Sa formule est :



2-2-1 Citer, en les précisant, toutes les fonctions chimiques présentes dans la molécule d'aspartame.

R : fonction acide carboxylique : —COOH
 fonction amine : —NH_2
 fonction amide : —CO—NH—
 fonction ester : —COOCH_3

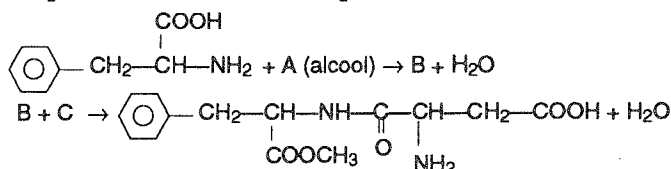
2-2-2 Combien y-a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'aspartame ? Combien existe-t-il de stéréo-isomères ?



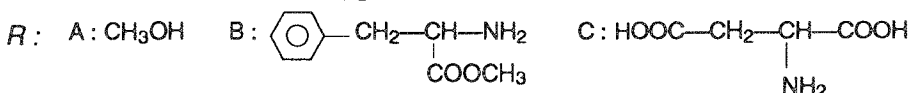
Il y a donc 4 stéréo-isomères

2-3 Synthèse de l'aspartame

La synthèse de l'aspartame peut se faire en deux étapes



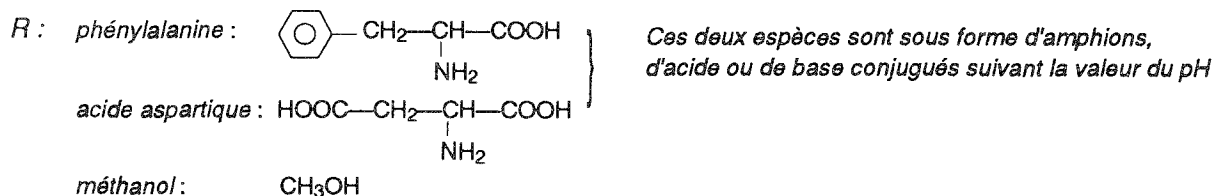
Donner les formules développées de A, B et C.



La dernière étape implique la protection d'une fonction acide carboxylique et l'activation de l'autre fonction.

2 - 4 L'aspartame se décompose lentement en solution aqueuse (si $\text{pH} < 3,5$ ou si $\text{pH} > 5$) en libérant trois sous produits : le méthanol, la phénylalanine (un acide aminé), l'acide aspartique (un acide aminé).

Sachant de plus que l'acide aspartique possède deux fonctions acide carboxylique, proposer une formule pour chacun de ces produits.



2 - 5 On donne, en partie, les compositions de deux limonades : une limonade "classique" et une limonade "basse calorie"

Produits	Limonade "classique"	Limonade "basse calorie"
sucres	7	-
saccharine	0,007	0,011
aspartame	-	0,017
acide citrique	0,22	0,26
citrate de sodium	-	0,05
acide benzoïque	-	0,015

Pourquoi ajoute-t-on du citrate de sodium dans la limonade "basse calorie" ? Pourquoi ajoute-t-on également de l'acide benzoïque ?

R : on ajoute du citrate de sodium afin d'obtenir un milieu tampon et ainsi d'éviter l'hydrolyse de l'aspartame (qui perdrait ainsi son pouvoir sucrant). L'acide benzoïque est un anti-oxygène.

2 - 2 La D.J.A. pour l'aspartame est de 40 mg/kg et par jour.

2-6-1 Calculer la quantité maximale de boisson "light" qu'un adolescent de 50 kg peut consommer sachant que celle-ci contient 500 mg d'aspartame par litre ?

R : 4 l

2-6-2 A cause de quel produit une importante consommation d'aspartame peut-elle être dangereuse ?

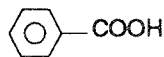
R : le méthanol

Bordeaux, Poitiers 90,
 Bordeaux, Dijon, Clermont, Créteil, Lyon, Nancy-Metz 91

PARTIE B : ASPECT EXPÉRIMENTAL

L'ACIDE BENZOÏQUE

L'acide benzoïque (acide benzène carboxylique)



est utilisé comme conservateur dans l'industrie

agro-alimentaire ; c'est un additif alimentaire autorisé dont le code européen est "E 210" ; il est utilisé par exemple dans les boissons rafraîchissantes sans alcool. Nous présentons ci-dessous trois sujets de travaux pratiques portant sur l'acide benzoïque.

Extraction de l'acide benzoïque d'une solution dans le toluène (manipulation)

I - DOCUMENTATION

I - 1 - Références : Paris 91, Lyon 91

I - 2 - Index thématique : extraction, techniques de chimie organique

I - 3 - Utilisation : classes de Terminale

II - RECHERCHE D'UNE PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

L'acide benzoïque est fabriqué par oxydation du toluène $C_6H_5CH_3$. On dispose donc, à la suite d'une telle réaction, d'une solution d'acide benzoïque dans le toluène : il s'agit d'extraire l'acide benzoïque du toluène. A partir des données ci-dessous, déterminer, en le justifiant rapidement, un protocole expérimental qui permette de récupérer l'acide benzoïque pur : il ne faut pas faire de calculs mais décrire une succession d'opérations. On dispose de toute la verrerie nécessaire et comme produits chimiques : la solution mère d'acide benzoïque dans le toluène, une solution de soude assez concentrée (10 % en masse), une solution de chlorure d'hydrogène assez concentrée (10 % en masse), de l'eau, de papier pH... et tout autre réactif classique.

Données :

Toluène :	$C_6H_5CH_3$	$M = 92 \text{ g mol}^{-1}$	$\rho = 867 \text{ kg m}^{-3}$	Téb : 111 °C
Eau :	H_2O	$M = 18 \text{ g mol}^{-1}$	$\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$	Téb : 100 °C
Acide benzoïque :	C_6H_5COOH	$M = 122 \text{ g mol}^{-1}$	$pK_a = 4,2$	Tfus > 100 °C

Eau et toluène non miscibles

Solubilité de l'acide benzoïque : à 20 °C dans l'eau : 3,4 g/l, dans le toluène : 110 g/l.

Masses molaires atomiques (g mol^{-1}) : Na : 23 H : 1 Cl : 35,5 O : 16

R : on utilise le fait que le benzoate de sodium contenant l'ion benzoate (base conjuguée de l'acide benzoïque) est très soluble dans l'eau, mais par contre insoluble dans le toluène.

On ajoute donc, dans la solution mère d'acide benzoïque dans le toluène suffisamment de soude pour amener le pH à une valeur supérieure à $pK_a + 1$, puis à l'aide d'une ampoule à décanter, on sépare les deux phases : la phase aqueuse inférieure (qui contient le benzoate de sodium) et la phase organique (toluène). La phase aqueuse est acidifiée par la solution de chlorure d'hydrogène de façon à amener le pH à une valeur inférieure à $pK_a - 1$: l'acide benzoïque, très peu soluble dans l'eau, précipite ; on filtre alors sur Büchner.

III - MANIPULATION

On part de 30 ml de solution mère à mesurer précisément.

III-1 Ajouter 15 ml de la solution de soude et agiter.

Observation expérimentale :

R : apparition de deux phases

Quel est le rôle de cette opération ?

R : obtenir le benzoate de sodium

III - 2 - Appliquer la technique habituelle pour extraire. Réserver la phase aqueuse.

Où se trouve-t-elle ? Justifier

R : c'est la phase inférieure car le toluène est moins dense que l'eau.

Extraire le reste d'acide benzoïque de la phase organique par une deuxième portion de 15 ml de soude.

Commentaire sur cette technique de double extraction

R : le rendement d'une extraction multiple (2 fois 15 ml de soude) est supérieur à celui d'une extraction simple (30 ml en une fois).

III - 3 - Rassembler les deux phases aqueuses d'extraction dans un même erlenmeyer

Calculer la quantité de matière d'acide benzoïque présente dans les 30 ml de solution mère si la solution était saturée.

R : 0,027 mol

Calculer la quantité de matière de soude dans le volume total que vous avez utilisé pour l'extraction.

R : 0,075 mol

Conclusion ?

R : la soude est en excès

Vérification qualitative expérimentale :

R : à l'aide de papier pH

III - 4 - Additionner à la solution aqueuse obtenue ci-dessus, 70 ml environ de la solution à 10 % de chlorure d'hydrogène.

Observation :

R : apparition d'un précipité

Interprétation :

R : il s'agit de l'acide benzoïque

Calculer la quantité de matière de chlorure d'hydrogène contenue dans les 70 ml versés ci-dessus.

R : 0,191 mol

Conclusion

R : HCl est en excès

Vérification :

R : à l'aide du papier pH

III - 5 - Quel est à peu près le pH du milieu ? Quelle doit être, au maximum, la valeur du pH de la phase aqueuse à ce stade de la manipulation ? Justifier rapidement.

R : pH = 1

$\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$, c'est-à-dire $\text{pH} < 3$ de façon que la quantité de benzoate de sodium soit négligeable.

III - 6 - Laisser reposer 5 minutes ; pendant ce temps, préparer le matériel de filtration et tarer un

réipient.

III - 7 - Filtrer sur Büchner. Essorer soigneusement pendant 5 minutes. Récupérer les cristaux dans le réipient préalablement taré, après les avoir séchés entre deux feuilles de papier filtre. Peser.

III - 8 - Noter la masse d'acide benzoïque récupéré. Calculer le rendement de l'extraction. Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque au banc Kofler (remarque : la vapeur d'eau qui se dégage contient un peu d'acide benzoïque et éventuellement des traces de HCl, ce qui la rend très irritante).

$R : \rho = m/3,3$ (m en g)

III - 9 - S'il reste du temps, on peut effectuer une recristallisation dans l'eau.

Préparation de l'acide benzoïque (manipulation)

I - DOCUMENTATION

I - 1 - Référence : Dijon 91

I - 2 - Index thématique: oxydation en chimie organique

I - 3 - Utilisation : classes techniques

II - Principe de la manipulation

Vous préparerez l'acide benzoïque en oxydant, en milieu basique, le chlorure de benzyle par le permanganate de potassium.

Avant de commencer cette préparation, vous vérifierez par un dosage la pureté du permanganate de potassium utilisé dans cette manipulation. Les questions relatives à la manipulation sont dans la partie VI et les données sont rassemblées dans la partie IV.

II - 1 - Dosage d'une solution de permanganate de potassium par une solution d'acide oxalique (acide éthanedioïque).

En milieu acide, en présence de certains réducteurs, les ions permanganate MnO_4^- sont réduits en ions manganèse (II) Mn^{2+} . Le réducteur choisi dans ce dosage est l'acide oxalique, qui s'oxyde selon l'équation de demi-réaction : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

II - 2 - Oxydation du chlorure de benzyle par le permanganate de potassium

En milieu basique, en présence de certains réducteurs, les ions permanganate sont réduits à l'état de dioxyde de manganèse MnO_2 . Dans cette partie de la manipulation, le réducteur est le chlorure de benzyle. On considérera que ce composé s'oxyde selon l'équation de demi-réaction :



Remarque : il y a en fait d'abord hydrolyse du chlorure de benzyle en alcool benzylique, puis oxydation en anion benzoate.

III - Risques inhérents aux produits : précautions

Acide oxalique produit caustique pour la peau et toxique par ingestion. Lors du dosage, la solution d'acide oxalique sera prélevée en utilisant une poire d'aspiration.

Les vapeurs de chlorure de benzyle provoquent une irritation de la peau, des muqueuses respiratoires et oculaires (le chlorure de benzyle est un lacrymogène puissant). La manipulation de ce produit s'effectuera sous hotte ventilée ; on utilisera des gants et des lunettes de protection pendant toute la phase de préparation de l'acide benzoïque.

Acide chlorhydrique concentré : liquide très corrosif. On prendra avec ce liquide les mêmes précautions

qu'avec le chlorure de benzyle.

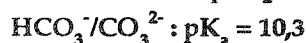
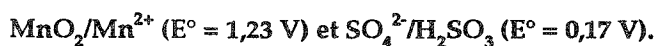
IV - Données

nom	formule	masse molaire (g/mol)
permanganate de potassium	KMnO_4	158
chlorure de benzyle	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	127
carbonate de sodium	Na_2CO_3	106
sulfite de sodium	Na_2SO_3	126
acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	122

- chlorure de benzyle — température d'ébullition : 179,4 °C sous 1 bar ; masse volumique : 1 104 kg/m³ à 15 °C

- acide benzoïque — solubilité dans l'eau : 3,4 g/l à 20 °C et 68 g/l à 95 °C ; le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau.

- dioxyde de manganèse : solide brun ; lors de la manipulation (§ V-2-3) la dissolution du dioxyde de manganèse est consécutive à une réaction d'oxydoréduction ; les couples oxydant/réducteur qui interviennent dans cette réaction sont



V - MANIPULATION - MODE OPÉRATOIRE

V - 1 - Dosage de la solution de permanganate de potassium

Dans un erlenmeyer de 250 cm³, introduire un volume $V_1 = 20,0 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide oxalique et environ 5 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/5.

Agiter ; tiédir la solution. Ajouter quelques gouttes de la solution de permanganate de potassium à partir de la burette ajustée au zéro. Agiter et observer la décoloration de la solution. Poursuivre le dosage ; soit V_2 le volume versé à l'équivalence (on effectuera deux dosages au minimum).

V - 2 - Préparation de l'acide benzoïque

V - 2 - 1 La réaction sera effectuée dans un ballon tricol de 250 cm³ équipé d'un thermomètre, d'un agitateur électrique et d'un réfrigérant à reflux. Introduire dans ce ballon 2 g de carbonate de sodium, 100 cm³ d'eau, 4,5 g de permanganate de potassium et 2,2 cm³ de chlorure de benzyle.

V - 2 - 2 - Chauffer doucement en contrôlant la température qui ne devra pas dépasser 95 °C (noter régulièrement la température). Le dioxyde de manganèse précipite. Lorsque la réaction est terminée (60 à 90 min), laisser refroidir, puis verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 cm³.

V - 2 - 3 - Acidifier le mélange en ajoutant progressivement 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter ensuite 50 cm³ d'une solution à 20 % de sulfite de sodium. Agiter jusqu'à totale dissolution du dioxyde de manganèse.

V - 2 - 4 - Refroidir le bécher contenant la suspension, en le plaçant dans le la glace ; l'acide benzoïque précipite.

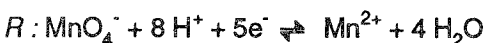
Filtrer sous vide (trompe à eau) les cristaux sur Büchner. Laver à l'eau froide puis essorer. Placer le précipité dans un petit cristalliseur préalablement taré et porter à l'étuve.

Mesurer la masse m de produit sec obtenu et déterminer la température de fusion du produit sec.

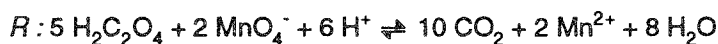
VI - QUESTIONS

VI - 1 Dosage de la solution de permanganate de potassium

V - 1 - 1 - 1 - Écrire l'équation de demi-réaction relative au couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



V - 1 - 1 - 2 - Écrire l'équation de la réaction de dosage de la solution de permanganate de potassium par la solution d'acide oxalique.



V - 1 - 1 - 3 - Quel est dans ce dosage, l'indicateur coloré ?

R : l'ion permanganate sert d'indicateur. L'équivalence correspond à la persistance de la coloration rose.

VI - 1 - 2 - 1 - Indiquer la valeur V_2 du volume de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence pour chaque essai ainsi que la valeur retenue.

$$R : V_2 = 20,0 \text{ cm}^3$$

VI - 1 - 2 - 2 - La concentration de la solution d'acide oxalique est C_1 mol/l. On désigne par C_2 la concentration de la solution de permanganate de potassium. Établir la relation qui relie C_1 , C_2 , V_1 et V_2 .

$$R : C_2 = \frac{2}{5} \cdot \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

VI - 1 - 2 - 3 - Sachant que $C_1 = 0,0500$ mol/l, calculer la concentration C_2 (la précision relative est 2 %).

$$R : C_2 = 0,0200 + 0,0005 \text{ mol/l}$$

VI - 1 - 3 - La solution de permanganate de potassium a été préparée en dissolvant 6,36 g de poudre dans un volume de 2 l. Conclusion ?

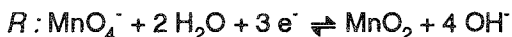
R : C_2 théorique = C_2 expérimental. Le permanganate de potassium utilisé est donc pur.

VI - 2 - Préparation de l'acide benzoïque

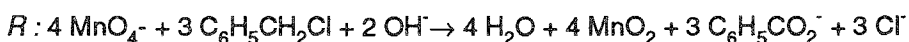
VI - 2 - 1 - 1 - Comment expliquez-vous qu'une solution de carbonate de sodium soit basique ?

R : CO_3^{2-} est la base conjuguée de HCO_3^-

VI - 2 - 1 - 2 - Écrire l'équation de demi-réaction relative au couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$.



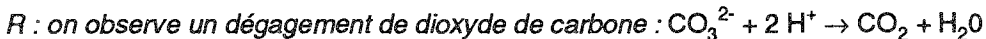
VI - 2 - 1 - 3 - Écrire l'équation de la réaction entre le chlorure de benzyle et les ions permanganate.



VI - 2 - 1 - 4 - Comparer les proportions utilisées aux proportions stœchiométriques.

R : MnO_4^- et CO_3^{2-} sont en excès

VI - 2 - 2 - 1 - Comment expliquer l'effervescence observée lorsqu'on verse l'acide chlorhydrique concentré dans le milieu réactionnel (SV-2-3) ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction.



VI - 2 - 2 - 2 Pourquoi l'acide benzoïque ne précipite-t-il qu'en milieu acide ?

R : le pK_a de l'acide benzoïque est 4,2. Sous forme de benzoate de sodium, composé ionique, prédominant à $\text{pH} > pK_a$, il est très soluble dans l'eau.

VI - 2 - 2 - 3 - Quelle quantité théorique d'acide benzoïque peut-on obtenir si la réaction d'oxydation est totale ?

$$R : m = 2,34 \text{ g}$$

VI - 2 - 3 - 1 - Proposer une méthode de purification du produit brut obtenu.

R : recristallisation dans l'eau

VI - 2 - 3 - 2 - Indiquer la masse de produit sec obtenu ainsi que la température de fusion du produit.

Réaction de Cannizzaro (protocole et manipulation)

I - DOCUMENTATION

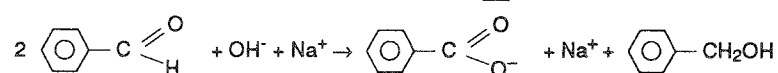
I - 1 - Référence : Créteil 91

I - 2 - Index thématique : dismutation en chimie organique, extraction sélective

I - 3 - Utilisation : classes techniques

I - 4 - Données

En milieu fortement basique, le benzaldéhyde de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ peut réagir suivant la réaction :



En fin de réaction, on obtient un mélange constitué principalement de phénylméthanol et de benzoate de sodium. Il peut rester aussi une partie des réactifs : benzaldéhyde et hydroxyde de sodium. Les tables donnent les renseignements suivants :

Réactifs	Masse molaire (g/mol)	Tfus (°C)	Téb (°C)	Densité	Solubilité			
					eau	éthanol	éther	acétone
acide benzoïque	122	122	249		*	*****	*****	*
benzoate de sodium	144				*****			
benzaldéhyde	106	- 56	178	1,04	*			*****
phénylméthanol	108	- 15	203	1,04	***	***	***	***
éther	74	- 116	34,5	0,71	*			*****

* : peu soluble *** : soluble ***** : très soluble

Na = 23 g/mol O = 16 g/mol C = 12 g/mol H = 1 g/mol

Le port des lunettes de protection est obligatoire dans les parties II et III utilisant des solutions acides et basiques concentrées.

II - SÉPARATION DU MÉLANGE RÉACTIONNEL PAR EXTRACTION

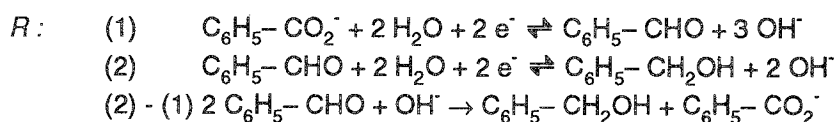
II - 1 - Protocole opératoire

La réaction étant relativement lente, on a laissé évoluer depuis plus de 24 heures, un mélange constitué de 5 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, de 25 ml d'eau et de 5 ml de benzaldéhyde dans l'erlenmeyer noté A, fourni sur la paillasse (on peut également chauffer 2 heures à reflux). S'il s'est formé du solide, ajouter avec précaution un peu d'eau et écraser le solide avec un agitateur. Verser le contenu de l'erlenmeyer A dans une ampoule à décanter. Rincer l'erlenmeyer avec 15 ml d'éther. Ajouter la phase étherée à la solution dans l'ampoule.

Agiter les deux phases dans l'ampoule. Laisser décanter. Faire passer la phase aqueuse dans l'erlenmeyer A et la phase étherée dans un autre erlenmeyer B. L'éther et l'eau étant partiellement miscibles, la solution aqueuse peut entraîner un peu d'éther et des produits solubles dans l'éther. On refait donc une nouvelle extraction à l'éther en suivant le même mode opératoire que précédemment. Joindre les phases étherées. Conserver la phase aqueuse.

II - 2 - Questions concernant l'expérience

II - 2 - 1 - En écrivant les deux équations de demi-réaction, retrouver l'équation-bilan de la réaction étudiée.



II - 2 - 2 - Montrer qu'il s'agit d'une dismutation

R : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ est oxydé en $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}^-$ et réduit en $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$

II - 2 - 3 - Préciser les substances chimiques majoritaires qui sont restées dans la phase aqueuse et les substances chimiques majoritaires qui sont passées dans la phase étherée.

R : dans la phase aqueuse : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}^- \text{Na}^+$, hydroxyde de sodium
dans la phase étherée : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ restant

II - 2 - 4 Représenter l'ampoule à décanter et les deux phases que l'on précisera.

II - 2 - 5 - La phase aqueuse est-elle acide ou basique ? Justifier

R : elle est basique car OH^- est en excès

III - Obtention et purification de l'acide benzoïque

III - 1 - Protocole opératoire

Tenir l'erenmeyer contenant la solution aqueuse avec une pince, le placer dans un cristalliseur contenant de la glace. Ajouter avec précaution de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à obtention d'un pH inférieur à 3 (vérifier à l'aide d'un papier pH). On observe la précipitation d'un solide blanc. Laisser refroidir jusqu'à précipitation totale. Filtrer le solide sous vide, le rincer à l'eau froide. Le presser avec un bouchon pour bien l'essorer. Récupérer le solide dans un bécher de 100 ml.

III - 1 - 1 - Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit quand on ajoute l'acide chlorhydrique.

R : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$

II - 1 - 2 - Quel est le solide qui précipite ?

R : l'acide benzoïque

III - 1 - 3 - Calculer la masse théorique d'acide que l'on peut espérer récupérer.

R : 3,0 g

III - 1 - 4 - Était-il nécessaire de peser avec précision le benzaldéhyde et l'hydroxyde de sodium ?

R : le benzaldéhyde étant l'espèce limitante est le seul à être pesé avec précision.

III - 2 - Recristallisation

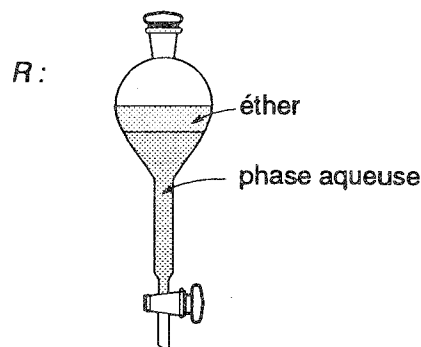
La technique de la recristallisation consiste à choisir un solvant dans lequel le produit est beaucoup moins soluble à froid que les impuretés qui l'accompagnent. Il faut également que la différence de solubilité du produit dans le solvant à froid et à ébullition soit importante.

On dissout le produit impur dans le minimum de solvant porté à ébullition (maximum de solubilité). Si l'on refroidit cette solution saturée, la majeure partie du produit pur cristallise. On suit la purification du produit en mesurant son point de fusion. On pourrait réaliser plusieurs recristallisations successives jusqu'à ce que la température de fusion n'évolue plus. On ne réalisera ici qu'une seule recristallisation.

Ajouter 20 ml d'eau dans le bécher contenant le solide. Chauffer jusqu'à ébullition et rajouter progressivement de l'eau jusqu'à dissolution totale. Laisser refroidir la solution. Quand elle est à température ambiante, placer le bécher dans un bain de glace. Filtrer le solide formé, sous vide ; essorer, récupérer le solide. Le sécher sur papier. Le placer à l'étuve pendant environ 1/4 d'heure. Peser le solide sec.

Définir, puis calculer le rendement.

R : rendement = masse obtenue/3,0



PRÉPARATION ET DOSAGE DE L'ACIDE ORTHOBORIQUE

MANIPULATION

I - DOCUMENTATION

- I - 1 - Référence : Champagne-Ardenne 90
- I - 2 - Index thématique : recristallisation, pH métrie
- I - 3 - Utilisation : classes de Premières et Terminales
- I - 4 - Prolongement : J.F. Verchère B.U.P. n°684 mai 1986 p. 871

II - THÉORIE

II - 1 - Généralités

L'acide borique ou orthoborique H_3BO_3 ou $B(OH)_3$ est un solide qui se déshydrate en HBO_2 quand la température s'élève au-dessus de $100^\circ C$.

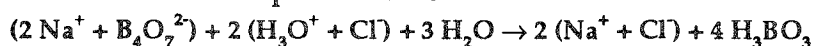
Il est utilisé pour la conservation des matières organiques dans l'industrie alimentaire. De plus, c'est un antiseptique léger, peu irritant et légèrement bactéricide (exemple : vaseline boriquée à 10 %, glycérine boriquée à 28 % ou eau boriquée à 3 % utilisée dans les rince-œil).

II - 2 - Principe de la préparation

La solubilité de l'acide borique dans l'eau varie beaucoup avec la température.

T ($^\circ C$)	0	20	100
solubilité (g/l)	20	52	391

Le tétraborate de sodium décahydraté ou borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) traité par un acide fort en présence d'eau conduit à la formation d'acide borique selon la réaction :

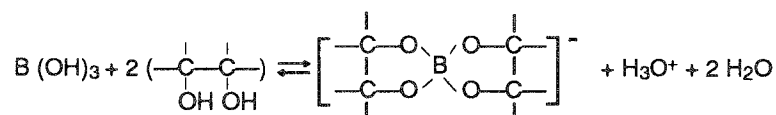


Par refroidissement, l'acide borique cristallise.

II - 3 - Principe du dosage

L'acide borique est un monoacide très faible ($pK_a = 9,2$). Son dosage direct par la soude est délicat en pH métrie (saut de pH très petit) et impossible en présence de phénolphthaléine.

Par contre, en présence d'un excès de polyol tel que le glycérol (ou propane-1,2,3-triol : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$) ou le mannitol (ou hexane-1,2,3,4,5,6-hexol : $CH_2OH-[CHOH]_4-CH_2OH$) la dissociation de l'acide n'est plus la même : elle est plus forte. Il y a formation d'un complexe selon la réaction :



On définit une constante d'acidité apparente K'_a dépendante de la concentration en mannitol par :

$$K'_a = \frac{[\text{complexe}] [H_3O^+]}{[B(OH)_3]}$$

III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

III - 1 - 1 - Préparation de l'acide borique

Dans un erlenmeyer de 250 ml, dissoudre à chaud (ébullition) 30 g de borax dans le minimum d'eau (entre 40 et 80 ml). Arrêter le chauffage et ajouter quelques gouttes d'hélianthine qui colore la solution en

jaune. Ajouter à la burette, dans la solution bouillante, de l'acide chlorhydrique concentré en agitant jusqu'au virage au rose franc (entre 8 et 15 ml).

Laisser refroidir à l'air 5 minutes, puis refroidir sous un courant d'eau froide et ensuite dans un bain d'eau glacée.

Filtrer sur Büchner (fixer la fiole à vide à l'aide d'une pince et d'une noix et humidifier le papier filtre).

Rincer l'erlenmeyer avec le minimum d'eau distillée glacée et verser sur le filtre les derniers cristaux.

III - 1 - 2 - Purification par recristallisation

Remettre tout le produit brut dans l'erlenmeyer et ajouter de l'eau bouillante jusqu'à dissolution totale.

Laisser refroidir à l'air lentement pendant une vingtaine de minutes, puis dans un bain d'eau glacée.

Filtrer sur Büchner, arrêter l'aspiration et rincer l'erlenmeyer avec le minimum d'eau distillée glacée.

Laver le produit sur le Büchner avec un peu d'eau glacée et remettre l'aspiration, puis tasser fortement les cristaux sur le Büchner. Continuer l'aspiration 3 min.

Étendre le produit sur du papier filtre épais et presser fortement entre plusieurs couches de papier filtre jusqu'à ce qu'il semble sec. Placer le solide sur un verre de montre propre et peser à 0,01 g près.

II - 1 - 3 - Dosage volumétrique du produit obtenu

Peser exactement (à 0,01 g près) une masse de produit voisine de 1 g. Dissoudre avec environ 50 à 100 ml d'eau. Ajouter 20 ml de glycérol (à l'éprouvette) puis quelques gouttes d'indicateur coloré (thymolphthaléine).

Doser par la solution de soude titrée jusqu'au virage de l'indicateur ; on pourra éventuellement faire deux essais.

III - 2 - Partie indépendante : détermination de la pureté d'un acide borique "impur" et de la constante d'acidité relative à l'acide borique complexé par le glycérol en excès.

L'impureté est sans action acido-basique.

Dans un bécher de 250 ml, introduire une masse voisine de 1,00 g (mesurée précisément à 0,01 g près) d'acide borique impur.

Ajouter environ 60 ml d'eau et 20 ml de glycérol.

Doser par pH métrie avec la solution titrée de soude après avoir standardisé le pH mètre à l'aide d'une solution tampon de pH = 7,0.

Les électrodes sont : une électrode de mesure (électrode de verre) et une électrode de référence (électrode au calomel saturé).

Remarque : il faut retirer les électrodes de la solution et les rincer aussitôt après usage car le borate est déconseillé pour l'électrode de verre.

Construire la courbe $\text{pH} = f(V)$ en serrant les points dans la zone d'équivalence.

Déterminer le point équivalent et la valeur de pK'_a .

IV - RÉSULTATS

VI - 1 - Données

Masses molaires en g/mol :	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$:	381,4
	NaCl :	58,45
	H_3BO_3 :	61,8

Solubilité de NaCl dans l'eau en g/l : 360 à 0 °C, 390 à 100 °C.

Solution de soude titrée : $c = 1,200 \text{ mol/l}$

Zone de virage de la thymolphthaléine : 9,3-10,5

IV - 2 - Détermination de pK'_a

R : $\text{pK}'_a = 5$ à 6 (pH à la demi-équivalence)

IV - 3 - 1 - Calculer le rendement global de la préparation III-1 (rapport de la masse de H_3BO_3 sec obtenue

à la masse théorique si la réaction était totale et l'acide borique insoluble dans l'eau à froid).

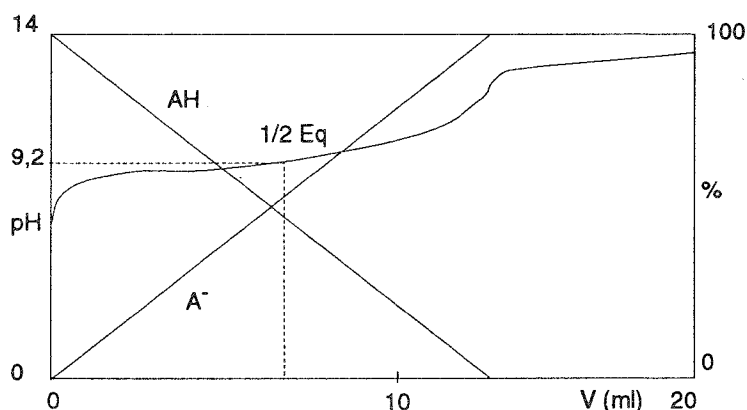
R : masse théorique : 19,44 g

IV - 3 - 2 - La quantité de NaCl obtenue en III-1 est-elle totalement soluble dans le volume d'eau utilisé ?

R : oui, car la réaction forme 9,2 g de NaCl dans environ 80 ml d'eau ; or, on peut dissoudre 28,8 g de NaCl dans 80 ml d'eau à 0 °C.

IV - 3 - 3 - Donner une allure précise de la courbe pH métrique qu'on aurait obtenue sans rajouter du glycérol dans III-2.

R :



IV - 3 - 4 - Calculer la pureté de l'acide borique impur (pourcentage en masse) dans III-2.

$$R : \text{pureté de l'acide borique} = 100 \frac{M_{\text{H}_3\text{BO}_3} C_{\text{NaOH}} V_{\text{éq}}}{m_{\text{acide borique impur}}}$$

DOSAGE DES SUCRES D'UN JUS D'ORANGE

PROTOCOLE

I - DOCUMENTATION

I - 1 - Référence : Paris 91

I - 2 - Index thématique : chromatographie, oxydoréduction, sucres

I - 3 - Utilisation : tous niveaux

Les fruits contiennent du saccharose et un mélange équi-moléculaire de glucose et de fructose provenant de l'hydrolyse du saccharose.

II - EXTRACTION DU JUS D'ORANGE

Presser l'orange et recueillir le jus. Afin d'éliminer la pulpe, centrifuger 3 min à 5 000 t/min.

Prélever 25,00 cm³ de liquide surnageant et diluer quantitativement à 100,0 cm³.

La solution obtenue ainsi est appelée solution J.

III - HYDROLYSE DU SACCHAROSE

Dans un erlenmeyer de 150 cm³, introduire 20,00 cm³ de solution J, ajouter 2 ml de solution d'invertase à 20 mg/cm³. incuber 15 min à 37 °C puis diluer quantitativement à 100,0 cm³

La solution ainsi obtenue est appelée solution H.

IV - CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

Réactiver la plaque 30 min à 105 °C. Verser le solvant (butanol : 5 volumes, acétone : 4 volumes, eau : 1 volume) dans la cuve et attendre la saturation.

Déposer les solutions J et H à l'aide de microcapillaires, sécher et procéder au développement de la plaque. Le chromatogramme obtenu après révélation est représenté par le figure 1.

La figure 2 représente le chromatogramme obtenu dans les mêmes conditions avec des solutions témoins à 1 % de glucose, de fructose et de saccharose.

V - DOSAGE DU GLUCOSE PAR IODOMÉTRIE

Le glucose est oxydé en acide gluconique $\text{CH}_2\text{OH}-[\text{CHOH}]_4-\text{CO}_2\text{H}$ par un excès de solution alcaline de diiode.

Après réaction, on acidifie, l'excès d'iode est régénéré, puis dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

Premier dosage

Dans un erlenmeyer, introduire :

$V = 5,00 \text{ cm}^3$ de solution J;

5 cm^3 d'eau distillée,

$V_1 = 15,00 \text{ cm}^3$ de solution de diiode de concentration $C_1 = 0,0500 \text{ mol/l}$, 5 cm^3 de soude à environ $2,5 \text{ mol/l}$.

Boucher. Laisser 30 min à l'obscurité.

Ajouter alors 8 cm^3 d'acide chlorhydrique à environ 2 mol/l .

Doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol/l}$. Le volume versé est $V_2 = 9,50 \text{ cm}^3$.

Deuxième dosage

On opère de même avec :

$V' = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution H,

10 cm^3 d'eau distillée,

$V'_1 = 15,00 \text{ cm}^3$ de solution de diiode de concentration C_1 ,

5 cm^3 de soude à environ $2,5 \text{ mol/l}$.

Après passage en milieu acide, on trouve que le volume versé de thiosulfate de sodium de concentration C_2 est égal à $V'_2 = 11,60 \text{ cm}^3$.

VI - QUESTIONS

VI - 1 - 1 - Le glucose et le fructose sont des hexoses de formules linéaires respectives :



Quelles fonctions organiques peut-on identifier dans chaque composé ?

R : glucose : alcool, aldéhyde

fructose : alcool, cétone

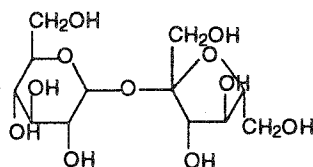
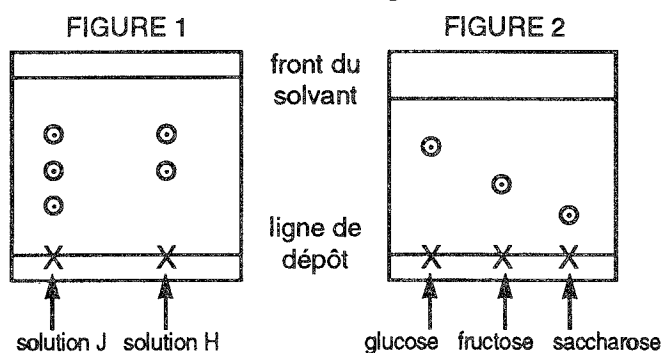
VI - 1 - 2 - Une représentation du saccharose est

Donner sa formule moléculaire

R : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

VI - 2 Extraction du jus d'orange

Allures des chromatogrammes :



VI - 2 - 1 - Nommer la verrerie utilisée pour la dilution du jus d'orange.

R : pipette jaugée pour les 25 ml et fiole jaugée pour la solution à 100 ml

VI - 2 - 2 - Décrire le mode opératoire

R : on prélève 25 ml à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans la fiole jaugée et on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

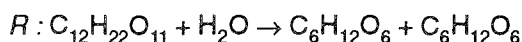
VI - 3 - Hydrolyse du saccharose

L'"invertase" est une enzyme.

VI - 3 - 1 - Quel est son rôle ?

R : c'est un catalyseur

VI - 3 - 2 - Écrire l'équation bilan de l'hydrolyse du saccharose.



VI - 4 - Chromatographie sur couche mince

VI - 4 - 1 - Quels sont les buts d'une chromatographie ?

R : séparer et identifier les constituants d'un mélange.

VI - 4 - 2 - Interpréter qualitativement le chromatogramme.

R : J contient un mélange de glucose, de fructose et de saccharose. H ne contient pas de saccharose. L'hydrolyse est donc totale.

VI - 4 - 3 - Calculer les différents rapports frontaux, puis annoter les schémas ci-dessous :

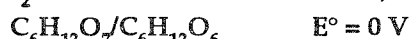
R : glucose G : $R_f = 0,71$

fructose F : $R_f = 0,46$

saccharose S : $R_f = 0,23$

VI - 5 - Dosage du glucose par iodométrie

On donne les potentiels standards des couples :

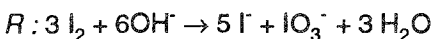


VI - 5 - 1 - A propos du diiode

VI - 5 - 1 - a- En pratique le diiode est dissous dans une solution d'iodure de potassium plutôt que dans de l'eau pure, pourquoi ?

R : le diiode est peu soluble dans l'eau. En présence d'ions I^- , I_2 est sous forme I_3^- .

VI - 5 - 1 - b- Écrire l'équation de la réaction de transformation de I_2 en milieu basique en ion iodure I^- et en ion iodate IO_3^-

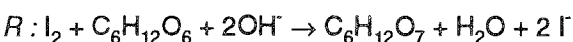


VI - 5 - 1 - c- Nommer ce type de réaction rédox

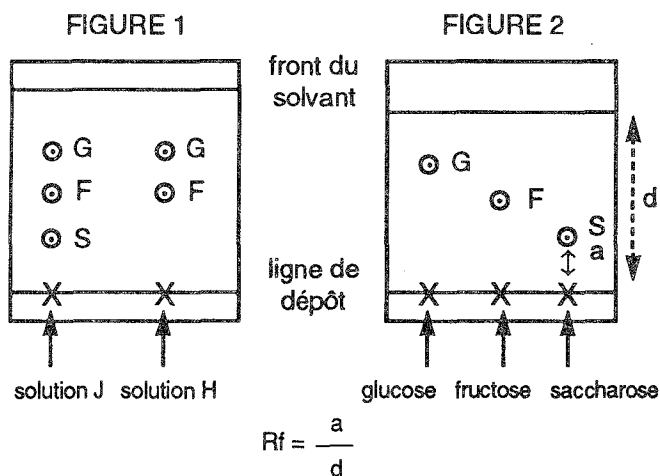
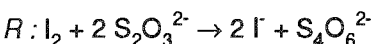
R : dismutation

VI - 5 - 2 - Le dosage de la solution J

VI - 5 - 2 - a- Écrire l'équation bilan d'oxydation du glucose par le diiode en milieu basique.



VI - 5 - 2 - b- Écrire l'équation bilan d'oxydation du thiosulfate par le diiode.



VI - 5 - 2 - c- Proposer un indicateur de fin de réaction

R : empois d'amidon ou thiodène

VI - 5 - 2 - d- D'après les résultats du dosage, exprimer littéralement la quantité de matière de diiode qui a oxydé le glucose contenu dans le volume V.

$$R : n_{I_2} = C_1V_1 - \frac{C_2V_2}{2}$$

VI - 5 - 2 - e- Calculer la concentration molaire en glucose de la solution J.

$$R : n_{I_2} = n_G$$
$$[G] = \frac{1}{V} [C_1V_1 - \frac{C_2V_2}{2}] = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$$

VI - 5 - 3 - Le dosage de la solution H

VI - 5 - 3 - a- Calculer la concentration molaire en glucose de la solution H

$$R : [G] = \frac{1}{V'} [C_1V_1 - \frac{C_2V'_2}{2}] = 0,017 \text{ mol.L}^{-1}$$

VI - 5 - 3 - b - Calculer la concentration molaire en glucose du jus d'orange.

$$R : [G] = 4 \times 0,055 = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$$

VI - 5 - 3 - c- Calculer la concentration molaire en saccharose du jus d'orange.

R : quantité de matière de saccharose dans 20 cm³ de J = 0,017 x 100 - 0,055 x 20 = 0,6 mmol

$$[S] = \frac{0,6}{20} \frac{100}{25} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$$

VI - 5 - 4 - Dans ce dosage, on néglige l'action du diiode sur un autre composant du jus d'orange. Lequel, pourquoi ?

R : le fructose car, possédant une fonction cétone, il ne s'oxyde pas.

SÉPARATION DES ACIDES D'UN VIN PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE MANIPULATION

I - DOCUMENTATION

I - 1 - Référence : Nice-Toulon 91

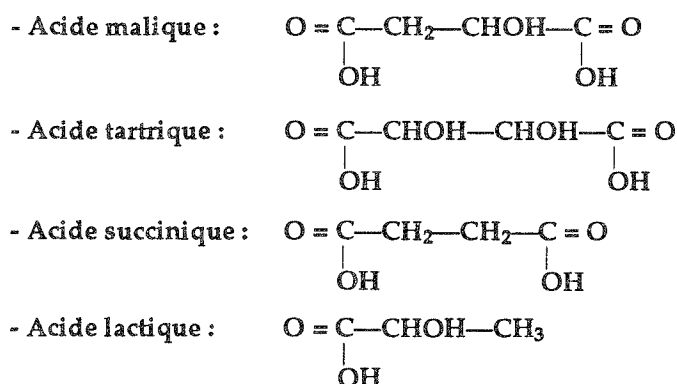
I - 2 - Index thématique : chromatographie

I - 3 - Utilisation : tous niveaux

II - QUELQUES INDICATIONS SUR LA VINIFICATION

La préparation d'un vin à partir du jus de raisin commence par la fermentation alcoolique qui conduit à la transformation des sucres en alcool. On peut arrêter l'évolution à ce stade par filtration. C'est le cas des vins blancs.

Le produit obtenu contient alors, à l'état de traces, plusieurs composés acides :



Pour les vins rouges, on favorise une deuxième fermentation qui décompose l'acide malique en acide lactique : le vin perd ainsi de son acidité.

Le but de la manipulation que vous effectuerez aujourd'hui permet de mettre en évidence ces acides dans plusieurs échantillons de vins.

III - PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

• Préparation des solutions étalon

Solution d'acide malique à 10 % :

Peser 100 mg d'acide dans un flacon de 10 ml. Ajouter à la pipette 1 ml d'eau distillée. Agiter. Procéder de la même manière pour les autres acides : solution d'acide lactique à 10 %, solution d'acide tartrique à 10 % et solution d'acide succinique à 10 %.

Plaques de CCM : Cellulose 0,1 mm MERCK type 5632

• Préparation de l'éluant (pour un poste) : on prépare 50 ml de butanol (mesurés à l'éprouvette) contenant 0,050 g de bleu de bromophénol. ; on prépare ensuite un mélange de 12,5 ml d'acide acétique glacial et de 12,5 ml d'eau distillée (attention : l'acide acétique est irritant et provoque des brûlures : manipuler de préférence sous la hotte).

Les deux solutions ainsi préparées sont mélangées pour constituer l'éluant. Celui-ci est versé dans la cuve à migration de manière à obtenir une hauteur de liquide de 3 à 5 mm environ.

• Dépôt des échantillons sur la plaque.

Pour effectuer les dépôts de façon précise, procéder ainsi : tracer sur une feuille de papier quadrillé un rectangle de 5 x 10 cm (ou 10 x 10 cm) selon la dimension des plaques dont vous disposez ; tracer une parallèle au côté de 5 cm pour matérialiser, à 1 cm du bord, la ligne de dépôt ; superposer la plaque et son dessin ; déposer avec une micro-pipette 10 µl d'échantillon de vin de la manière suivante :

- déposer la micro-pipette perpendiculairement à la plaque, le liquide est adsorbé par la cellulose,
- relever aussitôt la micro-pipette : le dépôt ne doit pas dépasser 5 mm de diamètre,
- sécher au sèche-cheveux,
- déposer à nouveau environ 1 µl, sécher et ainsi de suite de manière à déposer 10 µl.

Déposer, à côté, sur la même plaque 0,5 µl de solution étalon d'acide lactique puis 0,5 µl de solution d'acide malique, les dépôts doivent être séparés par 1 cm environ. Le solvant des dépôts étant évaporé, placer délicatement la plaque dans la cuve de migration ; couvrir ; attendre que l'éluant ait migré jusqu'à 1 cm du bord supérieur de la plaque ; à ce moment, sortir la plaque et la sécher au sèche-cheveux avec précaution (attention aux vapeurs d'acide acétique ! manipuler si possible sous une hotte aspirante ou, au moins, près d'une fenêtre ouverte) ; l'acide acétique étant évaporé, les spots d'acide du vin se présentent sous forme de taches jaunes sur fond bleu.

IV - INTERPRÉTATION

Mesurer les R_f de chaque acide ; identifier les acides dans les taches dues au vin blanc et au vin rouge.
Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?

DOSAGE DES IONS NITRITE

MANIPULATION

I - DOCUMENTATION

I - 1 - Référence : Amiens 90

I - 2 - Index thématique : colorants, dosage colorimétrique à l'aide d'une échelle de teinte

I - 3 - Utilisation : tous niveaux

II - BUT DE LA MANIPULATION

Il est bien connu que l'on ajoute un certain nombre d'additifs dans les aliments destinés à la vente, essentiellement dans ceux ayant subi une préparation culinaire. Ces additifs peuvent être des conservateurs ou intervenir pour agrémenter l'aspect ou le goût des aliments.

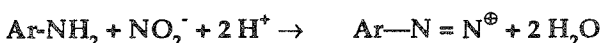
On ajoute par exemple dans les charcuteries du nitrite de sodium en tant que conservateur afin d'éviter le botulisme. Ces additifs sont toxiques au-delà d'une certaine dose et les quantités ajoutées sont réglementées. Les nitrites par exemple ne doivent pas être présents à plus de 0,2 g par kg de viande. Nous allons vérifier qu'il en est bien ainsi dans un échantillon de charcuterie commercialisée.

III - PRINCIPE DE LA MANIPULATION

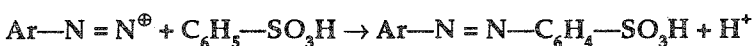
On utilisera un réactif spécifique des nitrites, à savoir un mélange d'acide sulfanilique et de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine en milieu acide.

Celui-ci réagit de la façon suivante :

Notons Ar-NH_2 le N-(1-naphtyl)-éthylènediamine et $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_3\text{H}$ l'acide sulfanilique :



ion diazonium



Le composé obtenu est rose ; son pouvoir colorant est très intense, ce qui fait que la réaction est très sensible et permet de détecter de très faibles quantités d'ion nitrite.

IV - MODE OPÉRATOIRE

Le réactif des nitrites est déjà préparé, il contient : 140 ml d'acide éthanoïque, 80 mg de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine, 5 g d'acide sulfanilique, eau distillée qsp 1 l.

1- Extraction des ions nitrite

Peser 25 g de viande broyée au mixer ; les placer dans un erlenmeyer ; ajouter 35 ml d'eau distillée et 5 ml de solution tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; faire chauffer au bain-marie à 80 °C pendant une demi-heure en agitant fréquemment.

Filtrer la solution obtenue. Ajouter 10 ml d'eau distillée pour rincer.

Verser le liquide obtenu dans une fiole jaugée de 50 ou 100 ml, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; transvaser le liquide dans un récipient de 250 ml ; prélever 1 ml avec une pipette et

l'introduire dans un tube à essai, ajouter 10 ml de réactif colorimétrique ; la coloration se stabilise au bout d'un quart d'heure.

2- Réalisation de solutions témoin

Une solution de nitrite de sodium à 1 g/l est disponible.

Préparer une solution à 10 mg/l, par dilution, en utilisant une fiole jaugée de 50 ou 100 ml. Placer cette solution dans un récipient de 100 ml. Préparer, en utilisant x ml de cette solution, 10 ml de différentes solutions, de concentrations 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg/l ; conserver ces solutions dans des tubes à essai.

Pour chaque solution, introduire 1 ml dans un tube à essai avec 10 ml de réactif colorimétrique, réalisant ainsi une échelle de teinte. Attendre un quart d'heure pour laisser la couleur se stabiliser.

3- Résultats

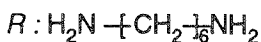
Comparer la teinte obtenue en 1- à l'échelle obtenue en 2-. En déduire la concentration C en mg/l en nitrite de sodium dans le prélèvement effectué en 1-.

V - COMPTE RENDU DE LA MANIPULATION

1 - Rappeler les propriétés d'une solution tampon

R : c'est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'une faible quantité d'acide ou de base

2 - Donner la formule semi-développée de l'hexaméthylène diamine, sachant que la molécule comporte deux fonctions amine aux deux extrémités d'une chaîne carbonée linéaire.



3 - Donner la formule du nitrite de sodium



4 - Calculer le volume de solution de nitrite de sodium à 1 g/l à verser dans la fiole jaugée de 100 ml pour obtenir une solution à 10 mg/l.

R : 1 ml

5 - Expliquer comment il faut procéder pour effectuer cette opération de dilution.

R : on prélève 1 ml de la solution à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 ml, on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on agite.

6 - Déterminer la masse m en mg de nitrite de sodium dans l'échantillon de jambon de 25 g. Indiquer la masse de nitrite de sodium par kg de viande. Conclusion ?

R : avec du jambon "Herta", on a obtenu $m = 1,5 \text{ mg}$ soit 6 mg/kg . Le jambon est donc comestible.

Médicaments

A - Questionnaire

On trouvera ici :

- 1 Maladies et médicaments
- 2 Fabrication et contrôle des médicaments
- 3 Les vitamines
- 4 Les analgésiques
- 5 Les antibiotiques et les antibactériens
- 6 Les stéroïdes
- 7 Sels minéraux et oligoéléments
- 8 Divers médicaments

1 – MALADIES ET MEDICAMENTS

1— Définir :

1.1- allopathie

R : médecine classique utilisant des médicaments produisant des effets contraires à ceux de la maladie.

1.2- chimiothérapie

R : traitement des maladies par des substances chimiques, notamment antibiotiques et anticancéreuses.

1.3- homéopathie

R : méthode thérapeutique qui consiste à traiter les maladies par des doses infinitésimales de produits capables (à plus fortes doses) de déterminer des symptômes identiques aux troubles que l'on veut supprimer (par opposition à l'allopathie).

1.4- phytothérapie

R : traitement de certaines affections par les plantes.

1.5- antipyrétique

R : qui combat la fièvre (fébrifuge, antithermique).

1.6- analgésique

R : qui diminue ou supprime la douleur.

Bordeaux 90

2— Quel type de médicaments désigne-t-on sous le nom de médicaments étiologiques ?

R : médicaments agissant sur la cause de la maladie par opposition aux médicaments symptomatiques qui empêchent ou atténuent seulement certaines de ses manifestations.

3— Toute une sélection de médicaments essentiels nous est proposée à l'heure actuelle, avec des propriétés plus ou moins spécifiques. Associez le médicament et sa fonction.

A	analgésique	1	éther
B	anti-infectieux	2	paracétamol
C	anticoagulant	3	pénicilline
D	diabète	4	héparine
E	antiscorbut	5	acide ascorbique
F	anesthésiant	6	insuline

R : A 2 ; B 3 ; C 4 ; D 6 ; E 5 ; F 1.

4— Associez le médicament et sa fonction thérapeutique

A	hypnotique	1	cortisone
B	analgésique	2	cyclosporine
C	anti-inflammatoire	3	streptomycine
D	antibiotique	4	benzodiazépine
E	prévention des rejets en cas de greffe	5	acide acétylsalicylique

R : A 4 ; B 5 ; C 1 ; D 3 ; E 2.

5— L'absorption ou le manque de certains corps peut provoquer de graves maladies ; que peuvent provoquer ou guérir des corps tels que :

A	mercure	1	anthracnose
B	argent	2	saturnisme
C	vitamine C	3	argyrisme

D charbon
E fer
F insuline
G iode
H plomb
I quartz
J vitamine A

4 scorbut
5 diabète
6 silicose
7 hydrargyrisme
8 sidérose
9 dysfonctionnement de la thyroïde
10 cécité

R : A 7 ; B 3 ; C 4 ; D 1 ; E 8 ; F 5 ; G 9 ; H 2 ; I 6 ; J 10 (remarque : C, F, G et J sont employés dans la prévention ou le traitement de la maladie).

Toulouse 90, Limoges 91, Pau 91, Aix-Marseille 91, Versailles 91, Concours National 91.

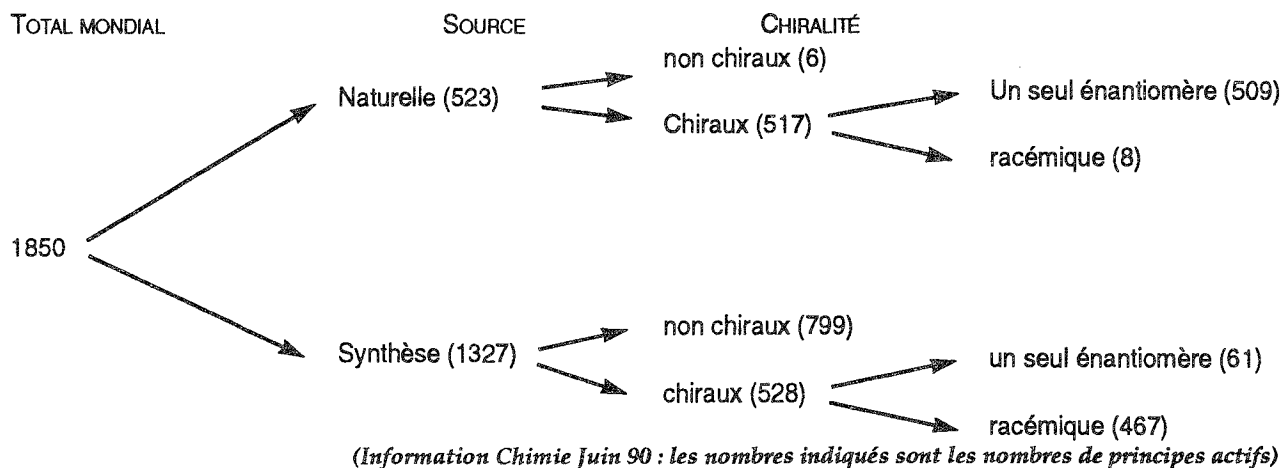
2 – FABRICATION ET CONTROLE DES MEDICAMENTS

1— Fabrication de nouveaux médicaments

1.1– Qu'appelle-t-on le screening ?

R : il s'agit de la série d'essais pharmacologiques préliminaires pour tester l'action thérapeutique de nouveaux médicaments potentiels.

1.2– Les médicaments utilisés actuellement se classent de la manière suivante :



Que signifie :

- chiralité ?

R : une molécule chirale est optiquement active, c'est-à-dire qu'elle fait dévier le plan de polarisation de la lumière ; elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

- énantiomère ?

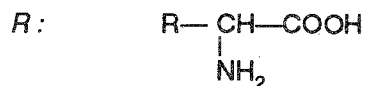
R : 2 molécules sont énantiomères si elles sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables ; leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés.

- racémique ?

R : c'est un mélange équimolaire de 2 énantiomères ; il est optiquement inactif par compensation.

1.3- En 1989, 20 nouvelles molécules actives sont apparues sur le marché (après l'année record de 1988 avec 47 molécules nouvelles). Parmi ces 20 médicaments, on trouve :

1.3.1- une hormone de croissance humaine, chaîne polypeptidique de 191 acides α aminés. Donner la formule générale d'un acide α aminé.



1.3.2- un agent de contraste. Dans quel domaine de la médecine utilise-t-on un tel produit ?

R : en radiologie.

1.3.3- une céphalosporine. Cette molécule est-elle un :

- antifongique ? - antidépresseur ? - antihypertenseur ? - antibiotique ?

R : un antibiotique.

Clermont-Ferrand 90, Rouen 91, Nancy 91.

2— La galénique

2.1- Qu'est-ce que la galénique ?

R : c'est la mise en forme pharmaceutique d'un médicament comportant généralement l'addition aux principes actifs d'un excipient inerte qui donne aux médicaments le conditionnement recherché. Il existe des formes multiples (pilules, comprimés, gélules, pommades, etc.). La forme influence la pénétration du médicament.

2.2- Trois boîtes de médicaments portent les noms commerciaux suivants :

AFERADOL ; DOLIPRANE ; EFFERALGAN.

En examinant leur composition, on constate que l'on retrouve le même nom chimique : le paracétamol qui est pour le médicament :

A : métabolite B : principe actif C : excipient D : solvant E : enrobage.

R : B

2.3- Que signifie le sigle Q.S.P. ?

R : Quantité Suffisante Pour

Clermont-Ferrand 90, Orléans-Tours 91

3— Identification d'un médicament

Un médicament peut être identifié par tout un éventail de procédés, entre autres :

3.1- l'examen des spectres d'absorption UV et IR.

A quelles longueurs d'ondes correspondent :

• les radiations UV ?

R : domaine usuel des spectrophotomètres UV ; $200 < \lambda < 400 \text{ nm}$

• les radiations IR ?

R : domaine usuel des spectrophotomètres IR ; $2500 < \lambda < 16000 \text{ nm}$; $600 < 1/\lambda < 4000 \text{ cm}^{-1}$

Quelle est l'expression générale de l'énergie d'un photon ?

R : $E = h\nu = hc/\lambda$

h : constante de Planck, c : célérité de la lumière dans le vide, ν : fréquence et λ : longueur d'onde.

3.2- son étude par chromatographie :

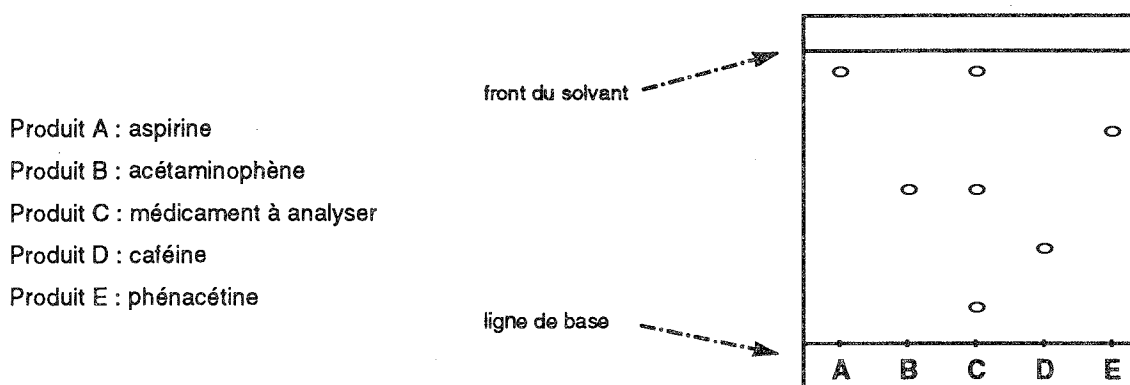
3.2.1- quels types de chromatographie connaissez-vous ?

R : chromatographie d'adsorption sur couche mince ou sur colonne, chromatographie en phase gazeuse, chromatographie d'échange d'ions, chromatographie de perméation.

3.2.2 – en prenant l'exemple de la chromatographie sur couche mince, définir convenablement les termes : phase stationnaire, phase mobile, éluant, détection.

R : la chromatographie est une méthode permettant de contrôler la pureté d'une substance et de séparer les constituants d'un mélange : le mélange est fixé sur un support appelé phase stationnaire (par exemple un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque de matière plastique) puis est entraîné par un solvant approprié appelé phase mobile ou éluant (l'éluant est entraîné par capillarité). Les constituants se séparent par migration différentielle : chacun d'eux est d'autant plus entraîné par l'éluant qu'il est plus soluble dans celui-ci et moins adsorbé sur la phase stationnaire. Après migration les taches doivent être révélées (détection) : on pulvérise sur la plaque un réactif caractéristique ou on observe la plaque en lumière UV si la silice comporte un indicateur de fluorescence.

3.2.3– lors d'une analyse chromatographique sur couche mince, on a obtenu le chromatogramme suivant :



Quelle est votre interprétation de ce chromatogramme ? Au moyen de quel paramètre peut-on caractériser dans ces conditions analytiques un produit donné comme l'aspirine ? Calculer approximativement sa valeur.

R : le médicament contient de l'aspirine, de l'acétaminophène et un produit non identifié (il ne contient pas de caféine et pas de phénacétine). On caractérise un produit donné par la valeur du paramètre

$R_f = (\text{distance origine-produit}) / (\text{distance origine-front du solvant})$ (appelé rapport frontal) ; pour l'aspirine : $R_f = 0,95$

Lyon 90, Lille 91, Rouen 91

4— CONTROLE DES MÉDICAMENTS

4.1– Combien de temps s'écoule-t-il en moyenne entre la mise en évidence de l'effet thérapeutique d'une molécule et sa commercialisation sous forme de médicament : 3, 10 ou 20 ans ?

R : 10 ans en moyenne.

4.2– L'essai clinique d'un nouveau médicament est réalisé par rapport à un placebo ; qu'est-ce qu'un placebo ?

R : le terme placebo qualifie une substance inactive donnée à la place d'un médicament et dont le caractère non médicamenteux n'est pas connu du patient.

4.3– La thalidomide est un médicament retiré du marché. Ce produit existe sous 2 formes énantiomères, l'un des énantiomères est non toxique, l'autre est tératogène. Que signifie le mot tératogène ?

R : un effet tératogène est un effet qui provoque le développement d'organes ou d'organismes anormaux (provient du grec teratos : monstre).

4.4– Qu'est-ce que la pharmacovigilance ?

R : c'est le suivi du médicament en cours de commercialisation pour étudier ses effets inattendus ou toxiques

4.5- Que signifient les sigles : O.M.S.

R : Organisation mondiale de la santé.

A.M.M.

R : Autorisation de mise sur le marché.

4.6- Quel est "le petit livre rouge" des pharmaciens ?

R : le VIDAL.

Dijon 90 et 91, Orléans-Tours 91, Lille 91

3 – LES VITAMINES

1— QUESTIONS GÉNÉRALES RELATIVES AUX VITAMINES

1.1- Qu'appelle-t-on vitamine ?

R : substance organique indispensable en petite quantité au métabolisme de l'organisme qui ne peut en effectuer lui-même la synthèse et qu'il doit donc trouver dans son alimentation.

1.2- Quelle est l'origine de l'appellation vitamine ?

R : le nom de vitamine a été donné par C. Funk en 1914 lorsqu'il étudia le composé des polissures de riz guérissant le béribéri (vitamine B1), ce composé possède une fonction amine d'où le nom vitamine : du latin vita ("vie") et amine.

1.3- Du point de vue chimique, en quoi les vitamines se distinguent-elles des oligo-éléments tels que le fer, l'iode, le manganèse, le zinc, également indispensables à l'organisme ?

R : ce sont des composés organiques.

1.4-

1.4.1- Le manque de vitamines s'appelle :

R : carence ou avitaminose.

1.4.2- Le scorbut résulte-t-il d'une carence en vitamine : K, D, C ou B ?

R : C

1.4.3- Le béribéri résulte-t-il d'une carence en vitamine : PP, C, B1 ou A ?

R : B1

1.4.4- Citez trois vitamines, les maladies provoquées par leur carence, ainsi que les aliments dans lesquels on peut les trouver ?

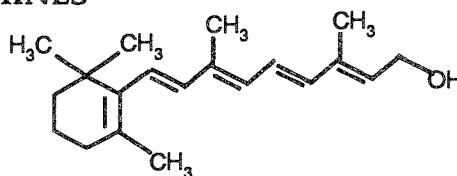
R :

vitamine C :	scorbut - fruits (agrumes), légumes frais ;
D :	rachitisme - lait, œufs, beurre, foie
A :	troubles de la croissance et de la vue - huiles de foie de poisson, foie, épinard, fruits jaunes, produits laitiers
B6 :	troubles neurologiques - levure, germes de céréales, jaune d'œuf, foie
B1 :	béribéri - levure, lentilles, pain complet.

Bordeaux 90, Lille 90, Limoges 90 et 91, Lyon 90, Paris 90, Rouen 90, Concours national 91.

2— FORMULES DE QUELQUES VITAMINES

2.1— La vitamine A a la formule développée :



Quelle est sa formule brute ?

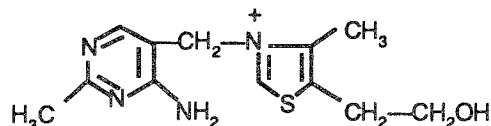
R : $C_{20}H_{30}O$

Rouen 90, Bordeaux 90

2.2— Etude de la vitamine B1

2.2.1— Quels groupes fonctionnels reconnaissez-vous dans la vitamine B1 ? Quel est le nom de chacun des cycles ?

R : alcool primaire, amine primaire, pyrimidine, thiazolium.

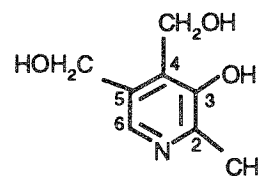


2.2.2— Est-elle liposoluble ou hydrosoluble ? Pourquoi ?

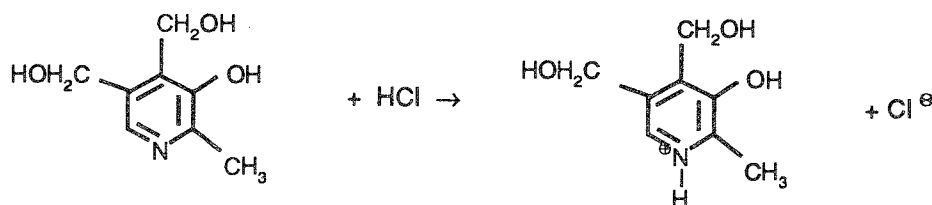
R : la molécule est hydrosoluble en raison de son caractère ionique.

Paris 90, Besançon 91

2.3— La vitamine B6 qui est avec le calcium et le phosphore un des conutriments du magnésium s'appelle la pyridoxine et a pour formule :



2.3.1— Ecrire l'équation bilan de l'action de ce composé sur l'acide chlorhydrique.

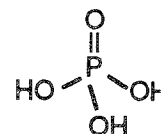


2.3.2— Quels sont les fonctions et les groupes importants de la chimie organique présents dans la vitamine B6 ?

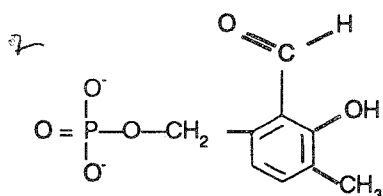
R : alcool primaire, phénol, pyridine.

2.3.3— Le phosphate du 5-pyridoxal est un agent, A, important dans la transformation des aminoacides. On l'obtient à partir de la pyridoxine par :

- oxydation de la fonction alcool (4) en aldéhyde
- estérification de la fonction alcool (5) par l'acide phosphorique H_3PO_4 et ionisation des 2 autres fonctions acides. On l'utilise sous forme de sel de calcium.



Ecrire la formule de A



Cette molécule réagit-elle sur la 2, 4-DNPH ?

R : oui

Cette molécule réagit-elle sur la liqueur de Fehling ?

R : oui

Lyon 90 et 91, Paris 91, Toulouse 91

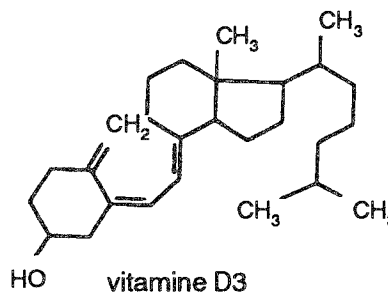
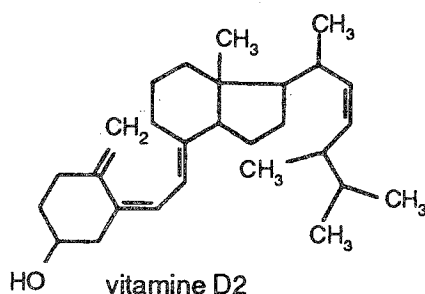
2.4— La vitamine B12 indispensable pour la formation des globules rouges est un complexe organométallique qui renferme un élément métallique. Son autre nom est cyanocobalamine. Quel élément métallique contient-elle ?

R : le cobalt.

Caen 91

2.5- La vitamine D

Deux variétés de vitamine D ont pour formules développées :



Sachant que la formule brute de la vitamine D2 est $C_{28}H_{44}O$, quelle est celle de la vitamine D3 ?

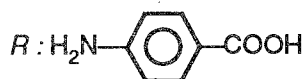
R : $C_{27}H_{44}O$

Concours national 91

2.6- La vitamine H' est l'acide *para*-aminobenzoïque. Elle permet la formation d'acide folique.

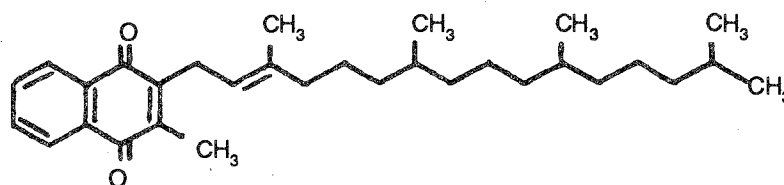
Les sulfamides (médicaments utilisés pour combattre les infections) entrent en compétition avec cette vitamine et bloquent ainsi la formation d'acide folique qui est nécessaire au métabolisme de la bactérie : ils empêchent ainsi leur multiplication.

Ecrire la formule de la vitamine H'.



Rouen 90, Bordeaux 90

2.7- La vitamine K1 (vitamine de coagulation, antihémorragique) a pour formule développée :



2.7.1- Quelle est sa formule brute ?

R : $C_{31}H_{46}O_2$

2.7.2- Comment appelle-t-on la fonction chimique caractérisée par les 2 atomes d'oxygène en position 1,4 du cycle C6 représenté ci-dessous :



R : fonction quinone.

Concours national 91, Caen 91

N.B. : Pour tout ce qui concerne la vitamine C, voir le premier recueil.

4 - LES ANALGESIQUES

1- Présentation générale

Les analgésiques sont des médicaments susceptibles de calmer, voire de supprimer la douleur.

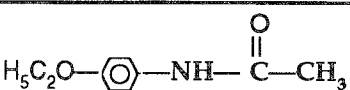
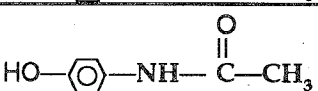
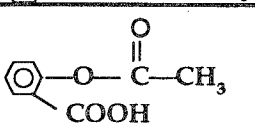
Certains ont un effet modéré comme l'aspirine et sont dits mineurs, d'autres sont très puissants comme la morphine.

Ces produits agissent sur le S N C. Que signifie ce sigle ?

R : système nerveux central.

2- Formules de quelques analgésiques à effet modéré.

Compléter le tableau suivant donnant la structure et le nom de quelques analgésiques ; attribuer leur nom commercial sachant qu'il s'agit de l'aspirine, de l'antifébrine, du paracétamol et de la phénacétine.

Structure	Nom en nomenclature internationale	Nom du principe actif ou nom commercial
	(acétanilide)	(antifébrine)
	para-éthoxyacétanilide	(phénacétine)
	(para-hydroxyacétanilide)	(paracétamol)
	acide acétylsalicylique	(aspirine)

R : les réponses sont indiquées entre parenthèses dans le tableau ci-dessus.

Lille 90 et 91, Rouen 90

3- Les alcaloïdes

Les plantes contenant des alcaloïdes (composés hétérocycliques azotés) constituent une source de produits pharmaceutiques efficaces contre la douleur et la fièvre.

La théobromine et la caféine font partie de la famille des alcaloïdes.

3.1- Quelle est l'origine de ce nom ?

R : les alcaloïdes sont des composés organiques basiques (alcali : "soude").

3.2- Entourer dans la liste des substances qui suivent celle qui n'est pas un alcaloïde :

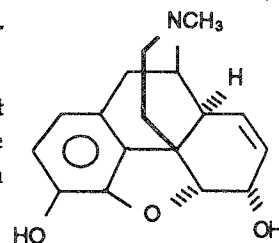
cocaïne - papavérine - caféine - tropane - quinine - méthionine - strychnine - sérotonine - morphine

R : la méthionine est un acide aminé.

3.3- Entourer les alcaloïdes dans la liste suivante :

aspirine - atropine - carotène - cellulose - chlorophylle - morphine - nicotine - strychnine - vanilline

3.4- L'opium fut utilisé comme drogue depuis le 3^e siècle avant J.C. L'opium est le suc desséché des capsules de pavots et contient 30 % en masse d'un mélange d'alcaloïdes, parmi ceux-ci le plus important (10 % en masse) est la morphine. La structure de la morphine est :



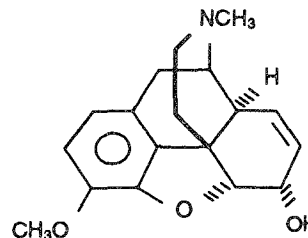
Indiquer les fonctions présentes dans cette molécule :

acide amine phénol cétone
alcool ester éther aldéhyde

R : alcool, amine, phénol, éther

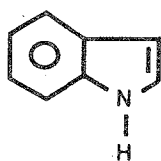
La codéine (éther méthylique de la morphine formé à partir de la fonction phénol) est utilisée en médecine humaine comme analgésique et antitussif. Donner sa structure.

R : _____

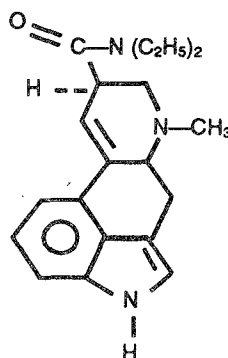


3.5- Soit les 3 molécules suivantes :

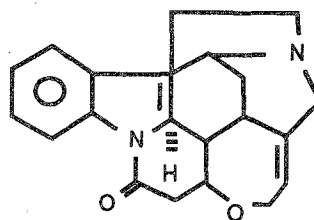
Indole



Diéthylamide de l'acide lysergique (LSD)



Strychnine

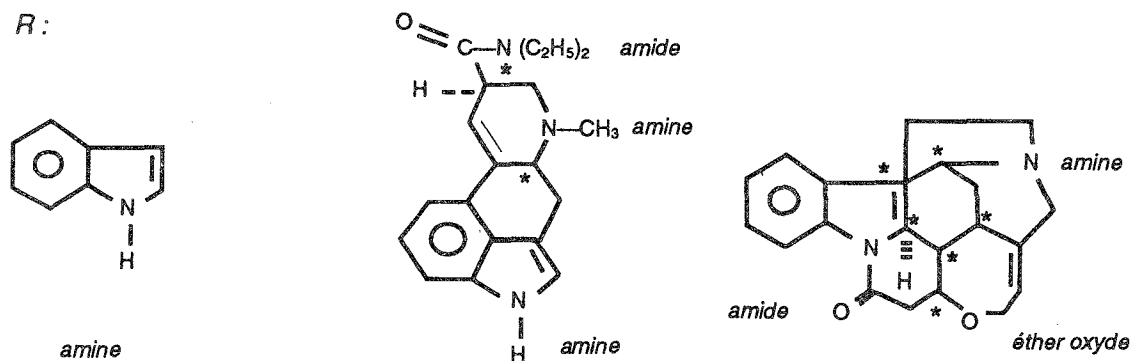


3.5.1- "Parmi les quelques milliers d'alcaloïdes isolés de plantes diverses, 500 environ peuvent être classés comme alcaloïdes indoliques, parmi lesquels l'acide lysergique, dont dérivent le LSD et la strychnine". Commenter cette phrase.

R : on retrouve le squelette de l'indole dans le LSD et la strychnine.

3.5.2- Indiquer les noms des groupes fonctionnels des molécules représentées.

R :



3.5.3- Certaines de ces molécules contiennent un (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s). Les indiquer sur les formules par une étoile *

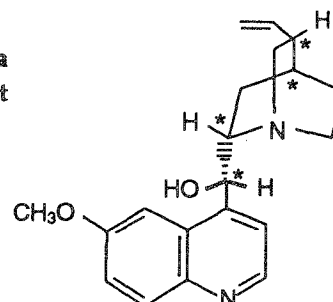
Remarque : en outre, les 2 atomes d'azote de la strychnine sont asymétriques.

3.6- La quinine est utilisée comme fébrifuge dans le traitement de la malaria (ou paludisme). C'est une molécule optiquement active qui contient plusieurs carbones asymétriques.

3.6.1- Sur la formule ci-contre, indiquez la position de trois d'entre eux →

3.6.2- Quelles fonctions chimiques reconnaissez-vous dans la quinine ?

R : éther, alcool, amine.



3.7- La yohimbine est un alcaloïde dont la structure est donnée ci-contre. Quelles fonctions reconnaissez-vous ?

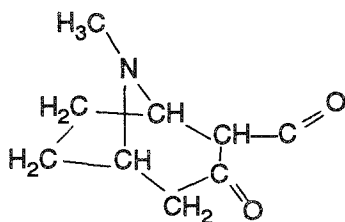
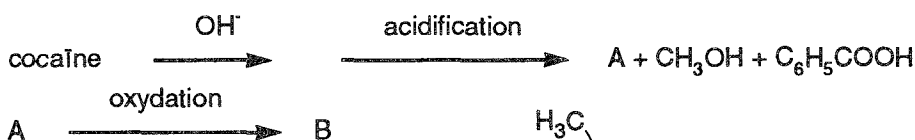
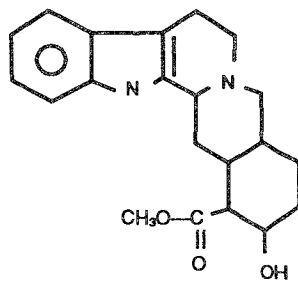
R : amine, ester, alcool.

3.8- La cocaïne

On rappelle que le traitement d'un ester RCOOR' par une base suivie d'une acidification du milieu donne un acide RCOOH et un alcool $\text{R}'\text{OH}$.

L'oxydation d'un alcool $\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{CH}}-\text{OH}$ donne une cétone $\text{R}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}'$

Le traitement par une base de la cocaïne suivi d'une acidification donne un produit A, du méthanol et de l'acide benzoïque. L'oxydation de A donne B dont la formule est indiquée ci-dessous :

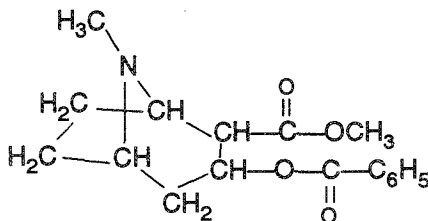


3.8.1- Que peut-on déduire de la présence d'un autre alcool (le méthanol) à côté de A et de l'acide benzoïque ?

R : la cocaïne présente 2 fonctions ester.

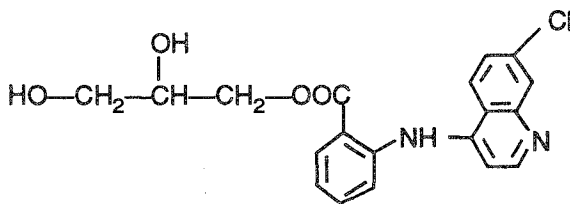
3.8.2- Ecrire la formule de la cocaïne.

R : $\longrightarrow$



3.9- Le glifanane est un médicament "anti-douleur" non morphinique. Son principe actif est la glafénine.

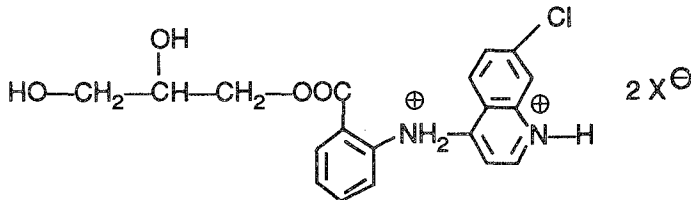
3.9.1- Au vu de la formule de celle-ci, s'agit-il d'un diacide, d'un monoacide, d'une dibase, d'une monobase ?



R : il s'agit d'une dibase.

3.9.2- En fonction du caractère acidobasique de cette substance, quelle est sa forme soluble dans l'eau ?

R :

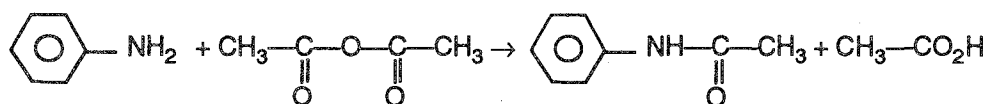


Concours national 90, Besançon 90 et 91, Clermont-Ferrand 90, Nancy 90, Nice-Toulon 90, Pau 90, Rouen 89 et 90, Reims 90, Strasbourg 90, Paris 91.

4- Synthèse d'analgésiques dérivés de l'acétanilide

4.1- Préparation de l'acétanilide (fébrifuge)

L'équation bilan de la réaction de synthèse est la suivante :



4.1.1- Quelle est la fonction chimique principale de l'acétanilide ?

R : fonction amide.

Mode opératoire :

Dans un ballon, mettre 10,2 g d'aniline et 20 cm³ d'acide éthanoïque (solvant). Ajouter 0,2 g de poudre de zinc (qui réduit les impuretés colorées de l'aniline). Ajouter lentement 15 cm³ d'anhydride éthanoïque. Chauffer doucement à reflux pendant 30 min

4.1.2- Dessiner le montage du chauffage à reflux.

R :



Refroidir à température ambiante avant de démonter le réfrigérant. Filtrer rapidement sur papier filtre pour éliminer la poudre de zinc. Ajouter 100 cm³ d'eau glacée. Refroidir dans un bain de glace. L'acétanilide précipite. Filtrer sous pression réduite. Laver à l'eau froide. Sécher, peser. On a obtenu 8,1 g d'acétanilide.

Données :

masse volumique de l'acide éthanoïque : 1,05 g cm⁻³

de l'anhydride éthanoïque : 1,08 g cm⁻³

masses molaires moléculaires :

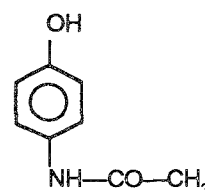
aniline : 93 g mol⁻¹ ; anhydride éthanoïque : 102 g mol⁻¹

acétanilide : 135 g mol⁻¹

4.1.3- Calculer le rendement de la réaction

R : 54,5 %

4.2- Le paracétamol est un produit d'actualité. Sa formule développée est la suivante :



4.2.1- Quelle est l'utilisation de cette molécule ?

- analgésique

- explosif

- additif pour l'essence

sans plomb.

R : analgésique.

4.2.2- Quelles sont les fonctions présentes dans cette molécule ?

R : phénol et amide.

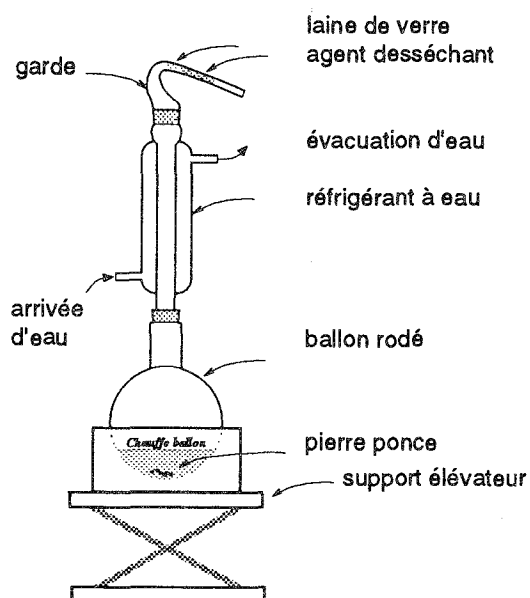
4.2.3- Qu'est-ce qu'un antipyrétique ?

- un antigel

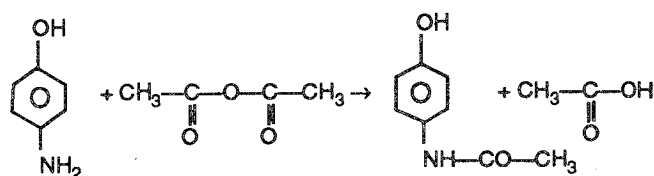
- un fluide réfrigérant

- un médicament contre la fièvre.

R : un médicament contre la fièvre.



4.2.4- Le paracétamol peut être préparé par action de l'anhydride éthanóïque sur du *para*-aminophénol, selon l'équation-bilan ci-contre :

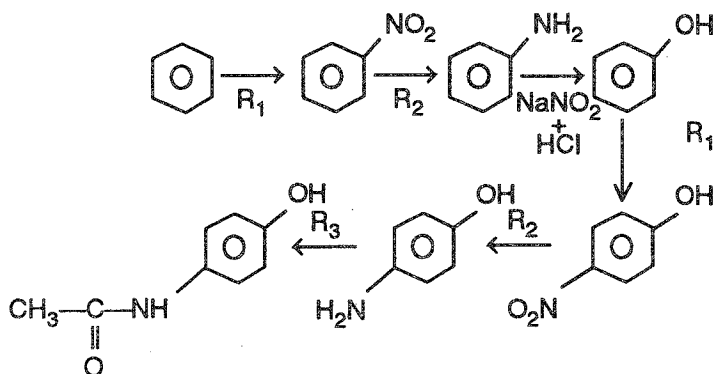


Cette réaction se fait avec un rendement de 90 %. Sachant que l'on fait réagir 2,18 g de *para*-aminophénol avec un excès d'anhydride éthanóïque, quelle masse maximale de paracétamol obtient-on compte tenu de ce rendement ?

Masses molaires en g mol⁻¹ : C : 12 ; H : 1 ; N : 14 ; O : 16

$R : 3,02 \times 0,9 = 2,72 \text{ g}$

4.3- Préparation d'un médicament : le Doliprane contenant comme principe actif le paracétamol, appelé aussi *para*-hydroxyacétanilide qui peut se préparer suivant le schéma réactionnel ci-contre :



Quels sont les réactifs R_1 , R_2 et R_3 (noms et formules chimiques) ?

$R : R_1$: acide nitrique HNO_3 (dilué, et à 20°C dans la deuxième utilisation)

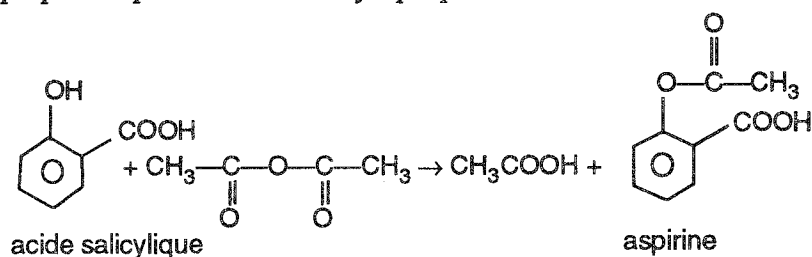
R_2 : étain et acide chlorhydrique Sn , HCl (ou autre agent d'hydrogénation)

R_3 : anhydride éthanóïque $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$

Besançon 90, Reims 90, Lille 91, Orléans-Tours 91, Toulouse 91

5- SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ASPIRINE

L'aspirine est préparée à partir d'acide salicylique par :

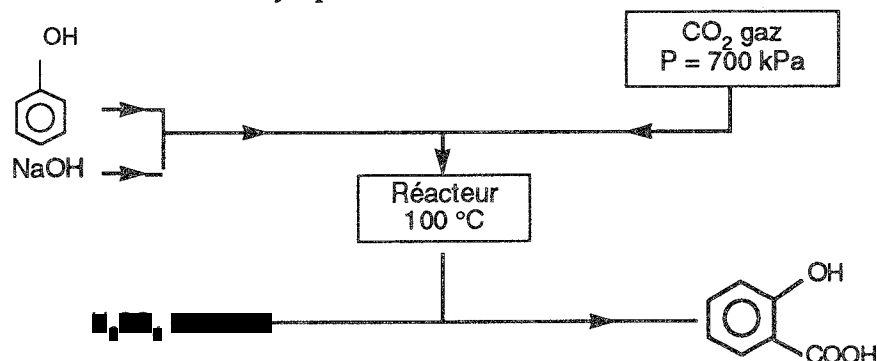


5.1- Compléter les noms des corps cités :

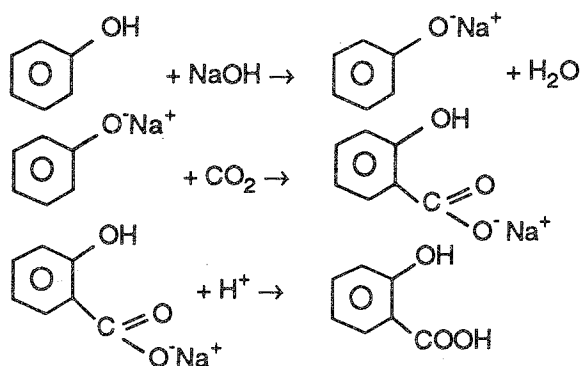
R : CH_3COOH : acide éthanóïque

$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$: anhydride éthanóïque.

Le schéma de fabrication de l'acide salicylique est le suivant :



5.2- Ecrire la suite d'équations-bilans



Pour obtenir 1 tonne d'acide salicylique, on utilise 800 kg de phénol, 500 kg de dioxyde de carbone, de la soude et de l'acide sulfurique.

5.3- Quel réactif est en excès ? Quel est le rendement de la réaction ?

R : CO_2 est en excès ; rendement : 85 % (par rapport au phénol).

Reims 91

N.B. : Pour une étude des propriétés et des méthodes de dosage de l'aspirine, voir le premier recueil.

6- SYNTHÈSE D'UN ANESTHÉSIQUE LOCAL : LA BENZOCAÏNE (PARA-AMINO BENZOATE D'ÉTHYLE OU 4-AMINO BENZOATE D'ÉTHYLE)

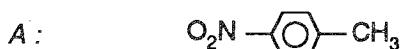
Matière première : toluène



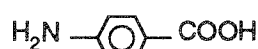
- (1) + $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{A}$ (la nitration en *para* —position 4— est prédominante)
- (2) A + oxydant énergétique $\rightarrow$ B (acide 4-nitrobenzoïque)
- (3) B + $\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni Raney}}$ C
- (4) C + éthanol $\rightleftharpoons$ D (benzocaïne) + H_2O

6.1- Ecrivez les formules :

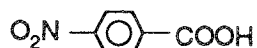
R :



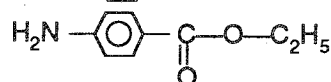
B :



C :



D :



6.2- Quel est le nom de la réaction (4) ?

R : estérification.

6.3- Comment peut-on déplacer l'équilibre dans le sens d'une augmentation du rendement en benzocaïne ?

R : en éliminant l'eau ou en mettant un excès d'éthanol.

Strasbourg 90

5 - LES ANTIBIOTIQUES ET LES ANTIBACTERIENS

1- Les antibiotiques constituent un groupe varié de composés produits par des micro-organismes et qui sont toxiques pour les autres. Selon son type et sa posologie, un antibiotique est bactéricide (tuant les bactéries) ou bactériostatique (arrêtant leur multiplication).

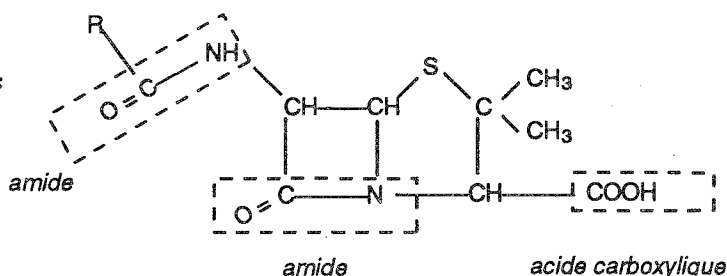
L'antibiotique le plus connu est la pénicilline. En quelle année fut-il disponible : 1918, 1925, 1938, 1945, 1955 ou 1962 ?

R : 1945.

2- Les pénicillines

2.1- La formule générale des pénicillines est :

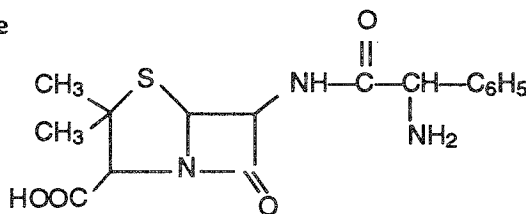
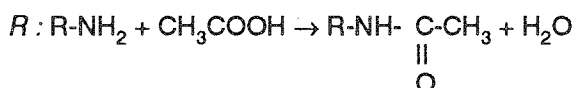
Indiquer le nom des fonctions encadrées.



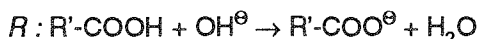
2.2- L'ampicilline dont la formule est ci-dessous est un médicament de la famille des PÉNICILLINES.

En ne considérant que les fonctions acide et amine de la molécule, écrire les équations bilan des réactions des corps suivants sur cette molécule :

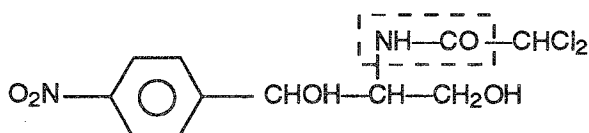
2.2.1- Action d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque



2.2.2- Action d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium



3- La formule du chloramphénicol est donnée ci-dessous ; entourer la fonction amide

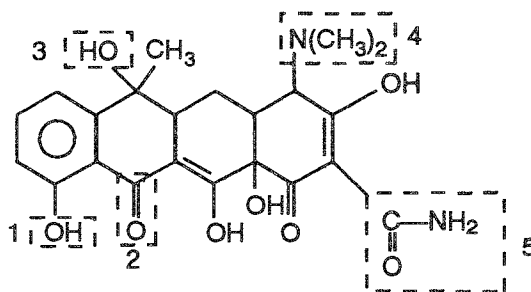


Lyon 90, Caen 90, Rouen 90, Créteil 91

4- La formule de la tétracycline est la suivante :

Nommer les groupes fonctionnels qui sont encadrés sur la molécule.

R : 1 phénol, 2 cétone, 3 alcool, 4 amine, 5 amide



Reims 91

5- Les sulfamides

Les sulfamides sont des produits organiques de synthèse qui ont un rôle dans la lutte antimicrobienne et comme produits antidiabétiques.

5.1- Agissent-ils :

- en tuant les bactéries
- en s'opposant à la synthèse des protéines microbiennes ?

R : ils s'opposent à la synthèse des protéines microbiennes et ont donc une action bactériostatique ; contrairement aux pénicillines, ce ne sont pas des bactéricides.

5.2- Quel est le groupe fonctionnel caractéristique que l'on rencontre dans les sulfamides ?

R : groupe sulfonamide $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

5.3- Synthèse des sulfamides

Donner la formule :

5.3.1- de l'acide benzoïque

R : -COOH

5.3.2- de son chlorure d'acyle : le chlorure de benzoyle

R : -COCl

5.3.3- de l'acide benzènesulfonique

R : -SO₃H

5.3.4- du chlorure de benzènesulfonyl

R : -SO₂Cl

5.3.5- qu'obtient-on par action d'une amine RNH₂ :

- sur le chlorure de benzoyle :



- sur le chlorure de benzènesulfonyl

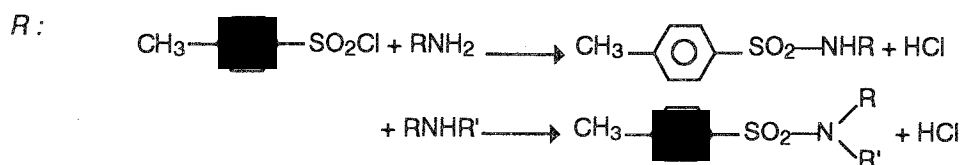


5.3.6- Action du chlorure de *para*-toluènesulfonyl sur une amine : on fait réagir le chlorure de l'acide *para*-toluène sulfonique (ou chlorure de *para*-méthylbenzènesulfonyl)

- sur une amine primaire

- sur une amine secondaire.

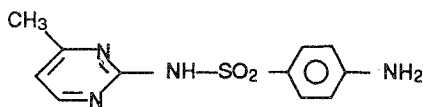
Qu'obtient-on dans chaque cas ? Ecrire les équations bilan des réactions correspondantes.



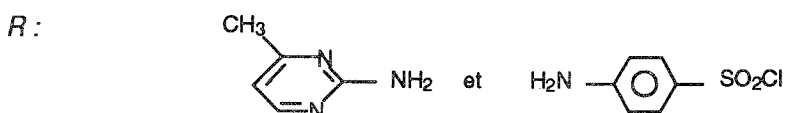
Pourquoi effectue-t-on, généralement, ces réactions en présence d'une amine tertiaire ou d'une solution diluée de soude ?

R : pour neutraliser HCl ; sinon deux équivalents d'amine primaire ou secondaire seraient nécessaires.

5.4- La sulfamérazine a pour formule :



En déduire les 2 composés à partir desquels elle a été synthétisée.



5.5- Dans la liste ci-dessous, cocher le nom des sulfamides :

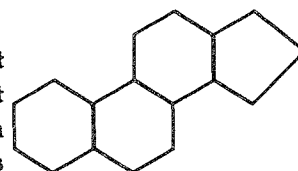
sulfadiazine <chem>Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)Nc2ncnc2</chem>	X	sulfaguanidine <chem>Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)NC(=N)N</chem>	X
carbutamide <chem>Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)NC(=O)NCC</chem>		tyrosine <chem>OC(=O)C(N)Cc1ccc(O)cc1</chem>	
cystine <chem>NC(CSNC(=O)O)CCSCCNC(=O)O</chem>		protosil <chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)S(=O)(=O)N</chem>	

(Remarque : la carbutamide est une sulfonylurée)

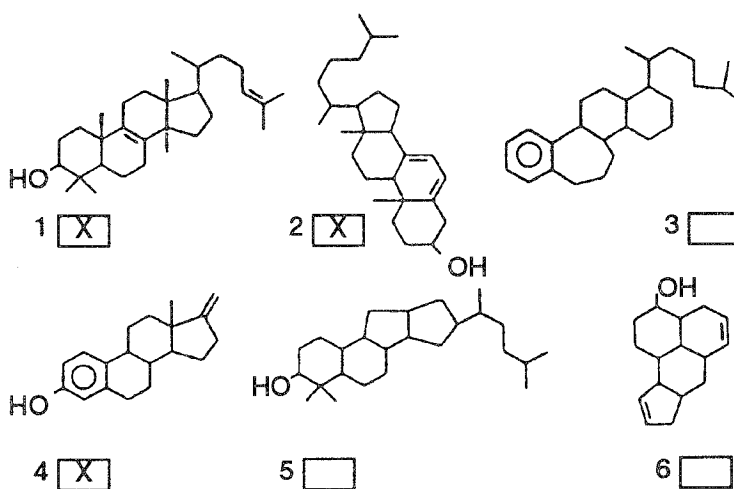
Lille 90 et 91, Limoges 90, Pau 90, Concours national 90

6 - LES STEROIDES

1- Les stéroïdes sont présents chez tous les êtres vivants animaux et végétaux, mais les plus importants sont d'origine animale et certains jouent un rôle biologique essentiel. Les stéroïdes ont en commun la présence d'un squelette tétracyclique cyclopentaphénanthrénique plus ou moins hydrogéné :

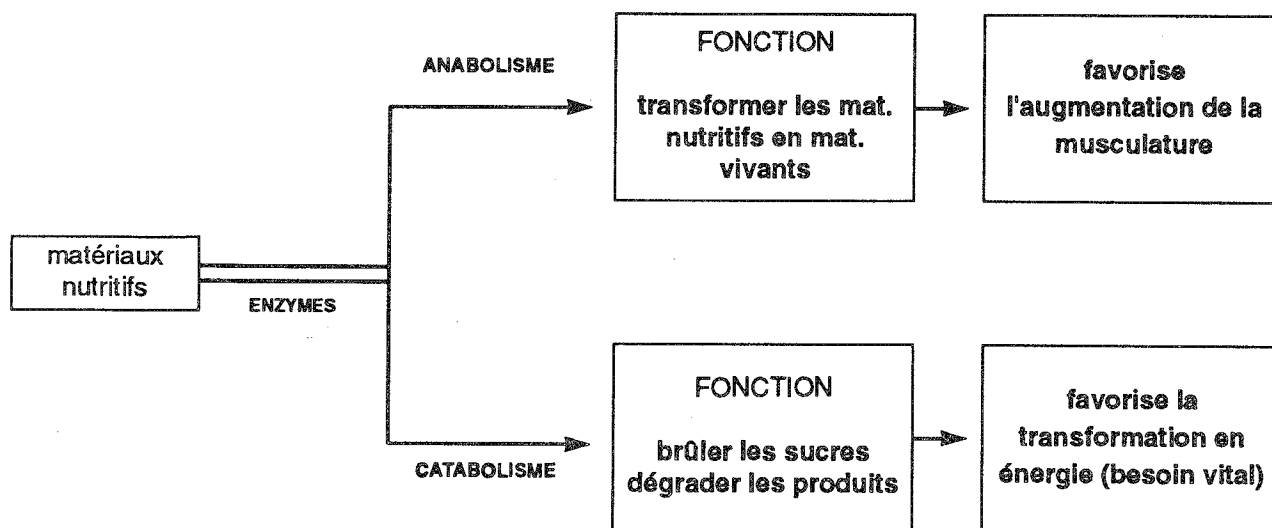


Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui appartiennent au groupe des stéroïdes ?



2- On parle beaucoup dans le monde sportif des anabolisants et plus particulièrement des stéroïdes.

2.1- Définir la notion d'anabolisant en complétant le schéma de la page suivante relatif au métabolisme :



2.2- Aux jeux olympiques de Séoul, le canadien Ben Jonhson a été disqualifié après la finale du 100 m homme :

Quels tests ont montré la présence de stéroïde interdit : analyses d'urines ? prises de sang ?

R. : analyses d'urine

Quel stéroïde a-t-on détecté ?

R. : Stanozolol (stéroïde anabolisant)

Est-ce un stéroïde de synthèse ? un stéroïde naturel ?

R. : un stéroïde de synthèse

3- La cortisone est une ?

R. : hormone

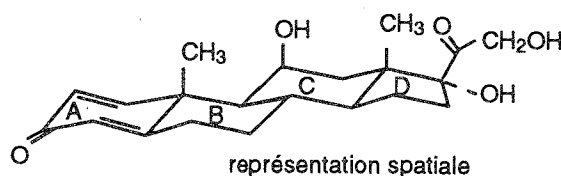
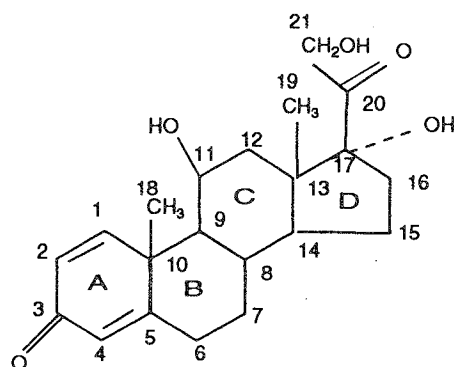
qui a deux actions essentielles : lesquelles ?

R. : anti-inflammatoire et anti-allergique

A quelle famille de composés appartient-elle ?

R. : stéroïdes (c'est un corticostéroïde naturel produit par les capsules des glandes surrénales). Le médicament est un médicament de synthèse produit à partir des acides biliaires des stérols.

4- La prednisolone est un corticostéroïde artificiel :



Les 21 carbones de la molécule sont numérotés de 1 à 21 et les 4 cycles sont appelés conventionnellement A, B, C, D

4.1- Quels sont les carbones asymétriques présents dans cette molécule (on donnera leurs numéros) ?

R. : 10, 8, 9, 11, 13, 14, 17.

4.2- Parmi les carbones qui constituent les 4 cycles A, B, C, D citez ceux qui sont coplanaires :

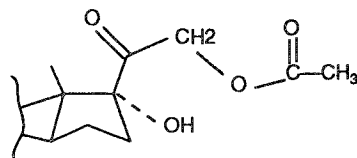
R. : les carbones du cycle A

4.3- Les groupes méthyle, hydroxyle, ainsi que la chaîne carbonée, portés respectivement par les carbones 10, 13, 11 et 17 sont en position β , c'est-à-dire au-dessus du plan moyen de la molécule. Sachant d'autre part que le groupe méthyle est relativement volumineux, sur quel carbone va se faire de façon préférentielle l'estérification ?

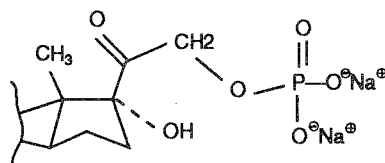
R. : sur le carbone 21

4.4- En chimie thérapeutique, l'Hydrocortancyl est l'ester acétique de la prednisolone. Ecrire sa formule en ne reprenant que le cycle (A, B, C ou D) voisin du carbone sur lequel a lieu l'estérification.

R. :



4.5- Le soluté nasal appelé Deturgylone renferme un dérivé de la prednisolone ; de quel acide ce sel de sodium dérive-t-il ?



R. : H_3PO_4

Pau 90, Rouen 91

7 - SELS MINÉRAUX ET OLIGO-ÉLÉMENTS

1- Que signifie le terme oligo-élément ?

R. : élément qui est présent en faible quantité dans l'organisme à la vie duquel il est indispensable.

2- Un des rôles principaux des oligo-éléments est la biocatalyse dans les systèmes enzymatiques ou hormonaux. Expliquez la réaction et le rôle du fer dans l'organisme.

R. : le fer joue un rôle important dans la formation des globules rouges sanguins ; c'est un constituant de l'hémoglobine, pigment transporteur de l'oxygène et de la myoglobine, pigment qui stocke dans les muscles l'oxygène qui sera utilisée lors d'un exercice physique. Il est également un composant essentiel de plusieurs enzymes. Il concourt à la fixation de l'oxygène par les cellules et à la transformation de sucre en énergie.

Pau 90

3- Etude d'un médicament : "Magne B6"

La vitamine B6 intervient dans le métabolisme des acides aminés et des protéines. Elle est avec le calcium et le phosphore un des conutriments (nutriment dont l'action se combine avec celle du nutriment en question et la facilite) du magnésium

"Magne B6"

Indications : proposé dans les carences magnésiques avérées, isolées ou associées, utilisé dans le traitement des manifestations fonctionnelles des crises d'anxiété avec hyperventilation (spasmophilie).

Formule : l	lactate de magnésium :	0,500 g
	chlorhydrate de pyridoxine :	0,125 g
	Excipient (dont colorant E 171) :	q.s.p 1 comprimé dragéfié
		A.M.M. 312 500.9

Remarque : la formule du chlorhydrate de pyridoxine est donnée dans le chapitre sur les vitamines.

3.1- L'élément magnésium

Le numéro atomique du magnésium est $Z = 12$

3.1.1- Quelle est la structure électronique de l'atome de magnésium ? Indiquer la position du magnésium dans la classification périodique des éléments chimiques. Expliquer la formation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}

R. : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Mg est un alcalino-terreux, Ca^{2+} et Mg^{2+} ont la structure électronique stable d'un gaz rare (couche externe saturée).

3.1.2- Le magnésium a 3 isotopes naturels de nombre de masse (ou nombre de nucléons) $A : 24, 25, 26$

Les abondances isotopiques (en masse) sont :

$^{24}_{12}\text{Mg} : 78,6 \%$

$^{25}_{12}\text{Mg} : 10,1 \%$

$^{26}_{12}\text{Mg} : 11,3 \%$

Calculer une valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium.

R. : $M = (78,6 \times 24 + 10,1 \times 25 + 11,3 \times 26) / 100$
 $= 24,3 \text{ g mol}^{-1}$

3.2- L'acide lactique

L'acide lactique est un acide organique de formule développée :

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

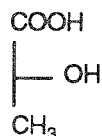
3.2.1- Donner son nom en nomenclature officielle.

R. : acide 2-hydroxypropanoïque

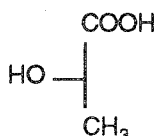
3.2.2- L'acide lactique peut être nommé D ou L acide lactique. Pourquoi ?

R. : il existe sous deux configurations différentes que l'on nomme D ou L suivant la position du groupe hydroxyle porté par l'atome de carbone asymétrique en projection de Fischer (par référence au glyceraldéhyde)

acide D lactique



acide L lactique



3.2.3- La molécule d'acide lactique est une molécule optiquement active. Comment peut-on illustrer cette propriété par une expérience simple ?

R. : une solution de D ou de L acide lactique fait tourner le plan de polarisation de la lumière.

3.2.4- Donner la formule du lactate de magnésium

R. : $(\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COO})_2 \text{Mg}$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$$

3.3- La dose quotidienne de magnésium à absorber par jour est de 300 mg pour un adulte. Combien de comprimés de Magné B6 faut-il prendre par jour pour obtenir cette masse ?

Mg : $24,3 \text{ g mol}^{-1}$; O : 16 g mol^{-1} ; C : 12 g mol^{-1} ; H : 1 g mol^{-1}

R. : 5 comprimés.

Lyon 90, Reims 91

8— DIVERS MEDICAMENTS

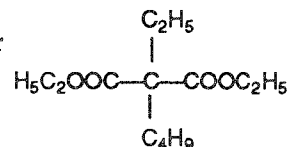
1— Les tranquillisants

1.1— Les barbituriques

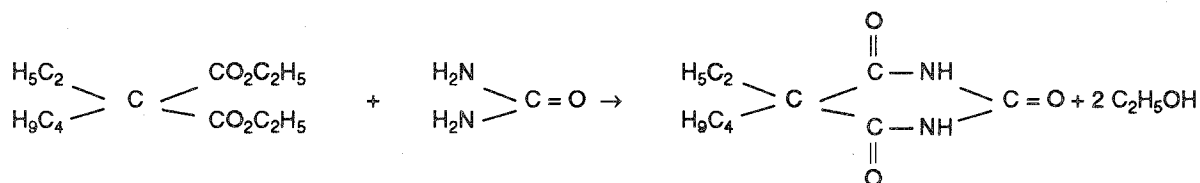
1.1.1— Préparation

Ils sont préparés par une réaction de cyclisation de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ sur un diester dérivé de l'acide malonique.

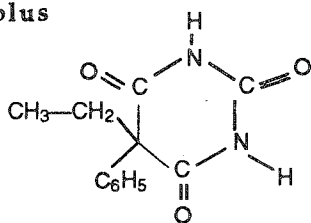
Ecrire l'équation bilan de la synthèse d'un barbiturique sachant que le diester de départ a pour formule :



R. :



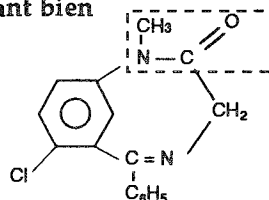
1.1.2— Le gardénal ou phénobarbital, le plus connu des barbituriques, a pour formule :



D'où vient le préfixe "phéno" ?

R. : de la présence du groupe phényle : C_6H_5

1.2— Le Valium est un médicament tranquillisant bien connu. Sa formule développée est la suivante :



Quelle est la nature de la fonction encadrée ?

R. : fonction amide.

1.3— Pour soigner un "petit anxieux", à la veille des Olympiades de Chimie, un médecin a prescrit du méprobamate (nom commercial : Equanil), tranquillisant majeur. Sachant que ce composé contient 4 atomes d'oxygène par molécule et que sa composition centésimale est :

C : 49,54 % ; H : 8,25 % ; N : 12,84 %

Donner sa formule brute.

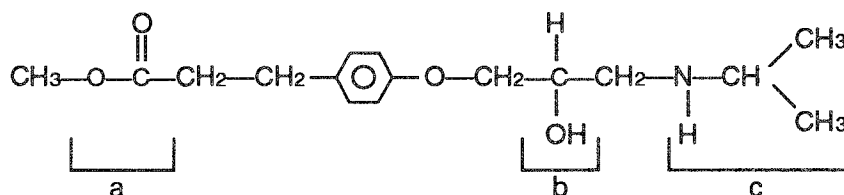
R. : $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$

Lyon 90, Nancy 90, Bordeaux 91, Caen 90 et 91

2— Les bêta-bloquants

2.1— L'Esmolol

La société Du Pont de Nemours vient de mettre au point un composé bêta-bloquant, l'ESMOLOL dont la formule du principe actif est la suivante :



2.1.1– Nommer les 3 fonctions repérées par les lettres a, b, c

R. : a : ester ; b : alcool ; c : amine.

2.1.2– Combien cette molécule présente-t-elle de stéréo-isomères, d'énantiomères ?

R. : 2 stéréo-isomères qui sont énantiomères.

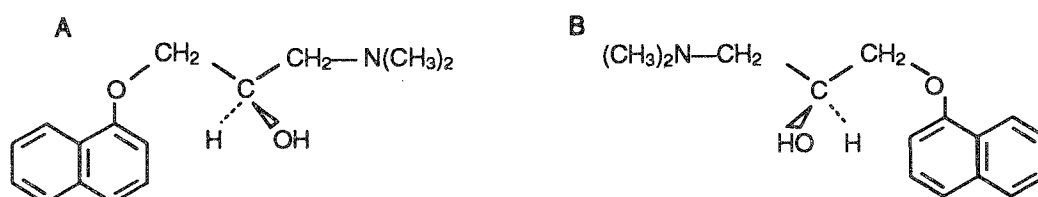
2.1.3– Que signifie bêta-bloquant ?

R. : qui inhibe certains récepteurs du système nerveux sympathique, provoque en particulier la diminution du rythme cardiaque, une dilatation des coronaires et une diminution du calibre des bronches.

2.1.4– En réalité, le produit commercial est un dérivé obtenu par action de l'acide chlorhydrique. Des 3 fonctions a, b, c quelle est celle qui est modifiée par action de l'acide chlorhydrique ? Quel est l'intérêt de cette réaction ?

R. : il s'agit de la fonction c ; le chlorure d'ammonium formé, ionique, est plus soluble dans l'eau.

2.2– Le propranolol est un médicament existant sous deux configurations dont les indications thérapeutiques sont très différentes :



A est un bêta-bloquant et B est un contraceptif.

2.2.1– Quelle relation structurale existe entre A et B ?

R. : A et B sont 2 énantiomères.

2.2.2– Par quelle propriété physique peut-on les distinguer ?

R. : leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés.

Versailles 91, Orléans-Tours 91, Concours National 91

3– Médicaments traitant les affections cutanées

3.1– Les antiseptiques ou désinfectants sont des substances susceptibles de détruire les microbes, souvent par oxydation.

3.1.1– Compléter le tableau ci-dessous relatif à une liste d'antiseptiques usuels

Substance	Formule chimique	Oxydant ? Oui ou Non
Alcool absolu (éthanol)	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$	Non
Eau phéniquée (phénol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$	Non
Eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)	H_2O_2	Oui
Ozone	O_3	Oui
Eau de Javel (hypochlorite de sodium)	$\text{Na}^+ \text{ClO}^-$	Oui
Permanganate de potassium	$\text{K}^+ \text{MnO}_4^-$	Oui

3.1.2– Le liquide de Dakin est un antiseptique d'usage courant qui renferme deux des produits de la liste ci-dessus ; lesquels ?

R. : eau de Javel et permanganate de potassium.

3.1.3- La solution de LUGOL est une solution antiseptique. Elle contient pour 100 ml : 1 g de diiode I_2 et 2 g d'iodure de potassium KI. Seul le diiode a des propriétés antiseptiques. Quel est le rôle de l'iodure de potassium KI ?

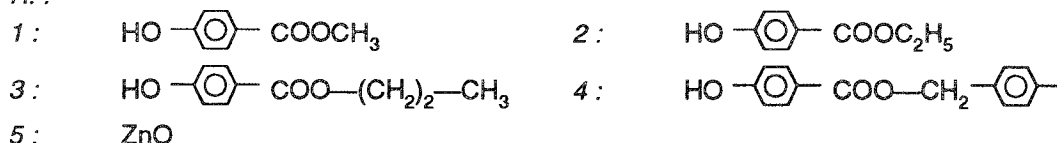
R. : augmenter la solubilité dans l'eau du diiode, par formation du complexe I_3^-

3.2- Une poudre, nisapulvol, utilisée notamment pour traiter les boutons de varicelle, a la composition suivante :

1- <i>para</i> -hydroxybenzoate de méthyle	2 g	4- <i>para</i> -hydroxybenzoate de benzyle	2 g
2- <i>para</i> -hydroxybenzoate d'éthyle	2,50 g	5- oxyde de zinc	15 g
3- <i>para</i> -hydroxybenzoate de propyle	2,50 g	6- excipients q.s.p	100 g

3.2.1- Ecrire la formule chimique des 5 premiers composés

R. :



3.2.2- A quelles classes fonctionnelles appartiennent les 4 premiers ?

R. : phénol, ester de l'acide *para*-hydroxybenzoïque.

3.3- La notice d'une poudre, utilisée en solution aqueuse contre des états inflammatoires de la peau, indique qu'elle contient principalement :

carbonate monosodique :	7,560 g
carbonate disodique anhydre :	0,126 g

3.3.1- Donner le nom chimique correct et la formule de ces composés

R. : $NaHCO_3$ hydrogénocarbonate de sodium
 Na_2CO_3 carbonate de sodium

3.3.2- Le premier composé cité comporte une espèce : acide ? basique ? amphotère ? réductrice ?

R. : acide, basique, amphotère,

3.3.3- Le second composé cité comporte une espèce : acide ? basique ? amphotère ? réductrice ?

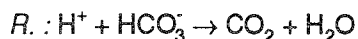
R. : basique

Nancy 90, Limoges 90, Nantes 90

4- Antiacide

Le liquide stomacal est très acide, son pH est voisin de 1 ; cette acidité est due à la présence de l'acide chlorhydrique sécrété par l'organisme. En cas d'acidité excessive, il est conseillé de prendre des médicaments neutralisants tels que le ANTI-H qui sont essentiellement constitués d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ ($Na^+ + HCO_3^-$).

4.1- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'absorption de ce médicament.



4.2- Sachant que pour $CO_2/H_2O / HCO_3^-$: $pK_1 = 6,38$ et HCO_3^- / CO_3^{2-} : $pK_2 = 10,32$, quel est le pH d'une solution $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de $NaHCO_3$?

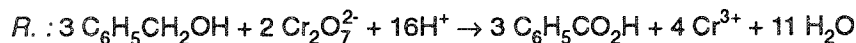
R. : pH = 8,35

Bordeaux 90, Nancy 90, Aix-Marseille 90

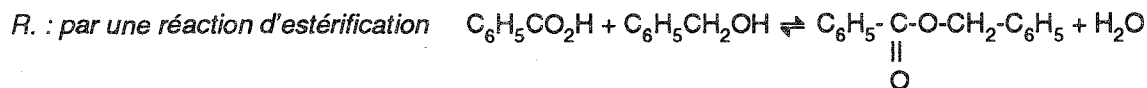
5- Synthèse d'un antispasmodique

Pour réaliser la synthèse du benzoate de benzyle $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, un antispasmodique utilisé dans le traitement de l'asthme et de la coqueluche, on dispose uniquement de phénylméthanol $C_6H_5CH_2OH$ et d'une solution de dichromate de potassium acidifiée.

5.1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui conduit à la préparation de l'acide benzoïque.



5.2- Par quelle réaction peut-on ensuite préparer ce médicament ? Ecrire son équation-bilan.



5.3- Quelle masse de benzoate de benzyle maximale peut-on obtenir si on dispose initialement de 540 g de phénylméthanol ?

R. : 530 g

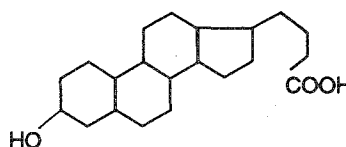
5.4- Quelles conditions expérimentales faut-il prendre pour effectuer la deuxième réaction ?

R. : il faut éliminer l'eau, pour déplacer l'équilibre (aspect thermodynamique), ajouter un acide qui catalyse la réaction et chauffer à reflux (aspect cinétique).

Nice-Toulon 91

6- Mode d'action du Questran

Les acides biliaires dont le motif de base est :



favorisent l'absorption des lipides dans l'intestin. Ils ont la propriété de maintenir en phase aqueuse des substances hydrophobes, de stabiliser les émulsions lipidiques grâce à leur double polarité :

- hydrophobe par le squelette stéroïdique carboné
- hydrophile par les groupes OH, COOH.

Lorsque les acides biliaires sont rendus indisponibles pour cette absorption, il y a stimulation de la dégradation du cholestérol (molécule source d'accidents cardio-vasculaires) dans le sang.

6.1- Proposer un mécanisme simple d'action du Questran qui est un polymère à fonction aminée et qui inactive partiellement l'action des acides biliaires.

R. : la fonction amine basique du Questran réagit avec la fonction acide (-COOH) des acides biliaires.

6.2- Pourquoi administre-t-on du Questran à un patient souffrant d'un excès de cholestérol dans le sang ?

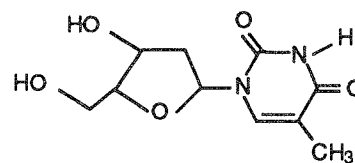
R. : les acides biliaires étant partiellement indisponibles, le taux de cholestérol dans le sang s'abaisse.

Clermont-Ferrand 90

7- Médicament du SIDA

Un dérivé de la thymidine connu sous le sigle AZT a une action sur le virus HIV-1 associé au SIDA.

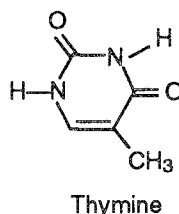
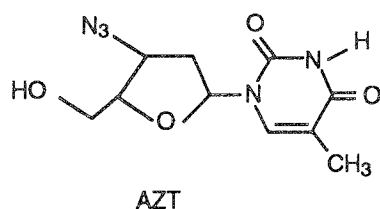
La thymidine est un β -D-2 déoxyribonucléoside constitué par une molécule de thymine (base pyrimidique) et une molécule de β -D-2 déoxyribofurannose. Sa formule développée est donnée ci-contre :



La molécule d'AZT (ou azidothymidine) est obtenue en remplaçant la fonction alcool secondaire de la thymidine par le groupement N3

7.1- Donner les formules développées de la thymine et de l'AZT

R. :



7.2- Donner la formule brute de l'AZT et déterminer sa composition centésimale

R. : $C_{10}O_4N_5H_{13}$

C : 45 % ; O : 24 % ; N : 26 % ; H : 5 %

Nice-Toulon 90

8- Les substituts artificiels du sang à base de fluorocarbures

8.1- Quelles propriétés des fluorocarbures les rendent particulièrement adaptés à la préparation de substituts temporaires du sang ?

R. : ils sont capables de dissoudre l'oxygène.

8.2- Quels seraient les avantages résultant de l'utilisation d'un tel substitut par rapport au sang ?

R. : - transfusion sanguine en état d'urgence : aucune analyse n'est nécessaire et on peut l'utiliser sur des patients de groupe sanguin rare

- conservation d'organes destinés à la transplantation chirurgicale

- dans le traitement de certaines anémies par des médicaments qui autrement réagiraient avec le sang normal.

8.3- Pourquoi doit-on les utiliser en émulsion ? Quel est le rôle joué par la phase aqueuse de l'émulsion ?

R. : parce qu'ils ne sont pas miscibles à l'eau. La phase aqueuse joue le rôle du plasma sanguin.

8.4- Expliquer de quoi se compose une émulsion. Quel type de composés peut-on utiliser pour faciliter sa formation et augmenter sa stabilité ?

R. : une émulsion est une dispersion colloïdale composée de fines gouttelettes de liquide en suspension dans un autre liquide. On ajoute des agents tensioactifs (substances qui s'accumulent à l'interface entre deux liquides et modifient la tension interfaciale : ce sont des substances analogues aux savons et aux détergents) pour stabiliser l'émulsion.

8.5- Qu'appelle-t-on hématocrite ?

R. : pourcentage des volumes globulaires par rapport au volume sanguin total.

Nice-Toulon 91

Médicaments

B - Aspect expérimental

On trouve ici cinq manipulations (M) et trois protocoles (P).

- 1- Etude du paracétamol (M)
- 2- Dosage du "bicarbonate officinal" (M)
- 3- Dosage d'un comprimé de Rennie (M)
- 4- Synthèse de l'acide para-aminobenzoïque (M)
- 5- Le salicylate de méthyle (P)
- 6- Les sulfamides (P)
- 7- Le chloramine -T (P)
- 8- Dosage d'un antiseptique iodé : le lugol (M)

1 - LE PARACÉTAMOL

I- DOCUMENTATION

I-1 Référence : Concours National 1990

I-2 Utilisation : manipulation pour classes de Terminale scientifique

I-3 Index : amide, chromatographie, dosage redox

I-4 Prolongements : synthèse de l'aspirine (voir Recueil n° 1)

II- ÉTUDE DU PARACÉTAMOL (PARA-ACÉTYLAMINOPHÉNOL)

Le paracétamol se rapproche de l'ASPIRINE par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. En revanche, il est dépourvu d'action anti-inflammatoire et ne présente pas les contre-indications de l'ASPIRINE.

La première partie sera consacrée à la préparation du "paracétamol" et la seconde partie, au dosage de la quantité de "paracétamol" contenue dans un comprimé de "DOLIPRANE".

II-1 Précautions à prendre lors de l'emploi de certains réactifs

Le *para*-aminophénol est un produit nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

L'acide éthanoïque (acide acétique) et l'anhydride éthanoïque (anhydride acétique) sont tous deux corrosifs (ils provoquent des brûlures) et sont inflammables (Voir étiquettes).

II-2 Données numériques

Masses molaires : C H O N
 12 1 16 14 g.mol⁻¹

Potentiels standard apparent en milieu sulfurique : couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ E° = 1,44 V
 Fe³⁺/Fe²⁺ E° = 0,68 V

Ce(OH)₄ précipite à pH ≥ 0,8 dans une solution initiale de concentration c = 10⁻² mol. L⁻¹, en milieu sulfurique.

Masses volumiques : anhydride acétique : 1080 kg. m⁻³ à 20 °C
 acide acétique : 1050 kg. m⁻³ à 20 °C

Solubilités : *para*-aminophénol : 3,3 g dans 100 cm³ d'eau à 59 °C
 "Paracétamol" : 1 partie dans 70 parties d'eau froide,
 1 partie dans 20 parties d'eau bouillante,
 plus soluble dans l'éthanol,
 très peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme CHCl₃.

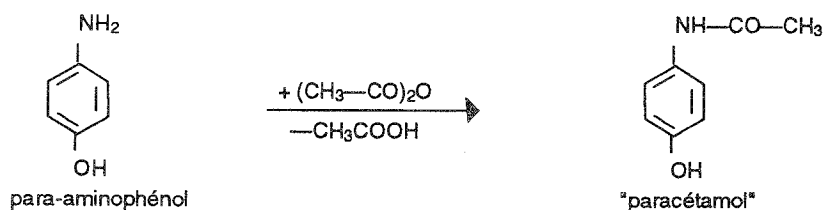
Toxicité : Paracétamol dose létale DL₅₀ : (souris) : 338 mg.kg⁻¹ (voie orale)

Pour mener à terme l'ensemble des opérations de cette manipulation, il est conseillé de commencer par les opérations décrites en III-1 et, dès que possible, de mettre en route, compte tenu de la durée du chauffage, les opérations décrites en IV-2.

III- PRÉPARATION DU "PARACÉTAMOL" ET CARACTÉRISATION

La réaction utilisée est l'acétylation du *para*-aminophénol.

Elle peut être schématisée de la manière suivante :



III-1 Mode opératoire de la préparation

Dans un erlenmeyer, introduire successivement :

5,45 g de *para*-aminophénol

50 cm³ d'eau

3,5 cm³ d'acide acétique pur.

Le mélange est placé sous agitation (au moyen d'un agitateur magnétique chauffant) dans un bain-marie à 80 °C environ pendant 10 min.

Le *para*-aminophénol se dissout rapidement.

La solution est ensuite ramenée à la température ambiante en refroidissant l'erlenmeyer dans un bain d'eau froide.

Ajouter cm³ par cm³, 7 cm³ d'anhydride acétique, tout en maintenant l'agitation. Le mélange s'échauffe un peu. Refroidir ensuite dans un bain d'eau glacée et attendre la cristallisation totale. Filtrer les cristaux sur l'entonnoir de Büchner en tirant sous vide à la trompe à eau.

Déterminer la température de fusion (au banc chauffant de Kofler) de quelques cristaux de ce produit brut préalablement séchés entre deux feuilles de papier filtre.

III-2 Purification

Transvaser les cristaux bruts dans un erlenmeyer et les dissoudre dans 40 cm³ d'eau à l'ébullition (s'il reste des cristaux non dissous, rajouter 10 cm³ et porter à nouveau à l'ébullition). On pourra s'aider d'un agitateur magnétique chauffant.

La solution obtenue est placée dans un bain d'eau glacée pendant 30 min.

Agiter de temps en temps.

Filtrer sous vide les cristaux obtenus sur büchner. Transvaser dans un cristalliseur préalablement taré et porter à l'étuve à 80 °C pendant 30 min.

Peser. Calculer le rendement.

Déterminer la température de fusion du produit sec.

III-3 Caractérisations du produit obtenu : chromatographie

III-3.1 Principe de la chromatographie sur couche mince.

Cette chromatographie est une technique analytique qui consiste à déposer un produit sur une couche mince de silice (phase stationnaire) et à déplacer le produit par un solvant approprié (phase mobile, qu'on appelle aussi éluant) : le produit sera plus ou moins élué, selon qu'il est plus ou moins adsorbé sur la phase stationnaire. La distance parcourue sur la plaque par un produit dans de telles conditions est caractéristique de ce produit.

III-3.2 Mode opératoire

Prendre une plaque de silice contenant un indicateur fluorescent en lumière ultraviolette. Tracer très légèrement une ligne de dépôt à 1 cm du bord inférieur de la plaque au moyen d'un crayon à papier.

Dans trois tubes à essais, introduire 1 cm³ environ de solvant S (mélange de CHCl₃ et CH₃OH à 60 et 40 % en volumes respectivement) et une pointe de spatule de

tube n° 1 : "paracétamol" recristallisé

tube n° 2 : "paracétamol" de référence

tube n° 3 : *para*-aminophénol.

Ensuite, à l'aide de 3 pipettes Pasteur, déposer sur la ligne à 1 cm environ l'une de l'autre, une goutte (diamètre de la tache inférieur à 3 mm environ) de chacune des solutions précédentes.

Attendre 1 min pour sécher, afin que le solvant s'évapore.

Recouvrir la cuve pour la saturer de vapeur de solvant et éviter de respirer les vapeurs.

Placer la plaque verticalement dans la cuve contenant le solvant d'éluion S, en veillant à ce que le niveau du solvant ne soit pas au-dessus du trait de crayon tracé sur la plaque. Laisser le solvant monter par

capillarité, jusqu'à ce que le front du solvant arrive près du bord supérieur de la plaque. Sortir la plaque et laisser évaporer le solvant, de préférence sous la hotte.

Observer la plaque en lumière ultraviolette ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

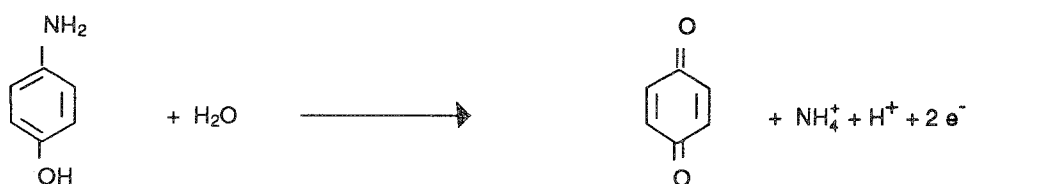
Entourer légèrement les taches au moyen d'un crayon à papier, pour le repérer.

IV- DOSAGE D'UN COMPRIMÉ DE DOLIPRANE®

IV-1 Présentation de quelques éléments théoriques nécessaires à la compréhension du dosage

Le "paracétamol" contient une fonction amide qui peut s'hydrolyser en milieu acide à chaud : il se forme du *para*-aminophénol. Ce dernier, en présence de sel de cérium Ce^{4+} , peut s'oxyder en *para*-benzoquinone de formule :

avec formation d'ions Ce^{3+} .



IV-2 Mode opératoire du dosage

IV-2.1 Dissoudre un comprimé de DOLIPRANE® dans un ballon contenant 40 cm^3 d'acide sulfurique dilué au 1/3 environ.

Ajouter quelques grains de pierre ponce.

Chauffer à reflux, ensuite, pendant 1 heure environ.

IV-2.2 Refroidir la solution sous courant d'eau froide. Compléter à $100,0 \text{ cm}^3$ avec de l'eau distillée.

Prélever $V_1 = 10,0 \text{ cm}^3$ de cette solution S_1 de concentration c_1 . Ajouter 20 cm^3 d'eau, 20 g environ de glace pilée, 12 cm^3 d'acide sulfurique dilué au 1/3 environ et 2 gouttes de solution de ferroïne.

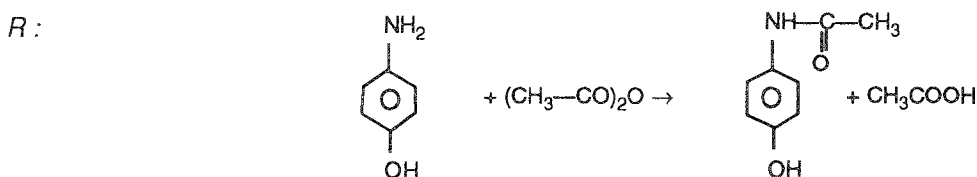
Titrer cette solution par la solution de Ce^{4+} (sulfate d'ammonium et de cérium) de concentration $c_2 = 0,050 \text{ mol.l}^{-1}$ jusqu'à coloration jaune.

Soit V_2 le volume versé à l'équivalence (prévoir deux dosages soignés de la solution S_1).

V- QUESTIONS

V-1

V-1.a : Écrire l'équation chimique complète de la réaction de préparation et donner la formule semi-développée du "paracétamol".



V-1.b : Quelle réaction, qui n'a pas lieu dans les conditions expérimentales utilisées, pourrait-on envisager entre l'anhydride acétique et le groupe OH du *para*-aminophénol ?

R : estérification de la fonction phénol.

V-1.c : Quelle est la quantité de matière en moles de *para*-aminophénol utilisée ?

R : $n = 0,05 \text{ mol}$.

V-1.d : Même question pour l'anhydride acétique.

R : $n' = 0,074 \text{ mol}$.

V-1.e : Indiquer la verrerie utilisée pour effectuer les divers prélèvements, ainsi que les précautions d'emploi correspondantes.

Prélèvement de		
50 cm ³ d'eau		
3,5 cm ³ d'acide acétique	<i>pipette graduée</i>	<i>propipette</i>
7 cm ³ d'anhydride acétique	<i>idem</i>	<i>idem</i>

V-2

V-2.1 Justifier les conditions de température utilisées dans le mode opératoire à l'aide des données numériques figurant au début du document (II-2).

R : dissolution du para-aminophénol favorisée par chauffage, et recristallisation du paracétamol facilitée par refroidissement.

V-2.2.a Indiquer la température de fusion du produit brut.

R : $\theta_{\text{fusion}} \approx 166^\circ\text{C}$

V-2.2.b Indiquer la masse, en grammes, du "paracétamol" obtenu.

R : $m \approx 5,2\text{ g}$

V-2.2.c Écrire la relation donnant le rendement λ en fonction de la masse m obtenue.

R : $\lambda \% = \frac{m \times 100}{7,55}$

V-2.2.d En déduire le rendement pratique λ' de la préparation.

R : $\lambda' = 70\%$

V-2.2.e Indiquer la température de fusion du produit purifié.

R : $\theta_{\text{fusion}} = 168^\circ\text{C}$

V-2.3 Commenter les observations effectuées sur la plaque de chromatographie : représenter le chromatogramme en identifiant les produits par la position des taches.

R :
 $R_f = \frac{\text{distance parcourue par le produit}}{\text{distance parcourue par le solvant}}$

$R_f(1) = R_f(2) > R_f(3)$

*avec (1) : paracétamol recristallisé
 (2) : paracétamol de référence
 (3) : para-aminophénol*

$R_f(1) = 0,32 + \text{une petite tache à } 0,45 \text{ (trace d'impureté : sans doute du para-aminophénol non transformé)}$

$R_f(2) = 0,32$

$R_f(3) = 0,45$

V-3

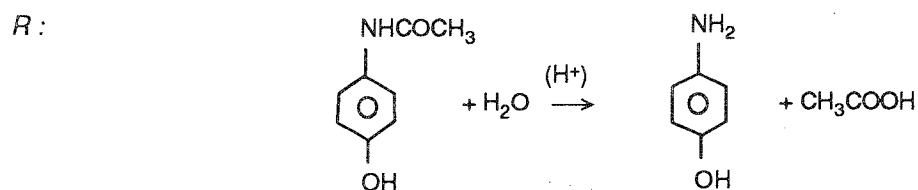
V-3.1 Pourquoi effectue-t-on un chauffage dans le protocole du dosage du paracétamol ?

R : Pour dissoudre le paracétamol et faciliter l'hydrolyse du paracétamol.

V-3.2 Pourquoi le reflux est-il nécessaire ?

R : Chauffage à volume constant, sans perte de matière par évaporation.

V-3.3 Écrire l'équation chimique associée à cette hydrolyse.



V-3.4 Compte tenu du mode opératoire décrit en IV-2.1, que peut-on dire de la vitesse d'hydrolyse du "paracétamol" ?

R : hydrolyse lente.

V-3.5 Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans cette hydrolyse ?

R : catalyseur qui fournit des protons.

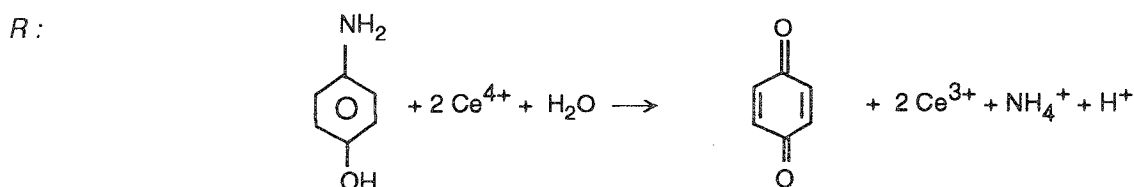
V-3.6 Indiquer les pièces de verrerie utilisées pour la dilution à 100,0 cm³ et pour la prise d'essais de 10,0 cm³ de la solution obtenue S₁

	Verrerie utilisée
■ ³	fiolle jaugée de 100 cm ³
■ ⁴	pipette jaugée de 10 cm ³

V-3.7 Quel est le rôle de la ferroïne ?

R : indicateur d'oxydo-réduction.

V-3.8 Écrire le bilan réactionnel.



V-3.9 Indiquer la valeur V₂ du volume de solution titrante versé à l'équivalence

1er dosage : V₂₍₁₎ ≅ 13,8 cm³ (pour localiser)

2e dosage : V₂₍₂₎ = 14,0 cm³ (avec précision)

Valeur retenue : V₂ = 14,0 cm³

Commentaire :

R : reproductibilité.

V-3.10 Établir la relation entre la quantité η₁ contenue dans la prise d'essai et C₂ et V₂.

$$R : \eta_1 = \frac{C_2 V_2}{2}$$

Calculer la concentration c₁

$$R : c_1 = 0,035 \text{ mol.l}^{-1}$$

V-3.11 En déduire la masse de "paracétamol" contenue dans un comprimé de DOLIPRANE® et comparer à celle que le fabricant mentionne sur l'étiquette.

$$R : \eta = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\text{donc : } m_{\text{comprimé}} = 0,53 \text{ g}$$

V-3.12 Suggérer une méthode de contrôle de la concentration c₂ de la solution titrante employée.

R : titrage de Ce⁴⁺ par Fe²⁺

2 - DOSAGE DU "BICARBONATE DE SOUDE OFFICINAL"

I- DOCUMENTATION

I-1 Référence : Paris (1990)

I-2 Utilisation : manipulation de classe terminale scientifique

I-3 Index : dosage acido-basique

I-4 Prolongements : dosage d'un mélange ($\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$) en présence de CaCl_2 (Limoges : 1991)

I-5 Données utiles :

a) Référence : Recueil de manipulations : Acides et Bases

Centre Technique de l'Enseignement de Belgique (1982)

b) Données numériques utiles :

masses atomiques molaires : en g.mol^{-1}

H	Na	C	O	Cl	S
1	23	14	16	35,5	32

Constantes d'acidité : à 25 °C

$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau avec une solubilité limitée (1,7 litre de gaz/litre d'eau sous la pression atmosphérique).

Les espèces dissoutes à considérer sont : H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} avec

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,4}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3}$$

II - DOSAGE DU "BICARBONATE DE SOUDE OFFICINAL"

Le "bicarbonate de soude officinal" vendu en pharmacie est l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3). On se propose de déterminer le degré de pureté de l'échantillon dont on dispose.

On va introduire une quantité connue d'acide chlorhydrique que l'on fait réagir avec une masse donnée de "bicarbonate de soude". On titre l'acide chlorhydrique qui n'a pas réagi par une solution étalonée d'hydroxyde de sodium.

Dans une première partie, on détermine avec soin le titre de la solution de soude.

Dans une seconde partie, on effectue le dosage proprement dit du "bicarbonate de soude".

• PREMIERE PARTIE

La solution de soude a un titre voisin de 1 mol.l^{-1} ; on propose de déterminer le titre de la solution de soude avec une solution d'acide chlorhydrique à $1,000 \text{ mol.l}^{-1}$. L'indicateur, utilisé ici, est l'hélianthine.

— Questions 1 :

1a : Pourquoi faut-il déterminer avec soin le titre de la solution de soude utilisée ?

R : la soude réagit avec le dioxyde de carbone de l'air (carbonatation de la soude) ; faute de connaître le titre de la soude, on commettrait une erreur.

1b : Proposer un protocole opératoire volumétrique simple permettant de déterminer rapidement le titre de la solution de soude à l'aide du matériel et des produits dont on dispose.

R : 10,0 cm³ de prise d'essai ; verrerie utilisée ; burette 25 cm³ ; emploi de l'indicateur coloré ; volume versé V.

1c : Réaliser le protocole précédent.

1d : En déduire le titre "exact" de la solution de soude proposée par le laboratoire, en mol.l⁻¹

R : T(OH⁻) = 0,90 mol.l⁻¹ = V/10

• SECONDE PARTIE

Cette partie expérimentale est relativement courte (on dispose donc de toute latitude pour réaliser ce dosage avec un maximum de précision).

A) Peser 0,80 g de "poudre échantillon" dans un sabot prévu à cet effet ; transvaser cette prise d'essai dans un erlenmeyer de 250 cm³, en prenant la précaution de rincer le sabot. Ajouter 25 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique à 1,000 mol.l⁻¹.

On observe un dégagement gazeux. Lorsque celui-ci est terminé, rincer les parois intérieures de l'erlenmeyer avec un jet de pissette d'eau distillée.

— Questions 2 :

2a : Avec quel instrument de mesure prélevez-vous les 25 ml d'acide chlorhydrique à 1,000 mol.l⁻¹ ?

R : pipette jaugée.

2b : Vérifiez que l'acide chlorhydrique utilisé est en excès par rapport à l'hydrogénocarbonate utilisé.

R : HCl : 25.10⁻³ mole ; NaHCO₃ : 9,5.10⁻³ mole

— Questions 3 :

3a : Quelle est la nature chimique du dégagement gazeux observé ?

R : CO₂

3b : Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique associée.

R : HCO₃⁻ + H₃O⁺ → H₂O + H₂CO₃ (CO₂)[^]

3c : Pourquoi faut-il rincer une première fois la paroi intérieure de l'erlenmeyer avec un jet de pissette d'eau distillée ?

R : pour récupérer les projections de la solution entraînée sur les parois par le gaz qui s'échappe.

B) Ajouter au contenu de l'erlenmeyer, 2 ou 3 grains de pierre ponce. Adapter un réfrigérant à air. Porter le mélange à légère ébullition pendant 2 minutes environ, à l'aide d'un bain-marie bouillant.

Bien refroidir ensuite l'erlenmeyer sous l'eau du robinet. Rincer à nouveau la paroi intérieure de l'erlenmeyer avec un jet de pissette d'eau distillée.

— Questions 4 :

4a : Pourquoi faut-il chauffer le mélange réactionnel après l'ajout d'acide chlorhydrique ?

R : pour éliminer CO₂ dissous afin que le dosage de l'acide fort en excès soit net.

4b : Quel est le but de l'introduction des 2 ou 3 grains de pierre ponce ?

R : régulariser l'ébullition.

4c : A quoi sert le réfrigérant à air surmontant l'erlenmeyer ?

R : on opère à reflux : seul CO₂ est éliminé, les autres vapeurs sont condensées et retombent dans l'erlenmeyer.

4d : Quelle est l'utilité d'un chauffage au bain-marie par rapport à un chauffage direct à flamme nue ?

R : chauffage doux et uniforme.

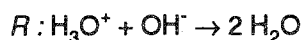
4e : Pourquoi faut-il refroidir l'erlenmeyer après le chauffage ?

R : par commodité !

C) Remplir la burette avec la solution de soude titrée. Ajouter quelques gouttes de l'indicateur proposé (ici l'hélianthine) à la solution contenue dans l'erlenmeyer. La titrer avec la solution de soude, jusqu'à virage de l'indicateur coloré utilisé.

— Questions 5 :

5a : Quelle est l'équation-bilan de la réaction utilisée dans ce dosage acido-basique ?



5b : Démontrez que le pourcentage p de pureté du "bicarbonate de soude" utilisé peut être calculé par l'identité numérique suivante : $p = 10,5 (25 - \text{Cb.Ve})$ avec Ve en cm^3 . Cb : titre en mol.l^{-1} de la soude utilisée.

R :

$$p = \left(\frac{25.1}{1\,000} - \frac{\text{Ve.TOH}^-}{1\,000} \right) \cdot \frac{84 \times 100}{0,8}$$

5c : En déduire le pourcentage p de l'échantillon utilisé. Discuter la valeur obtenue.

R : de l'ordre de 98 %

5d : Peut-on espérer, à l'aide de ce protocole opératoire, déterminer p avec une précision suffisante ?

Citer des sources d'erreur et donner p avec une marge d'incertitude.

R : pipette [2 x 0,025 ml] ; burette [2 x 0,05 ml]

soit 1,5 % d'incertitude relative.

5e : Comment pourrait-on déterminer p avec une meilleure précision ?

R : - moyenne de plusieurs mesures,
- détermination du point équivalent avec une courbe $\text{pH} = f(V)$.

5f : Quelle conclusion tire-t-on de ce dosage ?

R : vu la précision, on peut penser que l'échantillon de NaHCO_3 est pur !

D) Prolongements

— Questions 6 :

6a : A l'aide d'un papier pH, évaluer quelle est la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium ?

Justifier le résultat obtenu.

R : pH légèrement basique, car la solution contient Na^+ et l'ion ampholyte HCO_3^- ($\text{pH} = \text{demi-somme des } \text{pK}_a$)

6b : Quelle application biologique fondamentale est une conséquence des propriétés de cette solution ?

R : La solution contient HCO_3^- et le tampon $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ maintient le pH du sang (vers 7,4) lorsqu'il est associé au système $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$

6c : Expliquer pourquoi on consomme des comprimés d'Alka-Seltzer contenant du "bicarbonate de soude" pour combattre les brûlures d'estomac ?



6d : Si par maladresse quelqu'un renverse 50 cm^3 d'une solution d'acide sulfurique à 5 mol.l^{-1} , quelle masse de l'échantillon de "bicarbonate de soude" utilisé faut-il employer au minimum pour détruire l'acide répandu ? Justifier votre réponse.

R : $m = \frac{50 \times 5 \times 2 \times 84}{1\,000} = 42 \text{ g NaHCO}_3$

(il vaudrait mieux utiliser du carbonate !)

6e : Citer 3 produits courants contenant du dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse.

R : Perrier, Champagne, eau de Seltz,...

6f : Donner en quelques lignes, quelques exemples de l'importance du CO_2 sur notre planète.

R : photosynthèse et effet de serre.

3 - DOSAGE D'UN COMPRIMÉ DE RENNIE

I- DOCUMENTATION

I-1 Référence : Clermont-Ferrand (1991)

I-2 Utilisation : classe de Terminales scientifique et technique

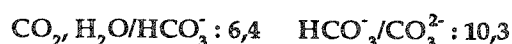
I-3 Index : dosages acido-basique et complexométrique.

II- ANALYSE D'UN COMPRIMÉ DE "RENNIE"

II-1 Données numériques

Masses molaires (en g.mol ⁻¹)	Ca	Mg	C	O	H
	40,1	24,3	12,0	16,0	1,0

pK_a de couples acide-base



zone de virage d'indicateurs colorés acido-basiques

hélianthine
3,1 - 4,4

bleu de bromothymol (ou BBT)
6,0 - 7,6

II-2 Principe

Le Rennie est un médicament destiné à traiter les brûlures d'estomac. Il contient :

- du carbonate de calcium CaCO_3 , à raison de x moles par comprimé
- de l'hydrogénocarbonate de magnésium $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ à raison de y moles par comprimé
- l'excipient sucré qui ne possède aucune propriété acido-basique.

Nous allons dissoudre le comprimé dans un excès de solution d'acide fort qui va transformer les ions hydrogénocarbonate et carbonate en dioxyde de carbone.

On procédera ensuite au dosage de l'acide fort restant, puis au dosage des ions Ca^{2+} . Ces deux dosages indépendants nous fourniront les deux équations nécessaires à la détermination des deux inconnues x et y.

II-3 Mode opératoire

II-3.1 Préparation de la solution à étudier.

On appelle A une solution d'acide chlorhydrique à environ 1 mol.l⁻¹

II-3.1.1 Préparer 100 cm³ d'une solution S₀ obtenue en diluant dix fois la solution A.

II-3.1.2 Dans un bécher verser 20 cm³ de A. Ecraser dans cette solution le comprimé de Rennie. Attendre la fin de l'effervescence en agitant de temps en temps.

II-3.1.3 Transférer sans perte dans une fiole jaugée de 100 cm³ et compléter à 100 avec de l'eau distillée. Soit S₁ la solution ainsi obtenue.

II-3.2 Dosages de H₃O⁺ de S₀ et S₁

II-3.2.1 Prélever 20 cm³ de S₀. Ajouter un peu d'hélianthine. Doser par une solution B d'hydroxyde de sodium à 0,100 mol.l⁻¹. Faire deux dosages concordants pour S₀. Soit v₀ le volume moyen mesuré à l'équivalence.

II-3.2.2 Prélever 20 cm³ de S₁. Ajouter un peu d'hélianthine. Doser par la solution B. Faire deux dosages concordants pour S₁. Soit v₁ le volume moyen mesuré à l'équivalence.

II-3.3 Dosage des ions Ca²⁺

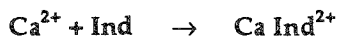
II-3.3.1 Tests qualitatifs

On utilise dans cette partie deux réactifs :

- l'indicateur de Patton et Reader (noté Ind), fourni sous forme de poudre que l'on triture dans Na Cl (à raison de 0,2 %)

- l'ion éthylènediaminetétraacétate, ou EDTA (noté Y^{4-}).

Ces deux réactifs complexent les ions Ca^{2+} :



II-3.3.1.1

Préparer 100 cm³ d'une solution S_2 en diluant dix fois la solution S_1 .

Dans un tube à essais, verser 1 cm³ de S_2 et 5 grains d'Ind. Ajouter 1 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.l⁻¹. Observer. Conserver ce tube comme témoin.

II-3.3.1.2

Dans un autre tube à essais, verser 1 cm³ de S_2 , 1 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.l⁻¹, puis 1,5 cm³ de solution de Y^{4-} à 0,01 mol.l⁻¹. Enfin, ajouter 5 grains d'Ind. Observer. Conserver ce tube comme témoin.

II-3.3.2 Mode opératoire du dosage

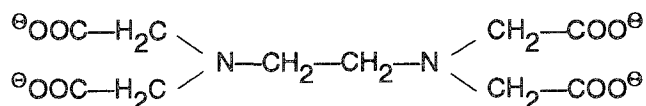
Placer la solution de Y^{4-} à 0,01 mol.l⁻¹ dans la burette.

Prélever 20 cm³ de S_2 . Les placer dans un erlenmeyer.

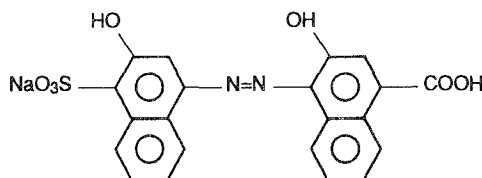
Ajouter 20 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.l⁻¹, puis une dizaine de grains d'Ind. Verser la solution de Y^{4-} en agitant doucement jusqu'au virage de l'indicateur (en tenant compte des observations précédentes). Soit v_2 le volume mesuré à l'équivalence.

II-4 Données :

a) formule de l'E.D.T.A. :



b) formule de l'indicateur (Ind) :



III- QUESTIONS

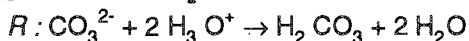
quantité = nombre de moles.

concentration = concentration molaire volumique.

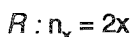
1.1 Indiquer les verreries utilisées pour préparer la solution S_0 ainsi que la manière de réaliser la dilution :

R : pipette jaugée 10 ml + fiole jaugée 100 cm³

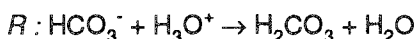
1.2 Ecrire le bilan de la réaction des ions carbonate (provenant de $CaCO_3$) sur les ions H_3O^+ , produisant CO_2 :



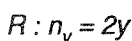
En déduire la quantité n_x d'ions H_3O^+ consommés dans cette réaction en fonction de x :



Ecrire le bilan de la réaction des ions hydrogénocarbonate (provenant de $Mg(HCO_3)_2$) sur les ions H_3O^+ , produisant CO_2 :



En déduire la quantité n_y d'ions H_3O^+ consommés dans cette réaction en fonction de y :



1.3 Quelles précautions avez-vous prises pour "transférer sans perte" ?

R : rinçage de la verrerie pour compléter le contenu de la fiole jaugée.

2.1 Indiquer les valeurs de volume versé pour deux dosages concordants :

1er dosage $v(1) =$

2e dosage $v(2) =$

puis la valeur v_0 retenue :

R : $v_0 = 20$ ml (en moyenne)

Calculer la concentration c_0 en ions H_3O^+ dans la solution S_0 :

R : $c_0 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

En déduire la quantité d'ions H_3O^+ introduite initialement lors de l'opération 1.2

R : $n = 20$ mmoles

Aurait-on pu utiliser le BBT pour effectuer ce dosage ? Justifier.

R : oui, puisque, ici, à l'équivalence, le pH varie brutalement, et est égal à 7 ; mais en raison d'une altération de la soude, on préfère l'hélianthine.

2.2 Indiquer les valeurs de volume versé pour deux dosages concordants :

1er dosage $v(1) =$

2e dosage $v(2) =$

puis la valeur v_1 retenue :

R : $v_1 = 10,6 \text{ cm}^3$ (en moyenne)

Calculer la concentration c_1 en ions H_3O^+ dans la solution S_1 :

R : $c_1 = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Calculer la quantité n_1 d'ions H_3O^+ contenue dans S_1 :

R : $n_1 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Aurait-on pu utiliser le BBT pour effectuer ce dosage ? Justifier.

R : non, car ici, à l'équivalence c'est un pH d'acide faible. On dose en effet l'excès de HCl, et on ne doit pas doser H_2CO_3 présent !

Etablir la relation entre n_1 , n , x et y :

R : $n_1 = n - 2x - 2y$

Ecrire numériquement l'équation liant x et y :

R : $2x + 2y = 14,7 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$

3.1.1 Indiquer la couleur de la solution $S_2 + \text{Ind}$

- avant addition de solution d'hydroxyde de sodium :

- après addition de solution d'hydroxyde de sodium :

R : bleue puis violette.

3.1.2 Indiquer la couleur de la solution obtenue après addition de l'indicateur Ind :

R : la couleur est bleue.

Expliquer alors le principe du dosage des ions Ca^{2+} par cette méthode :

R : Quelques Ca^{2+} se complexent avec l'indicateur (violette) puis le reste des Ca^{2+} se complexent progressivement avec Y^{4-} . Quand tout Ca^{2+} a été complexé par Y^{4-} , celui-ci décomplexé $(\text{Cal})^{2+}$ pour redonner Ind et $\text{Ca}Y^{2-}$: c'est le virage.

Les ions Mg^{2+} ne sont pas complexés par Y^{4-} dans ces conditions de pH.

3.2 Indiquer la valeur de volume v_2 retenue :

R : $v_2 = 13,6 \text{ cm}^3$ (en moyenne)

Commentaire éventuel sur les changements de teinte :

R : un peu délicat pour l'observation.

Calculer la concentration c_2 des ions Ca^{2+} dans la solution S_2 :

R : $c_2 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

En déduire x, puis y :

R : $x = 6,8 \text{ mmole de CaCO}_3$

$y = 0,55 \text{ mmole de Mg (HCO}_3)_2$

CONCLUSION : calculer la masse m_x de CaCO_3 contenue dans un comprimé de Rennie :

R : $m_x = 680 \text{ mg}$

et la masse m_y de $\text{Mg(HCO}_3)_2$ contenue dans un comprimé de Rennie :

$m_y = 80 \text{ mg}$

Remarque : la masse d'un comprimé est de 1,33 g.

4 - SYNTHÈSE DE L'ACIDE 4-NITROBENZOÏQUE

I- DOCUMENTATION

I-1 Référence : Poitiers (1991)

I-2 Utilisation : manipulation de Terminales techniques.

I-3 Index :
- oxydation en chimie organique,
- dosage acide-base

I-4 Prolongements : Caen (1991) et Bordeaux (1991)

En effet, l'acide 4-nitrobenzoïque peut être estérifié puis réduit en 4-aminobenzoate d'éthyle, qui est la benzocaïne : anesthésique local d'usage externe (agent actif des pommades employées pour le traitement des brûlures).

I-5 But de la manipulation :

Les dérivés benzéniques mono-alkylés conduisent aux acides benzoïques correspondants par oxydation. L'oxydant utilisé peut être le permanganate en milieu basique, le dichromate de sodium en milieu acide, ou l'oxygène de l'air.

L'acide *para*-nitrobenzoïque est le précurseur de l'acide *para*-aminobenzoïque, ou vitamine H', utilisé entre autres comme écran solaire, et du *para*-aminobenzoate de diéthylammonium utilisé comme sédatif et comme hypnotique.

II- MODE OPÉRATOIRE

L'oxydation sera effectuée par le dichromate de sodium à partir du *para*-nitrotoluène.

Les constantes physiques des différents produits utilisés sont les suivantes :

. dichromate de sodium (cristaux oranges)	
. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$M = 298 \text{ g.mol}^{-1}$
. <i>para</i> -nitrotoluène = $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$M = 137,1 \text{ g.mol}^{-1}$
. acide <i>para</i> -nitrobenzoïque = $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	$M = 167,1 \text{ g.mol}^{-1}$
	$F = 242 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans un ballon rodé de 250 ml placé sur un agitateur magnétique chauffant, introduire le dichromate de sodium (10 g), de l'eau (23 cm³), le *para*-nitrotoluène (3,40 g) et un barreau aimanté. Placer ensuite un

réfrigérant à boules et une ampoule de coulée. En agitant vigoureusement, ajouter goutte à goutte en 15 minutes, l'acide sulfurique concentré (13,7 cm³). L'addition d'acide terminée, porter à reflux pendant 40 minutes. Le milieu réactionnel, initialement orangé devient vert foncé.

Laisser refroidir ; quand la solution est tiède, la verser dans un bécher de 250 cm³.

Refroidir le bécher dans un bain d'eau et de glace. Ajouter ensuite de l'eau (30 cm³) et filtrer la solution sur bûchner. Laver le précipité avec environ 15 cm³ d'eau.

Dissoudre le précipité dans une solution de soude 1,5 mol.l⁻¹ (25 cm³). Chauffer éventuellement la suspension pour faciliter la dissolution du benzoate. Les sels de chrome résiduels sont transformés en hydroxyde de chrome qui précipite. Filtrer sur bûchner. Récupérer le filtrat dans un bécher de 500 cm³ et l'ajouter par petites fractions, en agitant, dans de l'acide chlorhydrique 2,5 mol.l⁻¹ (17,5 cm³) (vérifier à l'aide de papier pH que le pH se situe entre 1 et 2).

Filtrer le produit sur bûchner et essorer.

Mesurer son point de fusion sur quelques dizaines de mg complètement secs.

La durée du T.P. ne permet pas l'obtention du produit sec. Afin de calculer le rendement de la réaction, la quantité exacte de composé synthétisé sera déterminée par dosage.

III- Dosage

1. Principe

L'acide étant insoluble dans l'eau, il n'est pas possible de le titrer directement. On va le transformer en sa base conjuguée en ajoutant un excès de soude, et on dosera la base conjuguée par un acide fort.

2. Manipulation

On reprend le précipité obtenu dans un bécher de 250 cm³ avec exactement 100 cm³ de NaOH environ 0,4 mol.l⁻¹. Après redissolution complète du précipité, on dose la solution obtenue à l'aide d'un pH-mètre, par de l'acide chlorhydrique de concentration 2 mol.l⁻¹.

IV- Questions

1. Tracer la courbe sur papier millimétré en prenant 1 cm par unité de pH et 1 cm par cm³ d'acide chlorhydrique.

2. Volume V₁ obtenu à la première équivalence.

R : V₁ = 16,3 cm³ (par exemple)

3. Volume V₂ obtenu à la deuxième équivalence.

R : V₂ = 20 cm³

4. Que représentent ces volumes ?

R : dosages successifs de la soude (V₁) et du carboxylate (V₂)

5. Quel volume V₃ d'acide a été réellement nécessaire pour doser le *para*-nitrobenzoate de sodium ?

R : V₃ = V₂ - V₁ = 3,7 cm³

6. Quelle est la quantité de matière en moles de *para*-nitrobenzoate de sodium ?

R : n = 0,0074 mole

7. Quel volume V₄ d'acide versé correspondrait à la neutralisation des 100 cm³ de soude ?

R : V₄ = 20 cm³

Quelle était exactement la concentration de la soude utilisée ?

R : 0,4 mol.l⁻¹

8. Sur la courbe tracée peut-on déterminer directement le pK_A de l'acide *para*-nitrobenzoïque ? Si oui, à quel volume V₅ faut-il le placer ?

R : V₅ = 18,1 cm³ (les 2 sauts de pH sont bien distincts ici)

9. Donner la valeur approximative du pK_A

R : pK_A = 3,4

10. Est-il possible de calculer indirectement le pK_A de l'acide à partir d'autres points particuliers de la courbe et dans ce cas quelles seraient la ou les formules employées ?

R : - à V₂ (par exemple) : pH = 1/2 (pK_A - log c) = 2,3
 - à V₁ (par exemple) : pH = 1/2 (pK_a + pK_a + log c) = 8
 avec : c = 7,4.10⁻² mol.l⁻¹

11. Pour repérer ces deux volumes équivalents par colorimétrie, quel indicateur coloré faudrait-il choisir parmi la liste suivante (cocher les réponses) :

R :

X	- phénolphthaléine	(8,2 - 9,8)
	- bleu de bromothymol	(6 - 7,6)
	- rouge de méthyle	(4,2 - 6,1)
X	- hélianthine	(3 - 4,4) à la limite
	- bleu de thymol	(1,2 - 2,8)

12. Ecrire les demi-équations des couples redox qui interviennent dans cette synthèse.

R : - Ar-CH₃ + 2 H₂O → Ar-COOH + 6 H⁺ + 6 e⁻ (avec Ar = C₆H₄NO₂)
 - Cr₂O₇²⁻ + 6 e⁻ + 14 H⁺ → 2 Cr³⁺ + 7 H₂O

13. Ecrire l'équation d'oxydation du *para*-nitrotoluène par le dichromate de sodium.

R : cf. bilan précédent : Ar-CH₃ + Cr₂O₇²⁻ + 8 H⁺ → ArCOOH + 5 H₂O + 2 Cr³⁺

14- Calculer les quantités de matière de Cr₂O₇²⁻ et de *para*-nitrotoluène utilisés.

R : On trouve respectivement : 3,86.10⁻² mole et 2,48.10⁻² mole. On vérifie que Cr₂O₇²⁻ est en excès.

15- Pourquoi a-t-on mis le *para*-nitrotoluène en défaut ?

R : Parce que c'est, ici, le substrat organique qui est le moins cher.

16- Quelle est la masse d'acide *para*-nitrobenzoïque obtenu ?

R : m = 1,14 g (par calcul).

17- Quel est le rendement de la réaction (détailler le calcul) ?

R : Rendement ≈ 27 %.

18- Quel est le point de fusion mesuré ?

R : F = 242 °C

19- Pourquoi le milieu se colore-t-il en vert ?

R : cf. Cr³⁺ (ion chrome III)

20- Lors de la première dissolution du précipité dans la soude, les sels de chrome se transforment en hydroxyde de chrome. Quelle est l'autre réaction qui intervient ? En écrire l'équation.

R : On obtient le carboxylate de sodium : Ar - COONa

21- Quel produit obtiendrait-on en oxydant dans les mêmes conditions le *para*-nitroéthylbenzène ?

R : Le même, à savoir l'acide *para*-nitrobenzoïque.

22- Quels réactifs doit-on employer pour passer de l'acide *para*-nitrobenzoïque à l'acide *para*-aminobenzoïque ?

R : Des réducteurs (H₂, catalyseur ; Sn, HCl ; ou zinc amalgamé).

5 – LE SALICYLATE DE MÉTHYLE

I– DOCUMENTATION.

I-1– Référence : Montpellier (1991).

I-2– Utilisation : protocole opératoire de chimie organique pour classe de terminales.

I-3– Index : estérification.

I-4– Prolongements : réduction de l'aldéhyde salicylique en saligénol (anesthésique) avec Na BH_4 .

Rouen, 1991 - pouvant être utilisé en classe TF 6.

II– PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Données :

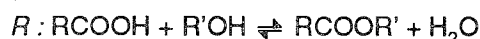
Acide salicylique	Salicylate de méthyle	Méthanol	Hydrogénocarbonate de potassium KHCO_3
$M = 138 \text{ g.mol}^{-1}$	$M = 152 \text{ g.mol}^{-1}$	$M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$	
$\text{pK}_a = 3$	$T_f = -8^\circ\text{C}$	$T_{\text{éb}} = 65^\circ\text{C}$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$
$T_f = 138^\circ\text{C}$	$T_{\text{éb}} = 223^\circ\text{C}$		$\text{pK}_{a1} = 6,4$
$T_{\text{éb}} = 211^\circ\text{C}$			$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
Est soluble dans le méthanol à chaud. Peu soluble dans l'eau.	Est soluble dans le méthanol. Insoluble dans l'eau.		$\text{pK}_{a2} = 10,3$

III– SYNTHÈSE DU SALICYLATE DE MÉTHYLE

Le salicylate de méthyle (ou essence de Wintergreen, essence de pirole) est employé en parfumerie et comme arôme dans l'alimentation. En outre, il possède des propriétés analgésiques et antipyrétiques.

La réaction de synthèse du salicylate de méthyle est une estérification directe.

1– Écrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification mettant en jeu un acide carboxylique de formule générale $\text{R}-\text{COOH}$ et un alcool de formule générale $\text{R}'-\text{OH}$.



2– Quelles sont les caractéristiques d'une réaction d'estérification ?

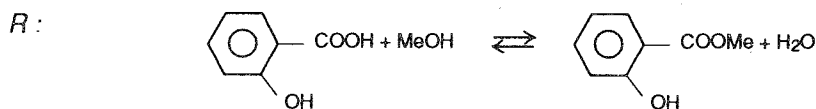
R : Lente et réversible.

3– Quelles sont les différentes possibilités que vous connaissez pour augmenter le rendement de la réaction en ester ? (deux au moins).

R :
- Distiller l'ester ou l'eau (Dean Stark).
- Utiliser un dérivé d'acide (chlorure ou anhydride).

La réaction qui nous intéresse fait intervenir l'acide salicylique (ou acide 2-hydroxybenzoïque) et le méthanol.

4– Écrire l'équation-bilan de la réaction et nommer l'ester formé en nomenclature officielle.



Dans un ballon, on introduit :

27,6 g d'acide salicylique (2-hydroxybenzoate de méthyle) : 0,2 mole.

72,0 g de méthanol : 2,25 moles.

On chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète de l'acide salicylique, puis on ajoute, en agitant, 15 cm^3 d'acide sulfurique concentré et on maintient le chauffage à reflux.

5- Dessiner le schéma du montage à reflux, sans oublier l'agitation et l'ampoule de coulée.

R : - tricol : agitation magnétique ; réfrigérant à boules ascendant, au milieu ; ampoule de coulée, latérale.
- chauffe-ballon électrique, ou bain d'huile (nécessaire si agitation magnétique).

6- Quel volume retiendrez-vous pour le ballon (cocher la bonne réponse) ?

100 ☐ 250 ☐ 500 ☐ 1 000 ☐ (en cm³)

R : 250

7- Quelles sont les solutions retenues pour augmenter la vitesse ?

R : Température et catalyseur.

8- Quelle est la solution retenue pour améliorer le rendement en ester ? Justifier votre réponse par un calcul.

R : L'excès de méthanol déplace l'équilibre.

Pour suivre la réaction tout en maintenant le chauffage à reflux, on prélève 1 cm³ du mélange réactionnel toutes les 15 minutes. On dose l'acidité de chaque échantillon prélevé par de la soude en présence de phénolphthaléine.

Le premier prélèvement est effectué après l'addition d'acide sulfurique et homogénéisation du milieu réactionnel. On a obtenu les résultats suivants :

N° de prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume NaOH (cm ³)	24	19	16,5	15,5	15	14,9	14,9	14,9

9- Comment évolue l'acidité du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ?

R : Elle diminue.

10- Comment procéderiez-vous pour effectuer les prélèvements de 1 cm³ ? (Technique et Verrerie).

R : Pipette graduée de 1 cm³ + propipette.

11- Pourquoi emploie-t-on la phénolphthaléine et non l'hélianthine comme indicateur de dosage ?

Zones de virage : Hélianthine (3,1 - 4,4) ; Phénolphthaléine (8,2 - 10,0).

Le pKa de l'acide salicylique est voisin de 3.

R : A l'équivalence : pH du salicylate de sodium (basique).

12- A quel moment peut-on considérer la réaction comme terminée ?

R : Prélèvement n° 6 (il ne reste que l'acidité du catalyseur) ; l'acidité globale du filtrat ne varie pas.

Après 1 h 45 minutes de chauffage à reflux, on élimine l'excès de méthanol par distillation.

13- Sur le schéma du montage de distillation, préciser les noms des parties du montage numérotées de (1) à (3).

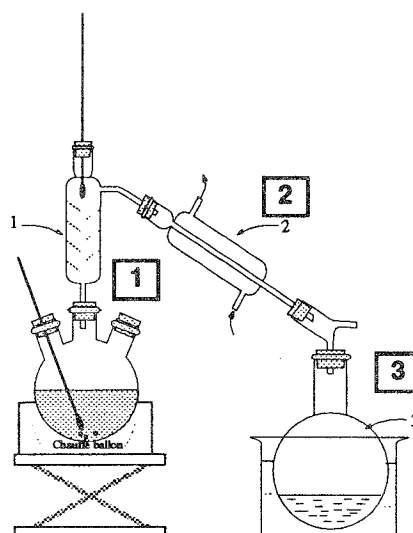
R : (1) colonne de distillation

(2) réfrigérant droit descendant

(3) ballon récepteur.

Ensuite on sépare par décantation ce qui reste dans le ballon dans 250 cm³ d'eau et on décante l'ester. On le lave à l'eau, puis dans une solution d'hydrogénocarbonate de potassium à 5 % autant de fois que nécessaire. On termine par un lavage à l'eau.

L'ester est séché sur sulfate de magnésium anhydre pendant 20 minutes, puis distillé après avoir filtré le tout. On recueille alors 21 g de produit.



14- A l'aide de quelle pièce de verrerie décantez-vous l'ester ? Faire un dessin.

R : Ampoule à décanter (500 cm³).

15- Pourquoi lave-t-on l'ester ?

R : Dans le but d'éliminer l'acide restant.

16- Comment voit-on que le lavage à l'hydrogénocarbonate est suffisant ? Écrire l'équation-bilan d'une réaction chimique qui se produit.

R : Il n'y a plus de bulles de CO₂ (g) ; $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

17- Calculer le rendement de la réaction de synthèse.

R : 69 %. Cette faible valeur peut provenir de la distillation, effectuée trop tôt, lors de l'élimination du méthanol qui, en présence de H⁺ dans le milieu, peut provoquer une légère hydrolyse de l'ester formé.

6 – LES SULFAMIDES

I- DOCUMENTATION.

I-1- Référence : Concours Régional Paris (1991)

I-2- Utilisation : Protocole opératoire en classe de Terminale scientifique

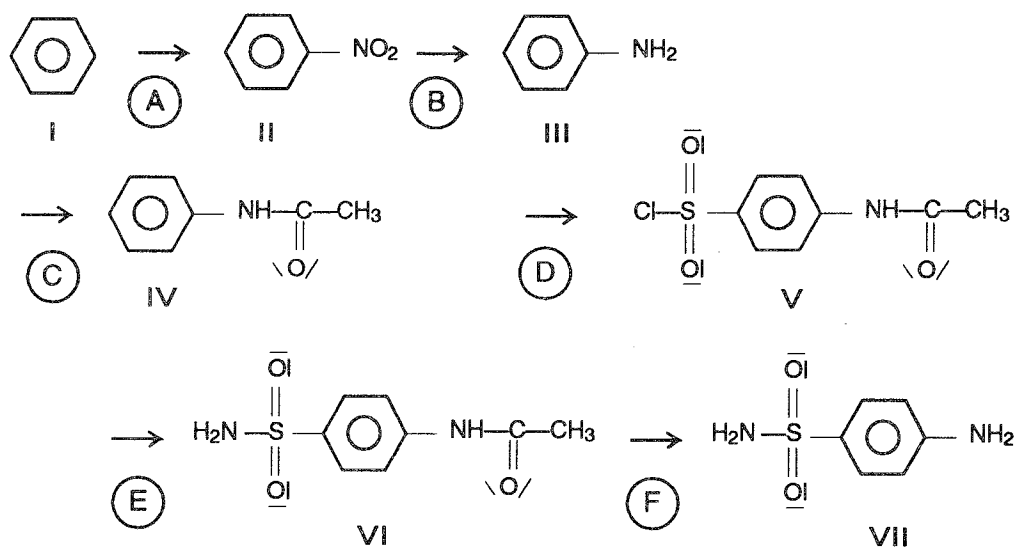
I-3- Index : Technique de séparation et sécurité au laboratoire

I-4- Prolongements : Synthèse organique (classe de F6)

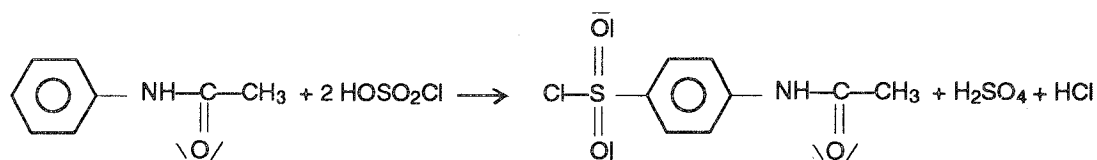
I-5- Présentation

Les sulfamides, découverts en 1935, ont trouvé des applications dans la chimiothérapie microbienne. Ils sont utilisés comme bactériostatiques par compétition avec l'acide *para*-aminobenzoïque qui entre dans la constitution chimique de l'acide folique indispensable à la croissance des bactéries.

La synthèse d'un sulfamide comporte plusieurs étapes, par exemple :



Dans la suite du sujet on s'intéresse à la réaction D :



I-6- Sur la sécurité :

a) Risques inhérents aux produits :

- Le composé IV est toxique par ingestion ou inhalation, un contact cutané peut provoquer des dermatoses.
- L'acide chlorosulfurique HOSO_2Cl , très corrosif, réagit avec l'eau en libérant du chlorure d'hydrogène.
- Le produit V se décompose au contact de l'eau et de l'humidité atmosphérique, avec un dégagement de chlorure d'hydrogène.

b) Risques inhérents à la réaction :

- La réaction est exothermique.
- Il y a dégagement de chlorure d'hydrogène.

II- PROTOCOLE.

On utilise 6,75 g de produit IV ; 18 cm^3 d'acide chlorosulfurique ($\rho = 1\,760 \text{ kg m}^{-3}$) et 100 cm^3 de chloroforme (trichlorométhane) ($\rho = 1\,483 \text{ kg m}^{-3}$).

On rappelle	H : 1 g.mol^{-1}	C : 12 g.mol^{-1}
	N : 14 g.mol^{-1}	O : 16 g.mol^{-1}
	S : 32 g.mol^{-1}	Cl : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Dans un erlenmeyer de 125 cm^3 introduire 18 cm^3 d'acide chlorosulfurique.

- 1- a) Comment prélevez-vous les 18 cm^3 précédents ?
b) Quelles précautions prenez-vous ?
c) Schématisez un erlenmeyer de 125 ml.

R : a) *Éprouvette à pied.*
b) *Verrerie sèche afin d'éviter l'hydrolyse (qui donne HCl), gants, hotte bien ventilée.*

Refroidissez l'acide chlorosulfurique dans un bain d'eau glacée, sous une hotte bien ventilée. Veillez à ce qu'aucune trace d'eau n'entre dans l'erlenmeyer.

- 2- a) Pourquoi faut-il éviter que de l'eau rentre dans l'erlenmeyer ?
b) Quel est le but de la hotte bien ventilée ?

R : *L'hydrolyse de l'acide chlorosulfurique donne HCl(g) qui est éliminé par la hotte.*

Toujours muni de gants, introduire lentement et par petites portions 6,75 g d'acétanilide sec, finement pulvérisé dans l'erlenmeyer soumis à une agitation magnétique. On veille à ce que la température ne dépasse pas 18°C . Agiter jusqu'à dissolution totale de l'acétanilide. On chauffe au bain-marie pendant 1 heure à 65°C .

- 3- a) A l'aide des quantités indiquées, en déduire le réactif utilisé en excès. Justifier votre réponse.
b) Pourquoi l'acétanilide doit être parfaitement sec ?
c) Pourquoi maintient-on la température du mélange à 18°C en utilisant un bain d'eau glacée ?
d) Pourquoi faut-il agiter le mélange réactionnel jusqu'à dissolution totale de l'acétanilide ?
e) Quelle est la sécurité apportée lors de cette réaction par le fait de travailler sous une hotte bien ventilée ?
f) Qu'est-ce qu'un bain-marie ?
g) Quel est le rôle du chauffage ?

R : a) $M(\text{IV}) = 135 \text{ g.mol}^{-1}$; $n(\text{IV}) = 0,05 \text{ mole}$ (défaut).
 $M(\text{SO}_2\text{ClOH}) = 116,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $n = 0,26 \text{ mole} > 2 n(\text{IV})$: excès !
b) *L'eau apportée pour l'acétanilide humide hydrolyserait l'acide chlorosulfurique.*
c) *La réaction de synthèse est exothermique.*
d) *L'agitation favorise la diffusion des réactifs en solution.*
e) *HCl formé dans la réaction de synthèse est éliminé par la hotte.*
f) *Le récipient est placé dans un bain d'eau chaude (65°C).*
g) *Le chauffage permet de poursuivre la réaction jusqu'à ce que tous les réactifs aient réagi, ou qu'on ait atteint un état d'équilibre.*

En opérant sous la hotte bien ventilée, verser très lentement sous vive agitation, la solution contenue dans l'ermenmeyer dans un bécher de 400 cm³ contenant environ 50 cm³ d'eau et 100 g de glace broyée. Rincer l'ermenmeyer avec un peu d'eau glacée et joindre les eaux de rinçage au mélange réactionnel.

Le produit V cristallise. Continuer l'agitation pendant quelques minutes en broyant les morceaux de produit pour obtenir une fine suspension.

- 4- a) Pourquoi faut-il ajouter doucement le mélange réactionnel dans le bécher contenant l'eau glacée ?
b) Quelle est l'utilité du rinçage de l'ermenmeyer ?
c) Pourquoi faut-il laisser l'agitation quelques minutes après l'ajout de la solution de l'ermenmeyer ?

R : a) *L'hydrolyse rapide et exothermique de l'acide chlorosulfurique en excès peut être accompagnée de projections.*
b) *Le fait de rincer l'ermenmeyer a pour but de minimiser les pertes de produit.*
c) *L'agitation permet à la cristallisation de se réaliser au maximum en évitant aux cristaux de s'agréger.*

Filtrer sur büchner le contenu du bécher, laver avec de l'eau glacée (pas plus de 50 ml environ). Bien essorer.

- 5- a) Schématisez un büchner.
b) Quel est le but d'une filtration sur büchner ? (réponse succincte)
c) Quel est le but du lavage à l'eau ?
d) Pourquoi faut-il ne pas ajouter plus de 50 ml d'eau ?
e) Qu'entend-on par essorer ?

R : a) *Büchner + papier filtre (disque).*
b) *Essorer un produit solide, par filtration du solvant, accélérée par la pression réduite.*
c) *Le lavage à l'eau entraîne HCl formé.*
d) *Si on met trop d'eau, on risque de solubiliser un peu le produit V et de le décomposer par hydrolyse.*
e) *Essorage : technique du "tapon" (pour éliminer le liquide emprisonné par le "gâteau" solide).*

Les cristaux obtenus forment des gros morceaux. Quelques cristaux séchés sur papier filtre donnent un point de fusion voisin de 145 °C (la littérature donne 149 °C).

On travaille toujours sous la hotte ventilée. Introduire les cristaux bruts dans un petit ballon de 250 ml surmonté d'un petit réfrigérant à boules et redissoudre les cristaux dans le minimum de chloroforme (pas plus de 100 ml) porté à ébullition.

Observer que la solution du ballon est hétérogène. Une phase contient de l'eau qui était retenue par les gros cristaux. Transvaser la solution chaude dans une ampoule à décanter préchauffée. Séparer les deux phases en recueillant la phase chloroformique.

- 6- a) Quelle est l'utilité du réfrigérant à boules ?
b) Pourquoi ne doit-on pas ajouter trop de chloroforme chaud ?
c) A quoi sert précisément la hotte à ce stade ?
d) Lors de l'agitation supplémentaire de décantation, pourquoi doit-on séparer rapidement les deux phases ?
e) La phase chloroformique est-elle la phase supérieure ou inférieure ?

R : a) *Le réfrigérant à boules permet de condenser les vapeurs qui retombent dans le ballon.*
b) *Un excès de chloroforme ne permettrait plus la recristallisation à froid ultérieure.*
c) *La hotte élimine les vapeurs toxiques de CHCl₃.*
d) *Si on laisse refroidir le milieu dans l'ampoule de décantation, alors il se produira une recristallisation du produit V.*
e) *Vu les densités : la phase chloroformique est en dessous.*

Refroidir la solution chloroformique dans un bain de glace tout en agitant. Filtrer sur bûchner. Laver avec du chloroforme froid, bien essorer et sécher sous pression réduite.

Peser les cristaux, la masse obtenue est $m = 6,4$ g.

Le point de fusion déterminé est de 145°C .

- 7- a) Pourquoi faut-il refroidir la solution chloroformique dans un bain de glace ?
 b) Pourquoi faut-il laver avec du chloroforme froid les cristaux obtenus ?
 c) Le point de fusion obtenu permet-il de conclure quant à la pureté du produit ?
 d) Quel est le rendement de la synthèse ?

R : a) Pour favoriser la cristallisation de V, moins soluble à froid.
 b) On lave avec CHCl_3 froid, pour entraîner les impuretés solubilisées, mais pas le produit V.
 c) Le produit est impur et il faut recommencer une seconde purification.
 d) Les stoechiométries de IV et V sont 1 pour 1 ; mV (théorique) = $11,7$ g d'où rendement = 55 %.

7 – LA CHLORAMINE (T)

I- DOCUMENTATION.

I-1- Référence : Pau (1990).

I-2- Utilisation : protocole opératoire en classe de première ou terminale.

I-3- Index : oxydo-réduction, sulfamides.

1) INTRODUCTION :

Les sulfamides (encore appelés sulfonamides) sont des composés organiques de formule
 $\text{R}-\text{S}(=\text{O})_2\text{NH}_2$
 R— : groupement carboné.

1- Certains médicaments sont des sulfamides. Citer une utilisation de ceux-ci.

R : Antibiotiques car antibactériens.

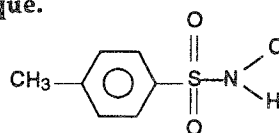
2- Le méthylbenzène (ou toluène) est un hydrocarbure aromatique.

Le para toluène N-chlorosulfamide a pour formule :

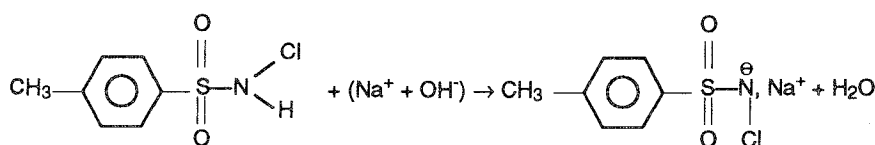
Expliquer le nom de cette molécule en particulier para et N-.

R : CH_3 est en position -4 du groupe sulfamide.

- N- : l'atome de chlore est porté par l'atome d'azote du groupe sulfonamide.



3- L'action de la soude sur ce composé conduit à l'obtention de la chloramine T suivant l'équation

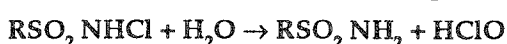


Est-ce une réaction acide base ? Est-ce une réaction d'oxydoréduction ? Ni l'une, ni l'autre ? (Justifier la réponse).

R : Acide-base (échange de protons entre le réactif et l'ion OH^-).

4- La chloramine T est un antiseptique à usage interne ou externe.

En milieu légèrement acide elle se décompose en donnant une molécule d'acide hypochloreux HClO par molécule de chloramine T selon l'équation-bilan type :



On se propose de doser une solution de chloramine en dosant l'acide hypochloreux formé, qu'elle peut libérer, par iodométrie.

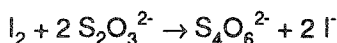
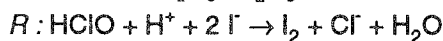
2) Mode opératoire

A $V_1 = 50$ ml de solution à doser, on ajoute 1 g d'iodure de potassium et 10 ml d'acide chlorhydrique dilué. On laisse la réaction se faire pendant un quart d'heure.

Il se forme du diiode que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration

$$C_2 = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$$

a) Écrire, en justifiant, les 2 équations des réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans le dosage sachant qu'elles font intervenir les couples :



b) Quel indicateur utilisera-t-on éventuellement pour mettre en évidence la fin du dosage ?

R : *Empois d'amidon ou thiodène.*

c) Il a fallu $V_2 = 12,0$ ml de la solution de thiosulfate de sodium pour atteindre l'équivalence. En déduire :

- La quantité de matière de chloramine T contenue dans un litre de solution à doser.

- Sachant que la chloramine T est une poudre blanche contenant de l'eau de cristallisation à raison de 3 moles d'eau pour 1 mole de chloramine T quelle est la masse de poudre dissoute par litre de solution ?

Données :

C = 12 g.mol ⁻¹	H = 1 g.mol ⁻¹	O = 16 g.mol ⁻¹	S = 32 g.mol ⁻¹
N = 14 g.mol ⁻¹	Na = 23 g.mol ⁻¹	Cl = 35,5 g.mol ⁻¹	I = 127,9 g.mol ⁻¹
K = 39,1 g.mol ⁻¹			

$$R : - \text{Il vient :} \quad 2 n(\text{T}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$2.50.C(\text{T}) = 12 \times 0,05$$

$$\text{soit } C(\text{T}) = 0,006 \text{ mol.l}^{-1}$$

- De plus, sachant que la masse moléculaire de $\text{T.3H}_2\text{O}$ est de $28,5 \text{ g.mol}^{-1}$, on trouve : $1,69 \text{ g l}^{-1}$.

d) Vérifier que KI était en excès.

$$R : \text{On trouve} \quad n(\text{KI}) = 6.10^{-3} \text{ mole}$$

$$n(\text{chloramine T}) = 3.10^{-4} \text{ mole.}$$

8 – UN ANTISEPTIQUE À BASE D'IODE : DOSAGE DU LUGOL.

I- DOCUMENTATION.

I-1- Référence : Versailles (1991)

I-2- Utilisation : T.P. en classe de première ou de terminale

I-3- Index : dosage red-ox

I-4- Introduction

Les antiseptiques sont des produits utilisés dans le but d'éliminer ou de tuer les microorganismes indésirables et d'inactiver les virus. Ils agissent à dose notable et sont utilisés assez près de leur seuil de toxicité, donc par voie externe.

Un certain nombre de produits contenant l'élément iode ont des propriétés antiseptiques. notre but est d'étudier deux de ces produits : la solution de Lugol et l'iodoforme.

II- DOSAGE DES CONSTITUANTS D'UNE SOLUTION DE LUGOL.

La solution de Lugol, vendue en pharmacie, est un antiseptique. Elle est constituée de diiode dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium (environ 10 g/l de I_2 et 20 g/l de I^-). Le but de la manipulation est de déterminer la composition de la solution de Lugol en ses constituants : diiode et iodure de potassium.

II-1- Données :

- Masses molaires : KI , 166,0 g.mol⁻¹
 I_2 , 253,8 g.mol⁻¹
- Formule du thiosulfate de sodium : $Na_2S_2O_3$. En solution aqueuse : $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$
- Formule de l'iodate de potassium : KIO_3 . En solution aqueuse : $K^+ + IO_3^-$
- Potentiels standard d'oxydoréduction :
 - I_3^-/I^- : 0,54 V
 - $S_4O_8^{2-}/S_2O_8^{2-}$: 0,09 V
 - IO_3^-/I_2 : 1,19 V
 - IO_3^-/ICl_2^- : 1,23 V en milieu chlorhydrique concentré
 - ICl_2^-/I_2 : 1,01 V en milieu chlorhydrique concentré
 - ICl_2^-/I^- : 0,78 V en milieu chlorhydrique concentré.
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 : densité : 1,33. Les solutions aqueuses ici ont une densité voisine de 1,1.
- L'iodure de potassium est très soluble dans l'eau en donnant des solutions incolores.
- Le diiode est :
 - . très peu soluble dans l'eau ;
 - . soluble dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium en donnant une solution marron à jaune suivant la concentration (I_3^-)
 - . très soluble dans le dichlorométhane en donnant une solution violette à rose suivant la concentration.
- L'ion ICl_2^- :
 - . est beaucoup plus soluble dans l'eau que dans le dichlorométhane ;
 - . colore en jaune les solutions aqueuses.

On dispose de :

- un flacon contenant environ 70 cm³ de solution de Lugol ;
- un flacon contenant environ 40 cm³ de solution de thiosulfate de sodium à environ 0,100 mol.dm⁻³ (on vous indiquera la concentration exacte) ;
- un flacon contenant environ 40 cm³ de solution d'iodate de potassium à environ 0,100 mol.dm⁻³ (on vous indiquera la concentration exacte) ;
- un flacon contenant environ 40 cm³ de dichlorométhane ;
- un flacon contenant environ 70 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ;
- le matériel de dosage.

CONSIGNES DE SÉCURITÉ :

- Les solutions d'acide chlorhydrique concentré sont corrosives et émettent des vapeurs dangereuses.
- Le dichlorométhane est un produit nocif : il faut en éviter le contact avec la peau et les yeux ainsi que l'inhalation des vapeurs.

II-2- Mode opératoire

II-2-1- Dosage du diiode

Il se fera à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium. (Voir question n° 1).

- Introduire dans la burette la solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire c.
- Introduire dans un erlenmeyer une prise d'essai $V_0 = 10,00$ cm³ de solution de Lugol. Y ajouter environ 20 cm³ d'eau déminéralisée. (Voir question n° 2).

- Additionner ensuite la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à l'équivalence, soit V le volume de solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour l'obtention de l'équivalence. (Voir question n° 3).
- Faire deux essais. Les deux volumes trouvés ne doivent pas différer de plus de 1 %. Si les essais ne sont pas concordants, en refaire un troisième. (Voir questions n° 4 et 5).
- Pour repérer l'équivalence plus facilement, on peut ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon quand la solution s'éclaircit, la teinte bleue observée disparaît à l'équivalence (incolore).

II-2-2- Dosage de l'iodure de potassium

Il se fera à l'aide d'une solution d'iodate de potassium. (Voir question n° 6).

- Introduire dans la burette la solution d'iodate de potassium de concentration molaire c' .
- Introduire dans un erlenmeyer, pouvant être bouché, une prise d'essai $V'_0 = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution de Lugol. Y ajouter successivement environ 10 cm^3 de dichlorométhane, environ 10 cm^3 d'eau déminéralisée et environ 20 cm^3 de solution concentrée d'acide chlorhydrique. Boucher et agiter.

ATTENTION : il y a dégagement de chaleur et le bouchon a tendance à sauter ; refroidir quelques instants sous un courant d'eau froide. (Voir question n° 7).

- Additionner ensuite par petites quantités la solution d'iodate de potassium. Après chaque addition, boucher l'erlenmeyer et agiter énergiquement.

L'équivalence a lieu lorsque la phase inférieure devient incolore.

Soit V' le volume de solution d'iodate de potassium nécessaire pour l'obtention de l'équivalence. (Voir questions n° 8, 9, 10, 11).

- Faire deux essais. Les deux volumes trouvés ne doivent pas différer de plus de 1 %. Si les deux essais ne sont pas concordants, en refaire un troisième. (Voir questions n° 12, 13, 14).

III-1- Détermination de la composition en diiode de la solution de Lugol.

1- Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu au cours du dosage, puis l'équation de réaction bilan.

R : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ d'après les valeurs 0,54 V et 0,09 V des potentiels standards.

Compléter le tableau suivant en barrant les mauvaises réponses. Dans la réaction précédente :

R :	le diiode	est	oxydant	réducteur
	le thiosulfate de sodium		oxydant	réducteur
	le diiode	subit une	oxydation	réduction
	le thiosulfate de sodium		oxydation	réduction

2- Préciser dans le tableau suivant, par une croix, le matériel que vous avez utilisé pour les prélèvements :

R :		pipette graduée	pipette jaugée	éprouvette
	solution de Lugol		X	
	eau déminéralisée			X

3- Comment repère-t-on le point d'équivalence ? Justifier.

R : Décoloration de la solution du jaune à l'incolore : tout I_2 a réagi et s'est transformé en I^- .

4- a) L'addition d'eau dans l'erlenmeyer modifie-t-elle

- la quantité de matière en diiode de la solution de Lugol qui s'y trouve ? Justifier.

R : Non, $n(\text{I}_2)$ reste constant par dilution.

- la concentration molaire en diiode de cette même solution ? Justifier.

R : Oui, par dilution, Cl_2 diminue

b) Cette addition affecte-t-elle le volume de solution de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage ? Justifier.

R : Non, d'après la relation d'équivalence.

5- a) Soit C_0 la concentration molaire en diiode de la solution de Lugol. En écrivant la relation à l'équivalence

entre les quantités de matière des produits mis en jeu, exprimer C_0 en fonction de C , V et V_0 .

R : $2 n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})$ donc $2 C_0 V_0 = cV$

b) Calculer C_0 .

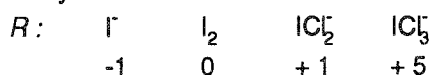
R : Si expérimentalement on trouve $V = 8 \text{ ml}$, alors $C_0 = 0,04 \text{ mol.dm}^{-3}$

c) Si la précision du dosage était de 1%, avec combien de chiffres significatifs connaît-on C_0 ?

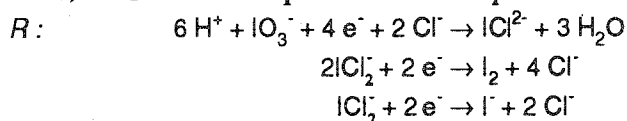
R : $\Delta C_0 / C_0 = 1\%$ donc $\Delta C_0 = 4.10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$; il faut 3 chiffres significatifs.

III-2- Détermination de la composition en iodure de potassium de la solution de Lugol.

6- a) Donner les degrés d'oxydation de l'iode dans les composés suivants sachant que le chlore a le degré d'oxydation -1.



b) Écrire les demi-équations électroniques caractéristiques des couples IO_3^- / ICl_2^- , ICl_2^- / I_2 et ICl_2^- / I^- .

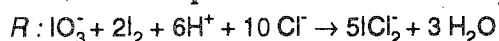


7- Préciser dans le tableau suivant, par une croix, le matériel que vous avez utilisé pour mesurer les volumes des différentes solutions mises en œuvre :

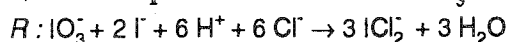
R :

	pipette graduée	pipette jaugée	éprouvette
solution de Lugol		X	
chloroforme			X
			X

8- a) Écrire l'équation de la réaction de IO_3^- sur I_2 en présence d'acide chlorhydrique.



b) Écrire l'équation de la réaction de IO_3^- sur I^- en présence d'acide chlorhydrique.



On admettra dans la suite que ces deux réactions se produisent simultanément au cours du dosage.

Remarque : On peut admettre que la première réaction ayant lieu est celle de l'iodate sur l'iodure en milieu acide chlorhydrique, car les constituants sont dans la même phase. Une fois l'iodure consommé le diiode de la phase organique réagit avec l'iodate à condition d'agiter énergiquement (pour que les réactifs soient en contact dans le milieu réactionnel).

9- a) Combien observez-vous de phases dans l'erlenmeyer ?

R : 2 phases.

b) Quel est le solvant de la phase inférieure ?

R : Dichlorométhane.

c) Quel est le solvant de la phase supérieure ?

R : Eau.

d) Justifier les deux dernières réponses.

R : Vu les densités, la phase organique est plus dense que la phase aqueuse.

10- Quelles colorations observe-t-on pour chacune des phases :

- avant l'addition de la solution d'iodate de potassium :

R : - phase inférieure violette
- phase supérieure marron.

- au cours du dosage :

R : - phase inférieure s'éclaircit : du violet au rose clair
- phase supérieure s'éclaircit : du marron au jaune.

- à l'équivalence :

R : - phase inférieure incolore
- phase supérieure jaune.

Remarque : En l'absence de dichlorométhane ICl_2^- masque l'équivalence.

11- Que contiennent chacune des phases :

- avant l'addition de la solution d'iodate de potassium :

R : - phase inférieure : dichlorométhane + I_2 (beaucoup)
- phase supérieure : eau + KI + un peu de diiode restant.

- au cours du dosage :

R : - phase inférieure : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{I}_2$ diminuant
- phase supérieure : eau + HCl + KI + un tout petit peu d'iode + ICl_2^-

- à l'équivalence :

R : - phase inférieure : dichlorométhane
- phase supérieure : eau + HCl + ICl_2^- et K^+

12- Établir la relation entre la quantité de matière $n(\text{IO}_3^-)$ d'iodate de potassium utilisée et les quantités de matière $n(\text{I}_2)$ et $n(\text{I}^-)$ présentes dans la solution de Lugol prélevée.

R : En raisonnant en quantité d'électrons transférés : $4 n(\text{IO}_3^-) = 2 [n(\text{I}_2) + n(\text{I}^-)]$

13- Soit C'_0 la concentration molaire en iodure de potassium de la solution de Lugol.

a) Exprimer $n(\text{I}^-)$ en fonction de V_o' et C'_0 :

R : $n(\text{I}^-) = C'_0 V_o'$

b) Exprimer $n(\text{I}_2)$ en fonction de V_o' et C_o .

R : $n(\text{I}_2) = C_o V_o'$

c) Exprimer $n(\text{IO}_3^-)$ en fonction de V' et C' .

R : $n(\text{IO}_3^-) = C' V'$

d) En déduire l'expression de C'_0 en fonction de C_o , C' , V' et V_o' et la masse de KI dans un litre.

R : $4 C' V' = 2 [C_o V_o' + C'_0 V_o']$

Expérimentalement $V' = 8 \text{ cm}^3 \rightarrow C'_0 \approx 0,120 \text{ mol.dm}^{-3}$
 $\rightarrow$ soit 19,9 g (de KI). dm^{-3}

e) La précision du dosage étant de 1 % avec combien de chiffres significatifs connaît-on C'_0 ?

R : $\frac{\Delta C'_0}{C'_0} = 1 \%$ donc $\Delta C'_0 = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$

Il faut alors 3 chiffres significatifs

14- Les solutions aqueuses de diiode sont bactéricides à partir de 1 g.dm^{-3} de diiode et virulicides à partir de 10 g.dm^{-3} de diiode.

a) Que veut dire bactéricide ?

R : Détruit les bactéries.

b) Que veut dire virulicide ?

R : Inactive les virus.

c) Quelle(s) propriété(s) possède la solution de Lugol ?

R : C'est un antiseptique [bactéricide et virulicide] car $C(\text{I}_2) = 10,15 \text{ g (I}_2\text{).L}^{-1}$ [$0,04 \times 253,8$].

IV – PROLONGEMENT : DOSAGE PARTIEL DU LUGOL.

Référence : Nancy (1991).

IV-1- Introduction :

La solution de Lugol est utilisée comme antiseptique local et en gynécologie. La solution préparée au laboratoire contient :

- 20 g.l⁻¹ d'iodure de potassium
- x g.l⁻¹ de diiode I₂

On se propose de déterminer la valeur de x.

IV-2- Données :

- a) Solutions : on dispose pour réaliser ce dosage de :
- 70 ml de la solution de Lugol.

On donne la valeur du potentiel du couple oxydant-réducteur du système iode-iodure dans ces conditions :
 $I_2/I^- \quad E^\circ = + 0,54 \text{ volt}$

- Environ 100 ml de solution de thiosulfate de sodium environ 0,1 mol.l⁻¹. La valeur exacte de la concentration molaire sera donnée en début de séance.

On donne la valeur du potentiel du couple oxydant-réducteur : $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} \quad E^\circ = + 0,08 \text{ volt}$

- b) Matériel : on dispose de :

- pipette 10 - 20 - 25 ml
- éprouvette graduée 10 - 25 - 100 ml
- erlenmeyer - bécher - agitateur magnétique
- burette 25 ml.

IV-3- Protocole opératoire :

- Écrire l'équation-bilan de la réaction observée entre le diiode I₂ et l'ion thiosulfate. Conclusion pratique ?
- On place la solution de thiosulfate de sodium (de concentration molaire connue) dans la burette graduée.
- Quel matériel utilisez-vous pour réaliser au moins trois dosages concordants de la solution de Lugol (quelle pipette, quelle éprouvette graduée) ?
- L'indicateur de fin de réaction (empois d'amidon ou thiodène) s'utilise-t-il :
 - dès le début du dosage,
 - en cours de dosage,
 - vers la fin du dosage.

Toutes les précisions sur les changements de coloration observés au cours de ce dosage seront les bienvenues.

IV-4- Dosages et résultats

On donne : K(39) ; I(127) ; O(16), en g.mol⁻¹.

- Réaliser au moins trois dosages concordants de la solution de Lugol.
- Donner les volumes de thiosulfate à l'équivalence :

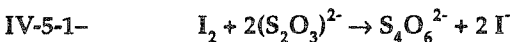
$$V_1 = \dots \text{ ml}$$

$$V_2 = \dots \text{ ml}$$

$$V_3 = \dots \text{ ml}$$

- Donner la concentration molaire (mol.l⁻¹) en diiode de la solution de Lugol.
- Donner la concentration massique (g.l⁻¹) en diiode de la solution de Lugol.

IV-5- Réponses



IV-5-2- Si la solution de thiosulfate de sodium est égale à 0,100 mol.dm⁻³, on doit s'attendre pour une prise d'essai (pipette jaugée de 10 cm³) à un volume équivalent de 8 cm³, le protocole étant décrit dans la première partie de la manipulation précédente :

- erlenmeyer + 10 cm³ de Lugol
- burette + thiosulfate de sodium

L'équivalence s'obtient par l'éclaircissement total de la solution de l'erlenmeyer ; juste avant ce point on peut ajouter l'empois d'amidon ou le thiodène.

IV-5-3- Ce qui donne : $C(I_2) = 0,04 \text{ mol.dm}^{-3}$ ou 10 g.dm⁻³ en concentration massique.

L'analyse chimique médicale

La chimie est utilisée en analyse médicale et vétérinaire pour contrôler le bon fonctionnement des organismes vivants. La chimie a permis de faire l'inventaire des constituants de la matière vivante et de mesurer leurs rapports ; elle donne aussi des moyens de comprendre, de freiner ou de provoquer leurs transformations, enfin elle peut fournir des substituts de ces constituants.

On propose dans ce chapitre :

- l'étude d'un protocole expérimental : le dosage de la propanone dans l'urine (le test à l'iodoforme est décrit à la question 7-4-9)
- quatre manipulations :
 - dosage de la propanone dans une solution aqueuse
 - analyse quantitative de composés carbonylés hydrosolubles par titrage potentiométrique
 - dosage d'un mélange d'acide oxalique et d'oxalate de sodium
 - dosage de l'éthanol
- un questionnaire

A - DOSAGE DE LA PROPANONE DANS L'URINE (PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL), OU DANS UNE SOLUTION AQUEUSE (MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Références : Caen 1990, Lille 1990, Clermont-Ferrand 1990, Pau 1990, Orléans-Tours 1991, Nancy-Metz 1991

I-2 Index thématique : dosage rédox, iodométrie, extraction, méthylcétones

I-3 Utilisation : classes de première et terminale scientifiques

I-4 Données : les ions iodures I^- et iodates IO_3^- sont incolores.

acétone : liquide de densité 0,798, Téb 56,2 °C sous pression atmosphérique, soluble dans l'eau, l'éther, l'éthanol...

diode : solide noir-violet, brun en solution concentrée, jaune par dilution, peu soluble dans l'eau pure, soluble dans une solution d'iodure de potassium

iodoforme : solide jaune, T_f 123 °C, densité 4, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau

dichlorométhane : liquide incolore, de densité 1,34

Masses molaires atomiques en g/mol : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Na = 23 ; S = 32 ; I = 127

Potentiels standard d'électrode (en V) : I_2/I^- 0,54 ; IO_3^-/I_2 1,195 - 0,072 pH ; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 0,08 (tétrathionate/thiosulfate)

pK du couple CH_3COOH/CH_3COO^- = 4,8

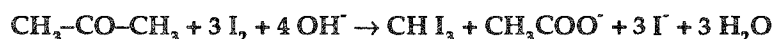
Formule du thiosulfate cristallisé : $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$

II - Intérêt et principe

L'urine de certains malades peut contenir de l'acétone. On se propose de la mettre en évidence et de déterminer sa concentration. L'acétonurie traduit des troubles du métabolisme des lipides et des glucides.

En milieu fortement basique, la propanone réagit de manière quantitative avec le diode. On utilise du diode en excès. L'excès est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue.

L'équation bilan de la réaction du diode sur la propanone est :



L'iodoforme ou triiodométhane est un précipité jaune. En milieu fortement basique, le diode subit une dismutation :



Pour doser le diode en excès, il faut repasser en milieu acide.

III - Matériels et produits

Certains produits ne sont pas les mêmes, ou leurs concentrations sont différentes dans le protocole et les manipulations. Ils sont signalés dans cette liste par "P" ou "M".

Erlenmeyer de 200 cm³ muni d'un bouchon rodé

Bain-marie

Dessicateur

Büchner, trompe à eau et fiole à vide

Pipettes jaugées de 10 et 25 cm³ (P) ou 20 cm³ (M)

Pipette graduée, bécher, burette

Fioles jaugées de 100 cm³ et 1 L

Ampoule à décanter (P)

Urine à doser (P) ou solution aqueuse d'acétone (M)

Solution de diode de concentration C (I_2) voisine de 0,05 mol.L⁻¹ (M)

Solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Dichlorométhane, méthanol

Solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} (P)

Acide chlorhydrique à 10 % (M)

La solution aqueuse d'acétone (M) sera préparée de la façon suivante : verser 10 à 14 cm^3 d'acétone dans une fiole jaugée de 1 litre. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. Prélever 10 cm^3 de cette solution-mère et ajuster à 100 cm^3 dans une autre fiole jaugée. On obtient ainsi une solution qui contient $1,0 \pm 0,2 \text{ g/l}$ d'acétone.

PREMIERE PARTIE (P)

IV - MODE OPÉRATOIRE (P)

4-1 Formation d'iodoforme

On réalise cet essai deux fois. L'un sert pour caractériser l'iodoforme, l'autre pour réaliser le dosage. On introduit dans un erlenmeyer 10 cm^3 d'urine et 25 cm^3 d'une solution de diiode de concentration $C(\text{I}_2)$. On ajoute 5 cm^3 de la solution de soude à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On bouche, on agite énergiquement pendant quelques minutes. Il se forme un précipité d'iodoforme. On laisse la réaction se poursuivre pendant 15 minutes.

4-2 Caractérisation de l'iodoforme

Sur le produit de l'un des essais, on ajoute 3 cm^3 de dichlorométhane. On bouche, on agite énergiquement. Après repos, on obtient deux phases ; on transvase la phase organique inférieure dans un bécher et on évapore au bain-marie. On recristallise l'iodoforme dans un mélange équimolaire de méthanol et d'eau. Le produit est passé au dessiccateur, puis pesé : $m = 48,9 \text{ mg}$.

4-3 Dosage

4-3-1 Dosage préliminaire de la solution de diiode

On prélève 20 cm^3 de solution de diiode qu'on dose par la solution de thiosulfate de sodium. Le volume versé à l'équivalence est $V = 12,0 \text{ cm}^3$.

4-3-2 Dosage du diiode en excès

On acidifie le produit du second essai (4-1) par addition de 15 cm^3 de solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} . On dose ensuite le diiode en excès par la solution de thiosulfate de sodium. Le volume versé à l'équivalence est $V' = 6,7 \text{ cm}^3$.

V - RÉSULTATS ET QUESTIONS (P)

5-1 Décrire la verrerie utilisée à chaque étape

R : En 4-1, les prélèvements d'urine et de diiode se feront avec une pipette jaugée, la soude peut être prélevée avec moins de précision à l'aide d'une pipette graduée.

En 4-2, le dichlorométhane est prélevé avec une pipette graduée munie d'une propipette. On verse le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter pour séparer la phase organique de la phase aqueuse. Pour la recristallisation, on ajoute à l'iodoforme juste le volume nécessaire de méthanol et d'eau pour le dissoudre à chaud. L'iodoforme précipite par refroidissement. On filtre sur Büchner.

Au § 4-3-1, on prélève la solution de diiode avec une pipette jaugée, la solution de thiosulfate est placée dans la burette.

Au § 4-3-2, l'acide sulfurique est mesuré à l'aide d'une éprouvette.

5-2 Quel rôle a le dichlorométhane ?

R : Il sert à dissoudre l'iodoforme.

5 - 3 Pourquoi sépare-t-on la phase organique ? Comment ?

R : On obtient l'iodoforme dans un solvant volatil facile à éliminer par évaporation. On utilise une ampoule à décanter pour la séparation. On peut aussi prélever la solution inférieure dans l'ermeneyer à l'aide d'une pipette plongeant dans cette phase et d'une propipette.

5 - 4 A quoi sert un dessiccateur ? Quel produit peut-on utiliser pour dessécher l'iodoforme ? Pourquoi ?

R : On conserve dans un dessiccateur les produits à l'abri de l'humidité. On dépose une substance hygroscopique, ne réagissant pas avec lui, dans une coupelle à côté du produit à protéger de l'humidité, par exemple P_4O_{10} .

5 - 5 Comment peut-on caractériser l'iodoforme ?

R : Par sa température de fusion mesurée à l'aide d'un banc de Köfler.

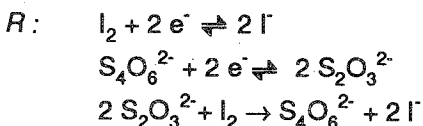
5 - 6 Comment préparer 100 cm³ d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹ à partir du produit cristallisé ?

R : On pèse exactement 2,48 g de produit qu'on dissout dans une fiole jaugée de 100 cm³ par de l'eau distillée. On ajuste le volume d'eau au trait de jauge. On bouche, on homogénéise en retournant plusieurs fois la fiole.

5 - 7 Comment peut-on caractériser l'équivalence dans le dosage du diiode par le thiosulfate de sodium ?

R : La solution de diiode est brune, elle s'éclaircit. On ajoute alors une pointe de spatule de thiodène ou 1 cm³ d'empois d'amidon ; l'empois d'amidon forme avec le diiode un complexe bleu violacé dont la coloration disparaît à l'équivalence.

5 - 8 Écrire l'équation-bilan du dosage en commençant par les demi-équations électroniques



5 - 9 En déduire la concentration de la solution de diiode

R : $0,1 \times 10^{-3} \times 12,0 = 2 \times C(I_2) \times 10^{-3} \times 20$

$$C(I_2) = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$

5 - 10 Au cours de l'addition de l'acide sulfurique, comment peut-on s'assurer que l'on est rendu en milieu acide ?

R : En touchant un morceau de papier pH avec un agitateur en verre préalablement trempé dans la solution homogénéisée.

5 - 11 Calculer la concentration en acétone en mol.L⁻¹ et en g.L⁻¹

R : L'échantillon contenait 25 cm³ de solution de diiode à 0,03 mol.L⁻¹, soit $0,75 \cdot 10^{-3}$ mol de diiode ; on trouve n mol de diiode après réaction :

$$n = 1/2 \times 0,1 \times 10^{-3} \times 6,7 = 0,335 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le nombre de moles de diiode consommées par la réaction avec la propanone est :

$$(0,75 - 0,335) \cdot 10^{-3} = 0,415 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Il y avait donc : $1/3 \times 0,415 \cdot 10^{-3} = 0,138 \cdot 10^{-3}$ mol de propanone dans 10 cm³ d'urine. La concentration de l'acétone dans l'urine est donc :

$$C_M = 0,014 \text{ mol.L}^{-1} \quad C_P = C_M \times 58 = 0,800 \text{ g.L}^{-1}$$

5 - 12 Depuis 1978, les laboratoires d'analyses médicales expriment les concentrations en millimolarités (mM) ; dans certains services hospitaliers, on continue à exprimer les résultats en mg pour 100 cm³ de solution. Exprimer les résultats avec ces unités.

R : $C' = 14 \text{ mM}$ et $C'' = 80 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$

5 - 13 A partir de la masse d'iodoforme (4-2), en supposant que la réaction (II) soit totale, déterminer le rendement de la suite des opérations décrites en 4-2.

R : Si la réaction est totale, on doit obtenir $0,138 \cdot 10^{-3}$ mol d'iodoforme, soit en mg $0,138 \times M(\text{iodoforme}) = 0,138 \times 394 = 54,4$ mg ; le rendement des opérations de purification est donc $48,9/54,4 = 90 \%$.

DEUXIEME PARTIE (M)

VI - MODE OPÉRATOIRE (M)

6 - 1 On dose une solution d'acétone dans l'eau, simulant l'urine. On réalise deux essais. Pour chacun, prélever 10 cm^3 de solution à doser, ajouter 10 cm^3 de soude à 10 %, puis 20 cm^3 d'une solution de diiode de concentration voisine de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

6 - 2 Attendre 10 minutes en agitant de temps en temps, puis ajouter de l'acide chlorhydrique à 10 % par fractions successives de 1 cm^3 jusqu'à l'apparition d'une coloration brune. Continuer d'ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la solution présente un pH voisin de 1 (vérifié à l'aide de papier pH).

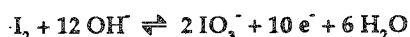
6 - 3 Doser la solution au moyen d'une solution titrée T de thiosulfate de sodium donnée par le professeur, de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

6 - 4 Doser la solution de diiode fournie, par le même moyen.

6 - 5 Variante

Prendre 3 erlenmeyers de 250 cm^3 munis de bouchons. Dans l'un, verser 10 cm^3 d'eau distillée, 20 cm^3 d'une solution de diiode à environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et 15 à 20 cm^3 de lessive de soude.

Remarque : on utilisait autrefois la normalité pour exprimer le titre d'une solution. Une solution oxydante normale ($N = 1$) correspondait à une solution dont 1 litre pouvait consommer une mole d'électron dans la réaction considérée. Si on considère la réaction entre une solution de diiode et une solution de thiosulfate de sodium, la première absorbe une mole d'électron quand sa concentration est $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Une solution de diiode à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ était donc décimale (0,1 N). La normalité changeait avec le type de réaction considérée : dans la réaction d'oxydation du diiode en iodate IO_3^- , la même solution libérerait $(10 \times 0,05) = 0,5$ mol d'électron, elle serait 0,5 N.



Dans les deux autres erlenmeyers, remplacer l'eau distillée par 10 cm^3 de solution à doser. Boucher, agiter sans mouiller les bouchons, attendre 20 minutes ; l'iodoforme précipite. Ajouter environ 20 cm^3 de solution d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide vérifiée à l'aide de papier pH. Doser le diiode contenu dans chaque erlenmeyer par une solution de thiosulfate de concentration connue C. Ajouter une pointe de spatule de thiodène en fin de dosage pour mieux repérer le volume à l'équivalence. Calculer la concentration de la solution à doser.

R : V_0 est le volume de thiosulfate à l'équivalence versé dans la solution témoin, V_1 est la moyenne des volumes versés dans les deux autres erlenmeyers (répéter la manipulation jusqu'à l'obtention de deux résultats concordants). $C \times 10^{-3} (V_0 - V_1) \times 1/2 = n(\text{I}_2)$, quantité de diiode consommé par la solution à doser, la quantité de propanone dans la prise d'essai est donc $n = 1/3 n(\text{I}_2)$.

VII - RÉSULTATS ET QUESTIONS

7 - 1 Questions sur le mode opératoire proposé

7 - 1 - 1 Par addition d'acide chlorhydrique, on voit apparaître une coloration brune. A quoi est-elle due ? Quelle réaction doit-on invoquer ? On appellera D le corps apparu.

R : C'est du diiode. L'addition d'ions H_3O^+ qui consomment des ions OH^- déplace l'équilibre de dismutation :



7 - 1 - 2 Au moyen de quelle solution le dose-t-on habituellement ? Écrire l'équation-bilan de ce dosage.

R : Une solution de thiosulfate de sodium (voir 5.8).

7 - 1 - 3 Un indicateur de fin de réaction est-il nécessaire ?

R : La solution de diiode passe du brun à l'incolore, mais dans la solution d'acétone, il s'est formé de l'iodoforme. L'iodoforme contribue avec I_2 à colorer la solution en jaune. Il faut donc utiliser un indicateur.

7 - 1 - 4 - Au cas où on utiliserait un indicateur, lequel prendre ? Quel changement de couleur observera-t-on ? Justifier cet usage.

R : Le passage du jaune clair à l'incolore est difficile à apprécier. On utilise l'empois d'amidon qui forme un complexe bleu violet avec le diiode, le mélange devient incolore à l'équivalence avec la solution du diiode (6-4), ou jaune paille avec la solution qui contient l'iodoforme (6-3).

7 - 1 - 5 Que mettra-t-on dans la burette, et dans le bécher ? Où placera-t-on l'indicateur ?

R : dans le bécher : la solution à doser,
dans la burette : la solution T ;

L'indicateur sera ajouté au bécher (1 cm^3 environ) quand la solution est presque décolorée. On verra ainsi disparaître la couleur bleu-violet, ce qui est en général plus aisé que de noter l'apparition d'une coloration.

7 - 1 - 6 Pourquoi demande-t-on de faire deux essais ?

R : Pour réduire le risque d'erreur accidentelle sur le résultat. On prend la moyenne de deux mesures dont l'écart ne dépasse pas 3 %.

7 - 1 - 7 Préciser la verrerie utilisée pour mesurer les volumes.

R :	SOLUTIONS	PIECES DE VERRERIE
	acétone	pipette jaugée
	soude	éprouvette ou pipette graduée
	diiode	pipette jaugée
	acide chlorhydrique	burette

7 - 2 Résultats

Exprimer en cm^3 les volumes mesurés à l'équivalence. Noter V_0 le volume retenu

$$R : V_1 \text{ et } V_2 ; V_0 = 1/2 (V_1 + V_2)$$

7 - 3 Calculs

7 - 3 - 1 Déterminer la concentration exacte de la solution de diiode C_0

$$R : \text{D'après l'équation du dosage (5.8)} : 0,1 \times 10^{-3} \times V_0 = 2 C_0 \times 10^{-3} \times 20$$

7 - 3 - 2 Quelle est la quantité de matière q_1 de diiode présente dans 20 cm^3 de solution ?

$$R : C_0 \times 20 \cdot 10^{-3} = q_1$$

7 - 3 - 3 Quelle est la quantité de matière q_2 de D dans la solution après acidification

$$R : D \text{ est le diiode (7.11). } q_2 = 1/2 V \times 0,1 \times 10^{-3}$$

7 - 3 - 4 Calculer la quantité de matière q_3 de diiode qui a réagi sur l'acétone contenue dans la prise d'essai de 10 cm^3 . Justifier.

$$R : q_1 - q_2$$

7 - 3 - 5 Calculer la quantité de matière d'acétone q_4 dans la prise de 10 cm^3 .

$$R : q_4 = 1/3 q_3$$

7 - 3 - 6 Calculer la concentration de la solution d'acétone en mol.L^{-1} et en g.L^{-1}

$$R : C_M = 10^2 \times q_4 \quad C_P = 58 \times C_M$$

7 - 4 Questions complémentaires

7 - 4 - 1 Nommer les corps obtenus dans la réaction du diiode sur l'acétone

R : CH_3COO^- = acétate ou éthanoate
 CHI_3 = iodoforme ou triiodométhane

7 - 4 - 2 Préciser leurs caractéristiques physiques (couleur, état physique).

R : CH_3COO^- est en solution, incolore ; CHI_3 est un solide jaune, insoluble dans l'eau.

7 - 4 - 3 Le diiode est peu soluble dans l'eau. Quelle astuce utilise-t-on pour en "dissoudre" des quantités appréciables ? Sous quelle forme chimique le diiode est-il présent dans la solution ?

R : I_2 forme un complexe avec l'iodure I^- . On dissout I_2 dans une solution de KI . Le diiode est sous la forme du complexe I_3^- .

7 - 4 - 4 Écrire les équations des demi-réactions rédox qui interviennent dans la dismutation du diiode.

R : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$

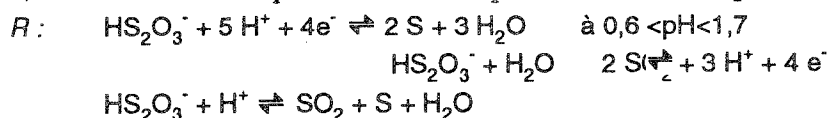


7 - 4 - 5 T peut subir, en milieu acide, une réaction semblable qui peut être réalisée dans un tube à essais, en ajoutant à environ 5 cm³ de solution T, 1 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %.

a) Noter vos observations. Interpréter

R : Le contenu du tube devient opalescent, il s'est formé un solide jaune pâle insoluble (soufre colloïdal).

b) Donner les demi-équations électroniques relatives au couples mis en jeu, puis l'équation-bilan.



c) Cette réaction peut-elle se produire au cours des dosages précédents ?

R : HS_2O_3^- est en très petite quantité et réagit avec I_2 plutôt qu'avec lui-même.

7 - 4 - 6 Placer dans un tube à essais une petite quantité de solution de diiode, ajouter un peu de soude. Noter vos observations. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré, observer, ajouter à nouveau de la soude, conclure.

R : La solution se décolore en milieu basique par dismutation et redevient jaune en milieu acide car le système est renversable.

7 - 4 - 7 Pourquoi doit-on agiter et attendre pendant 10 minutes avant de doser le diiode (4.1) ?

R : La précipitation d'un solide qui se forme de plus au cours d'une réaction multi-étapes, n'est pas instantanée ; en agitant, on améliore le contact entre les réactifs.

7 - 4 - 8 Pourquoi le dosage direct de l'acétone par une solution de diiode de molarité connue n'est-il pas possible ?

R : La réaction du diiode sur la propanone est lente, elle ne répond pas aux exigences d'une réaction de dosage volumétrique.

7 - 4 - 9 La formation d'iodoforme peut servir à caractériser certaines cétones.

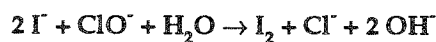
a) Lesquelles ? A quoi servait l'iodoforme ?

R : La formation d'iodoforme est un test des méthylcétones $\text{CH}_3\text{-CO-R}$. L'iodoforme a été utilisé pour ses propriétés antiseptiques.

b) Mettre dans un erlenmeyer environ 100 cm³ d'eau, 6 g d'iodure de potassium et 10 cm³ de propanone. Ajouter lentement, en agitant, environ 80 cm³ d'eau de Javel à 12° chlorométriques. On observe la formation d'un précipité jaune d'iodoforme. Laisser reposer une dizaine de minutes. L'iodoforme est soluble dans la propanone. La plupart du temps, il faut donc veiller à ne pas mettre trop de propanone pour réussir ce test. Ici, la propanone en excès est très diluée dans l'eau et l'iodoforme reste insoluble dans le mélange à base aqueuse.

c) A quoi sert l'eau de Javel ?

R : C'est un mélange équi-moléculaire basique de chlorure et d'hypochlorite. L'eau de Javel apporte les ions OH⁻ nécessaires à la réaction, l'ion ClO⁻ oxyde les iodures en diiode.



d) Montrer que l'eau de Javel est en excès par rapport à KI (K = 39 ; I = 127)

R : L'eau de Javel utilisée est à 12° chlorométriques, c'est-à-dire qu'un litre libère 12 litres de dichlore par acidification.



80 cm³ d'eau de Javel correspondent à 42,8.10⁻³ moles d'ions ClO⁻ qui sont donc en excès par rapport aux ions iodures. Ceux-ci sont donc intégralement oxydés en diiode, la quantité de KI étant 36.10⁻³ mol.

e) Quel est le réactif limitant dans la réaction entre le diiode et la propanone ? C = 12 ; H = 1 ; O = 16

R : La quantité de KI est 36.10⁻³ mol. La quantité de propanone est (10 x 0,79)/58 = 136.10⁻³ mol. On dispose donc de 18.10⁻³ mol de I₂ pour 136.10⁻³ mol de propanone. I₂ est le réactif limitant.

f) Calculer la masse d'iodoforme susceptible d'être formée.

R : 3 moles de diiode engendrent 1 mole d'iodoforme de masse 394 g.

$$m = 394 \times 1/3 \times 18 \times 10^{-3} = 2,36 \text{ g d'iodoforme}$$

g) Calculer le rendement de la réaction

R : m(g) est la masse mesurée, R % = m/2,36

7 - 4 - 10 Dans quel organe du corps humain trouve-t-on l'iode plus concentré qu'ailleurs ?

R : Dans la thyroïde ; sa carence provoque le goitre et si elle est plus sévère le crétinisme et le nanisme.

7 - 4 - 11 - L'élément iode possède un isotope radioactif (¹³¹₅₃I). On l'utilise comme traceur en médecine. Quel est le nombre d'électrons, protons et neutrons de cet isotope ?

R : 53 électrons et protons, 78 neutrons.

B - ANALYSE QUANTITATIVE DE COMPOSÉS CARBONYLÉS HYDROSOLUBLES PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE (MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Références : Paris 1989

I-2 Index thématique : composés carbonyles, dosage acido-basique en chimie organique

I-3 Utilisation : classes de première et terminale scientifiques

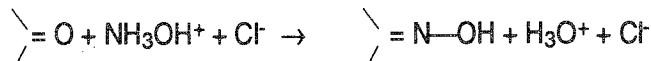
I-4 Prolongements : addition nucléophile sur composé carbonyle

I-5 Données :

masses molaires atomiques	H	C	N	O	Cl	Na
en g. mol ⁻¹	1	12	14	16	35,5	23
propanone : CH ₃ -CO-CH ₃ ,	ρ = 790 kg/m ³ , Téb = 56 °C					

II - PRINCIPE ET INTÉRÊT

La méthode applicable aux composés carbonylés solubles dans l'eau a été utilisée dans l'industrie des matières plastiques. Elle peut servir aussi à doser l'acétone dans l'urine, dans les résidus de solvants, ou des effluents. L'hydroxylamine est une base faible dans l'eau, le pK_a du couple NH_3OH^+/NH_2OH est 6. Le chlorure d'hydroxylammonium réagit avec le composé carbonylé en donnant une oxime et en libérant de l'acide chlorhydrique. C'est cet acide qui est dosé ; en supposant que la réaction précédente est quantitative, on peut rapporter la quantité d'acide libérée à la quantité de composé carbonylé initial.



III - MATÉRIEL ET PRODUITS

- pH-mètre avec électrode de verre et électrode de référence
 fioles jaugées de 50 et 100 cm³
 pipettes jaugées de 10 et 25 cm³
 bain-marie vers 45 °C
 thermomètre
- solution d'hydroxyde de sodium (soude) à 0,50 mol.L⁻¹
 solution aqueuse de chlorure d'hydroxylammonium à 6,95 g dans 100 cm³ (S1)
 solution aqueuse d'acétone (propanone) à doser (S)

IV - MODE OPÉRATOIRE

1 - Prélever 10 cm³ exactement de la solution S et les introduire dans une fiole jaugée de 100 cm³

Ajouter exactement 50 cm³ de solution S1

Compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Transvaser le contenu de la fiole dans un erlenmeyer qu'on place au bain-marie pendant 5 minutes ; veiller à ce que la température du mélange ne dépasse pas 50 °C. Agiter.

Refroidir l'erlenmeyer sous le jet d'un robinet d'eau froide.

2 - Titrer exactement 25 cm³ de la solution de l'erlenmeyer (Se) par la solution de soude à l'aide d'un pH-mètre précédemment étalonné.

Faire un second dosage.

3 - Préparer une solution témoin (St) de 50 cm³ de solution S1 dilués à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Titre exactement 25 cm³ de cette solution avec la même solution de soude que précédemment.

V - QUESTIONS

1 - 1 Avec quel instrument prélever 10 cm³ de solution S à doser ?

R : pipette jaugée

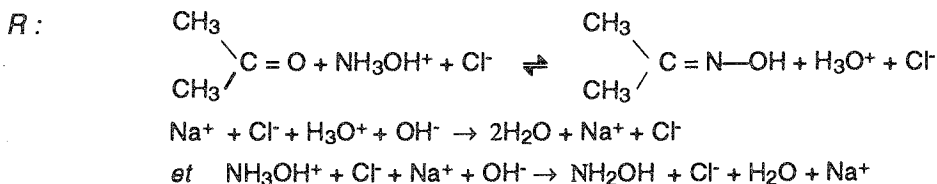
1 - 2 Même question pour 50 cm³ de la solution S1

R : pipette jaugée ou fiole jaugée

1 - 3 Même question pour 25 cm³ de solution Se (IV-2)

R : pipette jaugée

2 - 1 Donner les équations chimiques relatives au dosage IV-2



On dose d'abord l'acide fort H_3O^+ , puis éventuellement l'acide faible NH_3OH^+ .

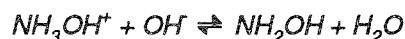
2 - 2 Donner un tableau des mesures (V, pH) (IV - 2). Tracer sur papier millimétré les courbes $\text{pH} = f(V)$, en déduire les volumes de soude versés à l'équivalence (V_{E1} et V_{E2} en cm^3).

2 - 3 Pourquoi demande-t-on de refaire le dosage ?

R : Pour accroître la précision du dosage, on prend la moyenne V_E de deux mesures ne différant pas de plus de 3 %. On évite ainsi une erreur accidentelle.

3 - 1 Quelle est l'utilité du dosage IV-3 ? A quelle réaction est-il associé ?

R : Il permet de doser la solution de chlorure d'hydroxylammonium diluée par 2. On vérifie ainsi son titre.



3 - 2 Donner un tableau (V, pH) ; tracer le graphe $\text{pH} = f(V)$ pour le dosage IV-3. En déduire le volume de soude versé à l'équivalence V_{E3} en cm^3 .

4 - 1 Quel est le nombre de moles de propanone contenues dans 10 cm^3 de la solution S ?

R : $4 (0,5 \times 10^{-3} \times V_E) = n$

4 - 2 Quelle est la concentration de la propanone dans S (g.L^{-1})

R : $58 \times n \times 10^2 = C$

4 - 3 Combien de cm^3 de propanone pure contiendrait un litre de solution S ?

R : $\frac{C}{790} \times 10^3$

On doit avoir mis un léger excès de chlorure d'hydroxylammonium pour que ces résultats aient un sens. On peut le vérifier (V-3-2).

5 - 1 Pourquoi placer le mélange réactionnel au bain-marie à 50°C (IV-1) ? Pourquoi ne faut-il pas dépasser cette température ?

R : • La réaction est lente parce qu'on se trouve en milieu légèrement acide. En effet, c'est la forme basique NH_2OH qui a les propriétés nucléophiles lui permettant de s'additionner sur le groupe carbonyle. On accélère la réaction en chauffant et on favorise du même coup la déshydratation en oxime du produit d'addition.

• Pour éviter une vaporisation partielle de l'acétone.

5 - 2 Montrer que les conditions initiales de la réaction correspondent bien expérimentalement à un pH légèrement acide. En déduire la forme prédominante du couple $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$.

R : - On peut le vérifier au papier pH.

- On peut vérifier a posteriori qu'on a mis un excès de solution de chlorure d'hydroxylammonium ; les conditions initiales de la réaction sont celles de la solution témoin St (IV-3 et V-3-2), soit $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydroxylammonium. On calcule $\text{pH} = 1/2 \text{ p}K_a - 1/2 \log c = 3,15$

- La forme NH_3OH^+ prédomine.

5 - 3 Pourquoi faut-il refroidir le mélange avant le dosage ?

R : L'indication de l'électrode dépend de la température.

5 - 4 Calculer le nombre de moles de chlorure d'hydroxylammonium utilisées dans la préparation de S1.

R : $6,95/69,5 = 0,1 \text{ mol}$.

5 - 5 Comparer avec le nombre de moles de propanone de la solution à doser. Commenter.

R : $0,05 \text{ mol}$ de chlorure d'hydroxylammonium ont été mélangées avec $n \text{ mol}$. (V-4-1) de propanone ; n doit être inférieur à $0,05$.

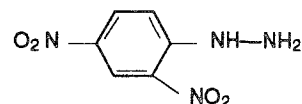
6 - 1 Quel est le nom usuel de la propanone ?

R : Acétone.

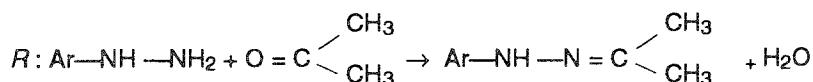
6 - 2 Peut-on l'obtenir par oxydation d'un alcool ? Si oui, lequel ? Préciser les conditions expérimentales requises.

R : Oui, le propan-2-ol, par oxydation ménagée.

6 - 3 La propanone réagit, en milieu acide, avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine.



Écrire l'équation de cette réaction par analogie avec la réaction utilisée au § II.



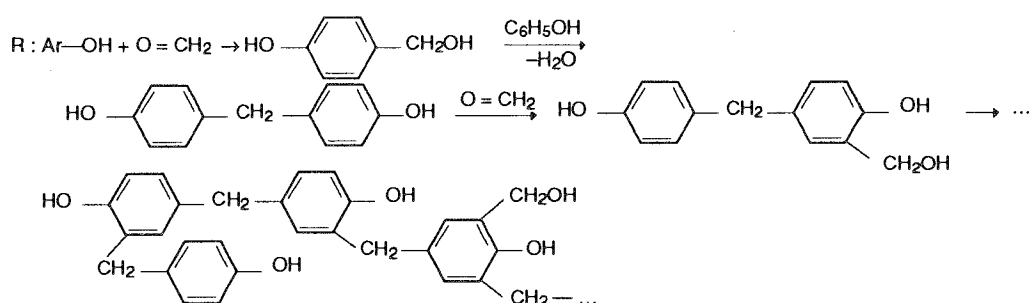
6 - 4 La propanone réagit-elle sur le réactif de Schiff ?

R : Non, la fuchsine décolorée par le dioxyde de soufre (réducteur) constitue le réactif de Schiff. C'est un réactif des aldéhydes.

6 - 5 Le groupe $>\text{C}=\text{O}$ existe dans d'autres types de composés organiques, en citer trois.

R : urée $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$, amide $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}'$, acide carboxylique $\text{R}-\text{CO}-\text{OH}$, ester $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$, carbonate ou uréthane $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{NHR}'$...

6 - 6 Citer une réaction de polymérisation mettant en œuvre un dérivé carbonyle ; écrire l'équation chimique associée.



On obtient un phénoplaste tridimensionnel thermodurcissable.

C - DOSAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDE OXALIQUE ET D'OXALATE DE SODIUM (MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Références : Nantes 1990

I-2 Index thématique : dosage acido-basique, polyacide, dosage rédox, manganimétrie

I-3 Utilisation : classes de première et terminale scientifiques

I-4 Données :

acide oxalique $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ou acide éthanedioïque

couples acide/base	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{pK}_1 = 1,2$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{pK}_2 = 4,2$
couples rédox	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$E^\circ = 1,51 \text{ V}$
	$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$	$E^\circ = 0,20 \text{ V}$
	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$	$E^\circ = 1,36 \text{ V}$

II - PRINCIPE ET INTÉRÊT

Dans le mécanisme de coagulation du sang intervient une enzyme, la thrombine, qui doit être activée par un cofacteur métallique, les ions Ca^{2+} . On mesure la concentration en ions Ca^{2+} du sérum sanguin à l'aide d'une solution d'ions oxalates $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de concentration connue. Ici, on se propose de déterminer la composition d'un mélange d'acide oxalique et d'oxalate de sodium. On dose simultanément par une solution de soude de concentration connue les deux acidités de l'acide oxalique, puis on dose l'oxalate et l'acide oxalique par le permanganate en milieu sulfurique.

III - MATÉRIEL ET PRODUITS

- erlenmeyers ou béchers
bain-marie à 60 °C
burettes
pH-mètre avec électrode de verre et électrode au calomel
pipettes jaugées de 10 cm³
éprouvette ou pipette graduée, propipette
- solution d'acide oxalique et oxalate de sodium
solution de soude à 0,1 mol.L⁻¹
solution de permanganate de potassium à 2,4.10⁻² mol.L⁻¹
solution d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹

IV - MODE OPÉRATOIRE

4 - 1 Dosage pH-métrique

On opère sur une prise d'essai de 20 cm³. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$ avec V (cm³), volume de soude versé.

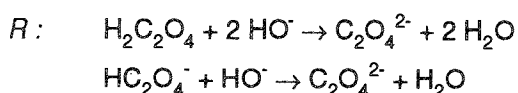
4 - 2 Dosage manganométrique

On opère sur 10 cm³ de solution à doser. On ajoute 20 cm³ environ d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹. On chauffe au bain-marie en agitant. Noter le volume de solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence. On retiendra la moyenne de deux essais concordants.

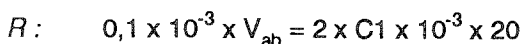
V - RÉSULTATS ET QUESTIONS

5 - 1 pH-métrie (les volumes sont exprimés en cm³)

5 - 1 - 1 Écrire les équations des réactions utilisées



5 - 1 - 2 Noter le volume V_{ab} de solution de soude versé à l'équivalence et calculer la concentration en acide oxalique C_1 comme si la solution ne contenait que cet acide.

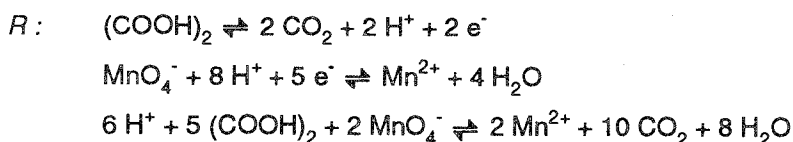


5 - 1 - 3 On n'observe sur la courbe qu'un seul "saut" de pH. Pourquoi ?

R : Les deux acidités sont de force voisine et sont dosées ensemble.

5 - 2 Manganimétrie

5 - 2 - 1 Écrire l'équation de la réaction de dosage après avoir donné les demi-équations électroniques des couples antagonistes.



5 - 2 - 2 Noter le volume V_{ox} de solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence et calculer

la concentration en oxalate et acide oxalique C_2 .

$$R: 2,4 \times 10^{-2} \times 10^{-3} \times V_{ox} = 2/5 C_2 \times 10^{-3} \times 10$$

5 - 2 - 3 Pourquoi ajoute-t-on un acide à la solution à doser ?

R : L'équation de la réaction montre qu'elle consomme des ions H_3O^+ . En outre, on transforme l'oxalate en acide oxalique.

5 - 2 - 4 Pourquoi prend-on de l'acide sulfurique de préférence à l'acide chlorhydrique ?

R : Les ions apportés ne doivent pas réagir avec les espèces qui interviennent dans le dosage ; l'ion Cl^- peut être oxydé par MnO_4^- .

5 - 2 - 5 Pourquoi chauffer ?

R : Pour accélérer la réaction qui est lente au début

5 - 2 - 6 Cette réaction est autocatalysée. Expliquer. Comment vérifier cette explication ?

R : La réaction est catalysée par les ions Mn^{2+} qu'elle produit. On pourrait le vérifier en comparant les vitesses de décoloration de solutions d'acide oxalique et de permanganate en défaut, dont l'une aurait été additionnée de sulfate de manganèse (II). Pour que la comparaison soit probante, il faut veiller à ce que les concentrations soient égales dans chaque solution.

5 - 3 Donner les concentrations en acide oxalique et en oxalate de sodium de la solution.

R : Soient x et y les concentrations respectives :

$$x = C_1$$

$$\text{et } x + y = C_2$$

$$\text{donc } y = C_2 - C_1$$

E - QUESTIONNAIRE

1- Citer un liquide dans lequel on trouve les espèces chimiques suivantes :

espèce	formules	liquide connu
acide lactique	$CH_3-CHOH-COOH$	lait
ion hypochlorite	ClO^-	eau de Javel
éthanol	C_2H_5OH	vin
dioxyde de carbone	CO_2	eau de Seltz, champagne
acide sulfurique	H_2SO_4	oléum, électrolyte des batteries de voiture
éthane - 1,2 - diol	CH_2OH-CH_2OH	antigel
heptane	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	essence
acide éthanoïque	CH_3COOH	vinaigre
ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	sang, eaux minérales
plomb tétraéthyle	$Pb(C_2H_5)_4$	essence (additif)
propane - 1, 2, 3 - triol	$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	savons, préparations cosmétiques

Périgueux, 1989.

2- Quelques généralités, pH et solutions tampons.

2-1 Donner la relation de définition du pH en solution diluée.

$$R: pH = -\log [H_3O^+]$$

2-2 Calculer, en moles d'ions par litre, la concentration des ions H_3O^+ dans l'estomac et dans le sang.

R : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (estomac) et $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (sang).

Concours national, 1990.

3- Sang, systèmes tampons.

Le pH du sang varie dans de faibles limites.

3-1 Autour de quelle valeur ? 5,5 ; 7,4 ou 8,6 ?

R : 7,4.

3-2 Citer les tampons qui permettent de maintenir le pH du sang dans ce domaine.

R : $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$
 $\text{p}K_a = 6,1$ $\text{p}K_a = 7,2$

Les protéines du sang qui sont des systèmes polybasiques interviennent également.

Caen, 1990.

3-3 L'un des systèmes régulateurs du sang est le couple acide carbonique / ion hydrogénocarbonate ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$, de $\text{p}K_a = 6,1$.

Grâce à l'élimination rapide du dioxyde de carbone dissous dans le sang (dont le volume sera estimé à 5 L), au niveau des poumons, la concentration $[\text{CO}_2]$ reste constante et égale à $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

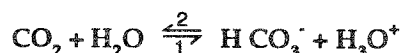
Quelle est en moles la quantité "d'acide carbonique" présente dans le sang ? A quel volume de dioxyde de carbone gazeux correspond-elle ?

R : $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; 140 cm^3 dans les conditions normales de température et de pression.

3-4 Si $[\text{HCO}_3^-] = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ quel serait le pH du sang ?

R : $[\text{HCO}_3^-] = 10 \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ donc $\text{pH} = \text{p}K_a + \log 10 = 7,1$

3-5 Le pH du sang est 7,4. Une variation de 0,4 unité provoque le coma puis la mort. Des mécanismes de régulation interviennent pour maintenir le pH dans des limites tolérées. L'une des réactions se traduit par l'équilibre :



a) Donner le nom des ions de cette équation.

R : HCO_3^- , hydrogénocarbonate, fut longtemps appelé "bicarbonate" (on attribuait au carbone la masse élémentaire 6, et à l'oxygène la masse élémentaire 8, le carbonate de sodium s'écrivait $\text{CO}_3 \text{Na}$, la formule ne représentant qu'une demi-mole d'aujourd'hui. Pour l'hydrogénocarbonate, il fallait donc écrire $\text{H}(\text{CO}_3)_2\text{Na}$ avec deux groupes CO_3 d'où le nom de "bicarbonate". H_3O^+ est l'ion hydronium.

b) Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre quand le pH du sang diminue.

R : 2.

c) Choisir la bonne réponse : le pH du sang veineux est-il >, < ou égal à celui du sang artériel ?

R : inférieur.

3-6 Le tampon phosphate qui intervient dans l'organisme met en jeu le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ de $\text{p}K_a = 7,2$. Une réaction enzymatique libère des ions H_3O^+ ; quelle réaction, faisant intervenir le couple ci-dessus, se produit-elle ? Donner l'équation.

R : $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

3-7 Initialement la solution de 1 L a une concentration totale en élément phosphore de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et son pH est 7,2. Sachant qu'il est apparu momentanément $0,02 \text{ mole}$ d'ions H_3O^+ , calculer la nouvelle valeur du pH.

$R : [HPO_4^{2-}]_i = [H_2PO_4^-]_i$ puisque $pH = pK_a$; $pH = 6,96$.

3-8 Quel pH aurait-on obtenu si ces ions H_3O^+ étaient apparus dans l'eau pure ? Conclure.

$R : pH = 1,70$. L'efficacité du tampon est démontrée.

Concours national 1990.

4 L'oxyde de carbone agit sur l'hémoglobine. les propositions suivantes sont-elles exactes ?

1/ il la détruit.

2/ il la transforme en carboxyhémoglobine.

3/ il la transforme en oxyhémoglobine.

4/ il la transforme en méthémoglobine.

Nice et Toulon, 1990.

$R : 2/$ l'oxyhémoglobine provient de la fixation d'oxygène réversible au cours du fonctionnement normal au niveau des poumons ; la carboxyhémoglobine résulte d'une fixation quasi irréversible et accidentelle d'oxyde de carbone par l'hémoglobine ; la méthémoglobine est une transformation du Fe (II) de l'hémoglobine en Fe (III) qui la rend inapte au transport d'oxygène ; il y a une petite proportion de méthémoglobine (1 %) dans le sang fœtal qui diminue au cours de la première année. On ignore son rôle.

5 Entre l'hémoglobine $H Hb$ et l'oxyhémoglobine $H Hb O_2$ s'établit un équilibre $H Hb + O_2 \rightleftharpoons H Hb O_2$. (On note l'hémoglobine HHb ; ce n'est évidemment pas un symbole atomique mais une abréviation).

Cet équilibre intervient lors du transport du dioxygène par le sang des poumons aux cellules. Si les autres équilibres des tampons du sang n'étaient pas modifiés, pourrait-on prévoir sans calcul que la fixation de dioxygène par l'hémoglobine entraîne une modification du pH sanguin ?

$R : Le pH doit varier car les pK des couples $H Hb / Hb^-$ et $H Hb O_2 / Hb O_2^-$ sont différents ; l'oxyhémoglobine est un acide plus fort que l'hémoglobine, à $pH 7,4$, elle est sous la forme prédominante $Hb O_2^-$ tandis que l'hémoglobine est sous la forme HHb . L'oxygénation s'accompagne d'une libération de protons$



6 Les ions minéraux du plasma sanguin ont les molarités suivantes ($mol\ dm^{-3}$)

$[Na^+] = 0,142$

$[Cl^-] = 0,103$

$[K^+] = 0,005$

$[HCO_3^-] = 0,024$

$[Ca^{2+}] = 0,0025$

$[HPO_4^{2-}] = 0,001$

$[Mg^{2+}] = 0,00145$

On veut vérifier que le plasma est électriquement neutre, en utilisant la relation $\sum z_i [I_i] = 0$ avec z_i charge de l'ion et $[I_i]$ molarité. Choisissez la réponse la plus complète :

a) Le plasma sanguin est électriquement neutre.

b) Ce bilan semble incomplet, car on n'a pas inventorié tous les ions.

c) Il y a un déficit de charges positives : on a oublié les ions H_3O^+ .

d) Il y a un déficit de charges négatives ; on a oublié les anions Hb^- , $Hb O_2^-$ et autres protéines ionisées.

e) J'ai fait une erreur de calcul ; aucune de ces réponses ne me satisfait.

$R : b ; d$ ne convient pas parce que l'hémoglobine n'est pas un constituant du plasma mais des hématies (globules rouges) ; $\Sigma = 0,026$.

7 L'oxygène, le sang et les tensioactifs.

7-1 L'oxygène est indispensable à la vie. Nommer les 3 principaux constituants de l'air sec au niveau du sol et préciser leurs pourcentages en volumes.

$R : N_2 = 79\%$ $O_2 = 21\%$ $CO_2 = 0,03\%$

7-2 Qu'est-ce qu'une protéine ? macromolécule, polyester, polyamide ou polypeptide ?

$R : Excepté "polyester", tous les autres termes conviennent ; on réserve le nom de polypeptides aux protéines de masse molaire inférieure à $10\ 000\ g.mol^{-1}$.$

7-3 Quels sont les monomères d'une protéine ?

R : Une protéine résulte de l'enchaînement d'acides α aminés différents (≈ 20), on ne peut donc pas parler de monomères au sens propre du terme.

7-4 Quelle protéine assure le transport de l'oxygène dans le flux sanguin des vertébrés.

R : L'hémoglobine.

7-5 Quel élément métallique entre dans sa constitution ? Cu, Fe, Mg, K, Na, Ni, Zn, Mg.

R : Fe.

7-6 On a inventé récemment des transporteurs d'oxygène qui peuvent être injectés dans l'organisme comme substituts du sang. Les premières molécules de synthèse aptes à jouer ce rôle ont une grande inertie chimique et biologique. Contiennent-elles :

- du carbone et du chlore ? - du carbone et du fluor ?
- du carbone et de l'azote ? - du carbone et de l'oxygène ?

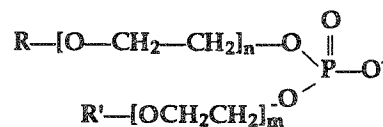
R : C et F.

7-7 Elles sont insolubles dans l'eau. Les chercheurs ont pensé à créer une émulsion à l'aide d'agents tensioactifs. Donner deux exemples d'émulsion alimentaire.

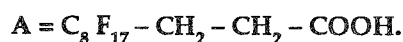
R : lait, mayonnaise.

7-8 Donner un exemple d'agent tensioactif.

R : savon, lécithine (jaune d'œuf), glycérine, phosphates de polyalkyloxyéthylène glycol.



7-9 Les recherches qui se poursuivent visent à améliorer la biocompatibilité de l'agent tensioactif. L'un des plus récents est un monoester C de l'acide A et du xylitol B.



Compléter le tableau suivant :

masses molaires	C	H	F	O	acide A	xylitol B	ester C
g.mol^{-1}	12	1	19	16	492	152	?

R : 626

7-10 Lesquelles de ces molécules sont des acides aminés ?

Concours national, 1990.

urée	$\text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$
asparagine	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$
éthanamide	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2$
éthanenitrile	$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$
alanine	$\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$
glycine	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
tyrosine	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$

R : alanine, glycine, tyrosine, asparagine.

7-11 Les agents tensioactifs en solution aqueuse se rassemblent à la surface des solutions et y forment un film superficiel qui diminue la tension superficielle et modifie les propriétés de la surface. L'une de ces propriétés est l'aptitude à former une mousse.

a) Peut-on créer une mousse stable avec un solvant pur ? Citer 3 applications courantes des mousses.

R : non ; détergents ; extincteurs ; emballages ; isolants.

b) Les savons sont préparés à partir d'huiles ou de graisses végétales ou animales. Quelle est leur fonction chimique ? Leur préparation laisse un sous-produit important, lequel ?

R : Ce sont des carboxylates alcalins provenant de l'ionisation d'acides gras (acides aliphatiques à longues chaînes). Les huiles et les graisses sont des triesters de ces acides avec le glycérol qui constitue un sous-produit de fabrication des savons.

7-12 Les lipides circulant dans le sang sont associés à des protéines plasmatiques sous forme de lipoprotéines.

Besançon, 1990.

a) Justifier l'intérêt de cette association.

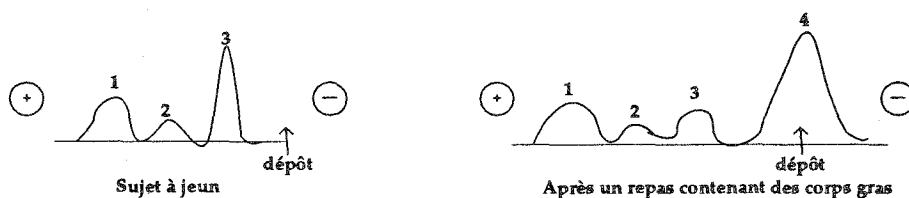
R : Le milieu sanguin est aqueux, l'association permet aux lipides d'être solubilisés ou émulsionnés dans ce milieu, les protéines jouent le rôle d'agents de transfert de phases.

b) La figure ci-dessous représente l'enregistrement densitométrique obtenu après fractionnement des lipoprotéines par électrophorèse.

Support : acétate de cellulose, tampon pH : 8,6.

Différence de potentiel : 200 V, durée de migration : 1 h

Colorant révélateur : rouge Ciba.



Expliquer le principe de la séparation par électrophorèse en répondant aux questions suivantes :

- Pourquoi les fractions 1, 2 et 3 se déplacent-elles dans le champ électrique ?
- Pourquoi le font-elles vers l'anode ?
- Pourquoi la fraction 4 ne migre-t-elle pas ?
- Pourquoi utilise-t-on le rouge Ciba ?
- Comparer les 2 tracés.

R : Les fractions 1, 2 et 3 sont chargées à cause de l'ionisation des protéines "porteuses" et (ou) de phospholipides à fonctions phosphoriques libres, au pH indiqué.

A ce pH, les lipoprotéines 1, 2 et 3 doivent être globalement chargées négativement.

La fraction 4 est constituée probablement de lipides sans beaucoup de protéines associées, elle n'est pas chargée.

Les rouges Ciba sont des colorants indigoïdes solubles dans les corps gras qui ne se fixent pas au support cellulosique hydrophile.

La fraction 3 a diminué, il apparaît une nouvelle fraction qui contient peu de protéines et qu'on peut identifier aux chylomicrons pauvres en protéines et phospholipides et riches en triglycérides alimentaires.

c) Préciser le nom de chaque fraction.

R : 1 : HDL ; 2 : LDL ; 3 : VLDL ; 4 : chylomicrons dans l'ordre décroissant de leur teneur en protéines ionisées.

d) Quelle peut être l'action de certaines de ces lipoprotéines sur la paroi artérielle. Quelles fractions ont le plus d'effet sur les troubles artériels ?

R : Elles s'y déposent en rétrécissant la lumière des artères. Ce sont les fractions les moins solubles (chylomicrons, VLDL) parce que ce sont les moins ionisées au pH du sang artériel.

7-13 On considère une solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-8} mol.L⁻¹ à 25 °C. Quel est approximativement son pH 6,0 ; 6,9 ; 7,1 ou 8,0 ?

R : 6,9. Les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide HCl sont moins abondants que ceux venant de l'autoprotolyse de l'eau.

7-14 Une solution neutre a un pH de 6,8 à 37 °C. Choisir la bonne réponse : le pH de cette solution

- a) diminue quand la température diminue
- b) diminue quand la température croît
- c) ne varie pas quand la température change.

R : Le pH diminue quand la température augmente (b).

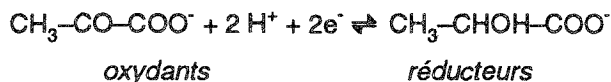
7-15 Chez le sportif, les crampes proviennent d'une accumulation d'acide lactique musculaire. On donne les couples rédox :



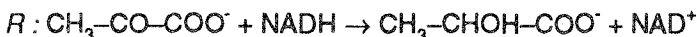
E'°_1 et E'°_2 sont les potentiels standard apparents à pH 7.

Le NADH est un coenzyme (nicotinamide adénine dinucléotide) qui intervient dans les réactions biochimiques de transfert d'électrons, CH_3COCOO^- est le pyruvate, $CH_3CHOHCOO^-$ est le lactate.

a) Écrire les demi-réactions rédox correspondant à ces couples. Préciser l'oxydant et le réducteur.



b) Écrire l'équation-bilan de la réaction entre ces couples.



7-16 Une cause de diminution du pH sanguin (acidose) peut être un travail musculaire intense qui engendre la production d'acide lactique.

a) Quelle est la formule et quel est le nom systématique de cet acide sachant qu'il possède 3 carbones et une fonction alcool secondaire ?

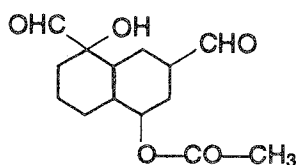
R : $CH_3-CHOH-COOH$, acide-2-hydroxypropanoïque.

b) Combien d'acides répondent à la même formule semi-développée plane ? Justifier.

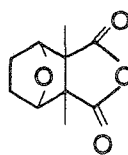
R : Il y a un carbone asymétrique, donc 2 énantiomères.

Poitiers, 1989.

8 L'ugandansidial est une biomolécule végétale douée d'effets inappétants sur certains insectes, et la cantharidine est un aphrodisiaque. Quels groupes fonctionnels présentent ces molécules naturelles ?



R : ugandansidial
alcool tertiaire R_3C-OH
aldéhyde $R-C=O$
 H
ester $R-O-CO-R'$



cantharidine
éther-oxyde $R-O-R$
anhydride d'acide $R-CO-O-CO-R$
(rare dans les composés naturels)

9 Un malade souffrait d'un calcul rénal de masse 0,768 g. Les calculs sont constitués essentiellement d'oxalate de calcium CaC_2O_4 dont la solubilité dans l'eau est $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume d'eau pure permettrait la dissolution complète de celui-là ? Par quelle technique peut-on éliminer certains calculs aujourd'hui ?

Masses molaires en g.mol ⁻¹	Ca	C	O
	40	12	16

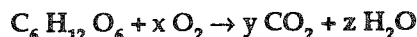
R : 100 L ; on les fractionne par ultrasons.

10 On veut réaliser une solution tampon de pH 3,8. Calculer la quantité de soude NaOH à ajouter à 100 cm³ d'acide formique HCOOH (acide méthanoïque), molaire, pour obtenir ce pH. On supposera que le volume reste constant.

Couple HCOOH / HCOO⁻ pK_a = 3,8

R : 0,05 mol

11 Notre énergie provient en majeure partie de la conversion du glucose sanguin en dioxyde de carbone et eau ; équilibrer l'équation :



Déterminer si nous consommons en masse plus d'oxygène ou plus de glucose. On donne les masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

R : x = 6 ; y = 6 ; z = 6.

Nous consommerions d'après cette équation 192 g d'oxygène pour 180 g de glucose.

12 Pourquoi les dentistes ne posent-ils pas de prothèses en métaux différents dans la bouche de leurs patients ?

R : Dans le milieu aqueux salivaire il se formerait des piles.

13 Certains calculs rénaux sont constitués d'oxalate de calcium. Donner leur formule sachant que l'acide oxalique est le plus petit diacide organique.

Clermont-Ferrand, 1990.

R : (COO)₂Ca ; HOOC – COOH : acide oxalique ou éthanedioïque.

14 L'acide sulfurique agit-il sur les protéines en les détruisant (1), en détruisant les enzymes qui les hydrolysent (2), ou en catalysant leur polymérisation (3) ?

R : (1) et (2) ; les enzymes qui sont des biocatalyseurs sont elles-mêmes des protéines (on a récemment découvert que des acides nucléiques ont aussi des propriétés catalytiques).

15 Parmi les systèmes tampons ci-dessous il en est un qui n'existe pas dans le sang, lequel ?

- | | |
|--|-----------------------|
| a) acide benzoïque / ion benzoate | pK _a = 4,2 |
| b) dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate | pK _a = 6,1 |
| c) hémoglobine / ion hémoglobinate | pK _a = 8,2 |
| d) oxyhémoglobine / ion oxyhémoglobinate | pK _a = 6,6 |
| e) ion dihydrogénophosphate / ion monohydrogénophosphate | pK _a = 6,9 |
- (pour e, on trouve aussi dans la littérature 7,2).

Orléans-Tours, 1990.

R : a ; C₆H₅COOH / C₆H₅COO⁻

16 Des examens de laboratoire ont révélé chez un patient une teneur en glucose du sérum sanguin égale à 450 mg/100 cm³ et une teneur en urée égale à 24 mg/100 cm³. Les limites "normales" sont indiquées en "millimolarités" ; 1 mM = 10⁻³ mol.L⁻¹. Ce sont :

glucose : 3,5 à 6,0 mM

urée : 2,6 à 7,0 mM

Les masses molaires en g/mol du glucose et de l'urée sont 180 et 60. Choisir l'une des réponses :

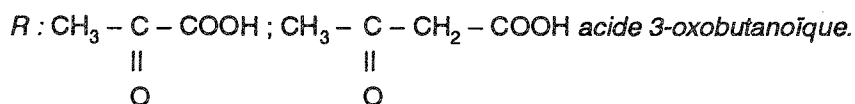
- a) l'urée a une valeur trop élevée, le glucose est normal.
- b) le glucose a une valeur trop élevée, l'urée est normale.

- c) les deux sont normaux.
 d) le glucose est trop faible, l'urée trop élevée.
 e) l'urée est trop faible, le glucose trop élevé.

Paris, 1990.

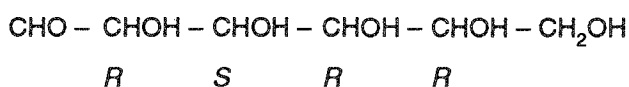
R : glucose : 25 mM ; urée : 4 mM ; la bonne réponse est b

17 Dans le métabolisme des corps cétoniques apparaît l'acide pyruvique (acide 2-oxopropanoïque). Donner sa formule semi-développée plane, celle de l'acide acétylacétique et son nom systématique.



18 Quelle est la formule du glucose ? Comment se distingue-t-il du fructose ?

R : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; le glucose compte 4 C^* de configurations indiquées



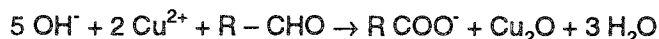
Le D-fructose a pour formule $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$

$$\begin{array}{ccccccc} & & & S & & R & & R \end{array}$$

Le glucose est un aldose (fonction aldéhyde) tandis que le fructose est un cétose (fonction cétone), ils ont la même formule moléculaire. Ce sont des isomères de constitution, leurs pouvoirs rotatoires sont différents. Par suite d'une isomérisation du fructose en glucose en milieu alcalin, on peut faire un miroir d'argent avec le fructose bien que ce soit un cétose.

19 L'une des réactions qui permet de détecter le glucose conduit à un précipité rouge brique de Cu_2O . Quel réactif utilise-t-on ? Écrire l'équation d'oxydoréduction. La réaction peut-elle se produire avec le fructose ?

R : La liqueur de Fehling contient un complexe de cuivre (II) (tartrate) en milieu basique. C'est la fonction aldéhyde du glucose qui est oxydée.



La fonction cétone n'est pas réductrice, le fructose ne doit pas réagir mais il peut s'isomériser en glucose.

20 Camille Guérin a-t-il élaboré :

- a) le vaccin contre la polyomyélite
 b) l'aspirine
 c) le BCG
 d) le premier polymère de synthèse.

R : Le BCG avec Calmette.

21- La pression partielle p_i d'un gaz i dans un mélange gazeux est donnée par $p_i = \frac{n_i}{\sum n} P$, avec n_i quantité en moles du gaz i , $\sum n$ quantité en moles du mélange, P pression du mélange.

A une profondeur h (en m), la pression en bar dans l'eau est donnée par $P = 1 + 0,1 h$.

a) CO_2 est toxique si sa pression partielle dépasse 0,04 bar. Jusqu'à quelle profondeur peut descendre un plongeur si l'air de ses bouteilles contient 1 % en mole de CO_2 ?

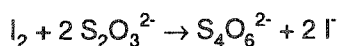
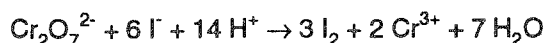
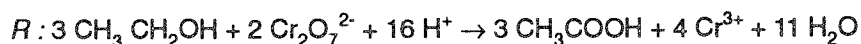
R : 30 m.

b) L'air respiré doit contenir O_2 à une pression partielle comprise entre 0,17 et 2,3 bar. Si les bouteilles d'un plongeur contiennent de l'air ordinaire (20 % O_2) jusqu'à quelle profondeur peut-il descendre ? Si le plongeur doit descendre au-delà il faut diluer l'air avec un gaz inerte comme l'hélium.

R : 105 m.

22 Le taux d'alcoolémie toléré chez un conducteur est $0,80 \text{ g/dm}^3$. 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'éthanol à $c \text{ mol/dm}^3$ sont oxydés en acide éthanóïque par 10 cm^3 d'une solution acidifiée de dichromate de potassium ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{ K}^+$) à $1/60^{\text{e}}$ de mole par dm^3 . L'excès de dichromate est traité par un excès d'ions iodures I^- . Il se forme du diiode I_2 que l'on dose par $3,5 \text{ cm}^3$ d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{ Na}^+$) à $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

a) Écrire les équations des réactions.



b) Calculer C ; la masse molaire de l'éthanol est 46 g.mol^{-1} .

$$\text{R : } n_1 = \text{quantité de } \text{I}_2 = \frac{1}{2} \times 3,5 \times 0,1 \times 10^{-3} = 17,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_2 = \text{quantité de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ en excès} = \frac{n_1}{3} = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_3 = \text{quantité de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consommée par la réaction avec l'éthanol} = (16,67 - 5,83) \times 10^{-5} = 10,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_4 = \text{quantité d'éthanol dans la prise d'essai} = \frac{3}{2} n_3 = 16,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C = 16,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ ou } C \times 46 = 748 \text{ mg/dm}^3 \approx 0,75 \text{ g/dm}^3$$

c) Si ce que l'on dose était le plasma d'un conducteur, serait-il en infraction ?

R : non, puisque $0,75 \text{ g/dm}^3$ est inférieur à la dose tolérée.

23 Les substituts du sang.

Le transport de l'oxygène dans le sang vers les tissus s'effectue grâce à l'hémoglobine.

a) Grâce à quelle molécule se fait-il dans les cellules ?

R : H_2O .

b) La liaison hémoglobine-oxygène est de quel type ?

R : L'hémoglobine est un complexe octaédrique de l'ion Fe^{2+} dans lequel un des ligands est une molécule d'eau. Le dioxygène vient remplacer la molécule d'eau.

c) La fonction physiologique de l'hémoglobine est-elle le transport de O_2 , de CO_2 ou les deux ?

R : O_2 , CO_2 est transporté à l'état dissous, sous forme d'hydrogénocarbonate et combiné à des protéines plasmatiques.

d) La transfusion sanguine permet des interventions sur de grands blessés : pour remédier aux problèmes posés par le stockage du sang, les recherches actuelles visent à mettre au point non pas un substitut du sang (trop complexe) mais des vecteurs d'oxygène. On a trouvé des fluorocarbones injectables. Sont-ils hydrophiles ou hydrophobes ?

R : Normalement, hydrophobes.

e) Avec quel type de composés les associe-t-on pour les rendre véhiculables par le sang ?

R : Des agents tensioactifs.

f) Ils peuvent avoir d'autres usages dans la vie courante, lesquels ?

R : aérosols, réfrigérants.

g) Quel est leur inconvénient majeur ?

R : Ils sont très stables, non biodégradables. On leur reproche de réagir avec l'ozone sous l'influence des UV.

h) Un fluorocarbonate polymérisé est utilisé dans le domaine ménager. Sous quel nom commercial ? Quel est son motif ? Quel est le monomère ? Donner sa formule.

R : Téflon® ; $-CF_2-$; $CF_2 = CF_2$ tétrafluoroéthène.

24 La fatigue peut révéler des maladies graves, cancers ou sida.

a) Que signifie SIDA ?

Toulouse, 1990.

R : *Acquired Immunodeficiency Syndrom* — *Syndrome d'immunodéficience acquise*.

b) Cette maladie d'origine virale est contagieuse et s'étend très vite ; à Montréal lors de la Ve conférence internationale sur le Sida, Jonas Salk et Clarence Gibbs ont fait état d'un essai de vaccin sur le chimpanzé. Qu'est-ce qu'un vaccin ?

R : une préparation des bactéries ou virus, responsables de la maladie dont la virulence est atténuée ; elle provoque, lorsqu'elle est injectée à un individu sain, une réaction de défense immunitaire : l'individu réagit en produisant des molécules qui neutralisent ultérieurement des bactéries ou virus virulents introduits accidentellement dans l'organisme.

c) Quel a été le premier vaccin ? Quel en est le "père" ? A quelle époque ?

R : Le vaccin antivariolique ; la première vaccination pratiquée sur l'homme le fut par Jenner (1749-1823) en Angleterre en 1796.

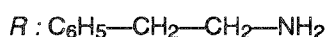
d) Une approche prometteuse consisterait à bloquer des protéines (enzymes) indispensables au virus.

Qu'est-ce qu'une enzyme ?

R : C'est un biocatalyseur, le plus souvent de nature protéique sensible au pH, à la température, aux agents chimiques (réducteurs, ions de métaux lourds), souvent très sélectif et très efficace.

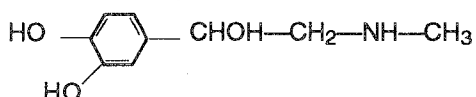
Les protéases par exemple catalysent l'hydrolyse de protéines.

e) Une rencontre, une émotion, un coup de foudre, et nos cellules libèrent une décharge de P.E.A. dans la région du cerveau qui gère nos émotions. Ceci se traduit par des manifestations telles que les joues rouges, le cœur qui bat plus fort... P.E.A. signifie phényléthylamine. Donner sa formule et son nom systématique.



2-phényléthylamine

L'adrénaline a pour formule



adrénaline

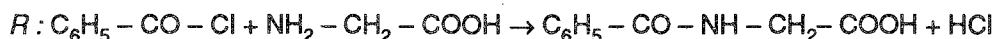
25 L'acide hippurique est un produit naturel que l'on trouve surtout dans l'urine des herbivores. Un homme adulte en excrète environ 0,7 g par jour. On peut l'obtenir à partir de la glycine NH_2-CH_2-COOH , par réaction avec le chlorure de benzoyle C_6H_5-COCl .

a) Quels groupes fonctionnels trouve-t-on dans la glycine ?

Versailles, 1990.

R : amine (primaire) $R-NH_2$, acide carboxylique $R-COOH$.

b) Écrire l'équation de réaction.



c) Chez un sujet diabétique, on peut mettre en évidence la présence de glucose urinaire. La formule du glucose est $CHO-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$. Est-ce un acide, une base, un oxydant, un réducteur ?

R : La fonction aldéhyde du glucose peut être oxydée en acide (liqueur de Fehling, réactif de Tollens, ion dichromate...) ou réduite en alcool (difficilement). C'est donc surtout un réducteur.

d) Donner la formule de l'autre espèce du couple oxydant-réducteur du glucose.

R : $HOOC-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$ acide gluconique ou acide 2, 3, 4, 5, 6 - pentahydroxyhexanoïque.

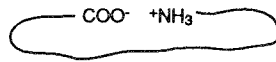
26 L'hémoglobine contient-elle du fer, du nickel, du zinc ou du magnésium ?

R : fer ; les autres éléments cités se trouvent aussi associés à des pigments ou à des protéines, Zn avec l'anhydrase carbonique, Mg avec des déshydrogénases et avec la chlorophylle, Ni avec l'uréase...

27 Les enzymes catalysent des réactions biologiques. Leur activité présente un optimum entre des limites de pH souvent étroites. Pour la pepsine, l'optimum est à 1, pour l'uréase à 6, 5, pour la glycolle-oxydase à 9. Des systèmes tampons contrôlent le pH dans les milieux où elles opèrent. Expliquer.

d'après Montpellier, 1991.

R : Les enzymes sont des protéines, elles possèdent des fonctions ionisables qui interviennent dans le mécanisme catalytique. En outre, la forme des espèces différemment chargées n'est pas la même, par exemple une liaison



peut être rompue par acidification : $\rightarrow$ $\text{HOOC} \text{---} \text{NH}_3^+$

La forme spatiale des enzymes intervient aussi dans l'association de ces catalyseurs avec les substrats dont ils catalysent les transformations.

Colorants et arômes

On trouvera ici :

- Les colorants pour textiles - le jaune Soudan (protocole et manipulation)
- Préparation et réactions de l'acide picrique (manipulation)
- Synthèse du benzoate de méthyle (manipulation)
- Oxydation du menthol en menthone (protocole)
- Synthèse de 1-bromo-2-phényléthène (jasmin artificiel) (protocole)

LES COLORANTS POUR TEXTILES — LE JAUNE SOUDAN (PROTOCOLE ET MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Référence : Lyon, 1989

I-2 Index thématique : amines aromatiques, sels de diazonium, diazotation, composés azoïques

I-3 Utilisation : classes de Première scientifique, classes terminales littéraires et économiques

I-4 Prolongements : voir *"Chimie des odeurs et des couleurs"* (ENS Cachan)

I-5 Données :

Aniline

masse molaire : $93,13 \text{ g.mol}^{-1}$

température de fusion : -6 à $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

température d'ébullition : $70-71 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (sous $p = 10 \text{ mmHg}$)

β -Naphtol (naphtalén-2-ol)

masse molaire : $144,18 \text{ g.mol}^{-1}$

température de fusion : $121-122 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Jaune de Martius (Colour Index n° 10 135)

masse molaire : $234,17 \text{ g.mol}^{-1}$

température de fusion : $130-133 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Jaune Soudan (Colour Index n° 12 055)

masse molaire : $248,29 \text{ g.mol}^{-1}$

température de fusion : $131-133 \text{ }^{\circ}\text{C}$

II - GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Pendant longtemps, l'Homme n'a disposé que de produits naturels pouvant servir de colorants. On reconnaît William Perkin comme le fondateur de l'industrie des matières colorantes de synthèse. En effet, en 1855, il obtint un colorant mauve à partir de l'aniline extraite des goudrons de houille. Dès 1875, on découvrit les possibilités considérables de la chimie du naphtalène. Des efforts furent dirigés vers l'amélioration de la solidité des colorants au lavage et à la lumière, pour satisfaire à la demande des teinturiers.

II - 1 Méthodes d'application des colorants sur les tissus

Tous les procédés de teinture doivent conduire à une coloration de la fibre non seulement en surface, mais également en profondeur et doivent maintenir cette couleur en dépit des nettoyages et lavages. Il en résulte que les colorants hydrosolubles, appliqués directement sur les fibres moyennement ou non polaires, résistent mal aux lavages.

II-1-1 A partir de l'exemple des savons et des détergents, expliquer ce qu'est un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe en chimie organique.

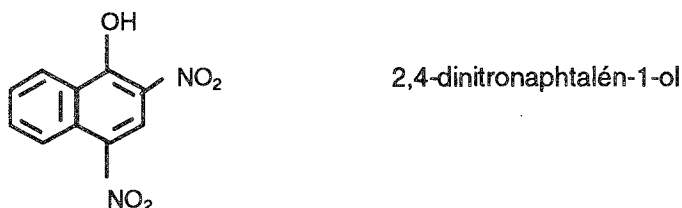
R : Les molécules des savons et des détergents sont constituées de groupes hydrocarbonés (groupes alkyles) hydrophobes (n'aimant pas l'eau) et de groupes polaires (groupes carboxylates, sulfates ou sulfonates) hydrophiles (aimant l'eau). Les parties non polaires de telles molécules s'orientent dans le milieu en recherchant un environnement non polaire, tandis que les parties polaires recherchent un environnement polaire. A partir d'une certaine concentration, il se forme des micelles : à l'intérieur se trouvent les groupes hydrophobes et à l'extérieur (phase aqueuse), les groupes hydrophiles.

II-1-2 La laine et la soie sont deux polyamides d'origine naturelle, appelées polypeptides : leur chaîne carbonée comporte des groupes acides carboxyliques et amines libres. Le Jaune de Martius, fortement acide, est un colorant direct simple de la laine et de la soie.

II-1-2-1 Expliquer ce qu'est un colorant direct.

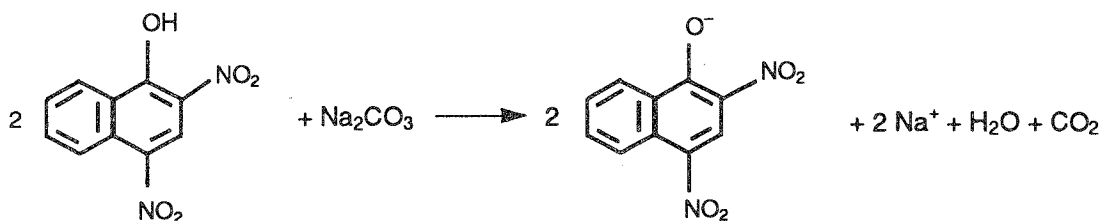
R : Un colorant direct s'accroche directement sur la fibre sans "mordant".

La formule du jaune de Martius est :

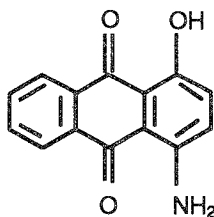


II-1-2-2 Imaginer une réaction chimique simple prouvant l'acidité du Jaune de Martius.

R : avec Na_2CO_3 , il se dégage CO_2

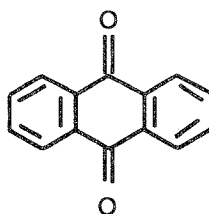


II-1-3 L'emploi de colorants insolubles dans l'eau, mais solubles dans les fibres, donc dispersables, est utile pour la coloration de nombreuses fibres moyennement ou peu polaires. De nombreux colorants dérivés de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone ont été utilisés pour la teinture de fibres textiles artificielles. La formule de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone est :



En déduire la formule de l'anthraquinone.

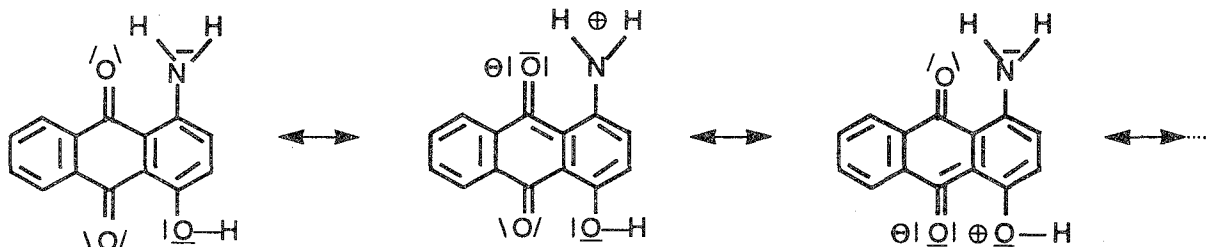
R :



II-1-4 La plupart des colorants possèdent un système d'électrons délocalisés, relativement court, et ne seraient que faiblement colorés en l'absence de substituants.

La 1-amino-4-hydroxyanthraquinone répond-elle à cette description ?

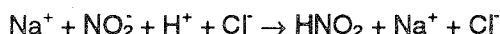
R : Oui : systèmes conjugués benzéniques + groupes —OH et —NH₂ (dits groupes auxochromes) possédant des paires électroniques libres + groupes >C=O attracteurs d'électrons qui constituent un groupe d'électrons délocalisés relativement court :



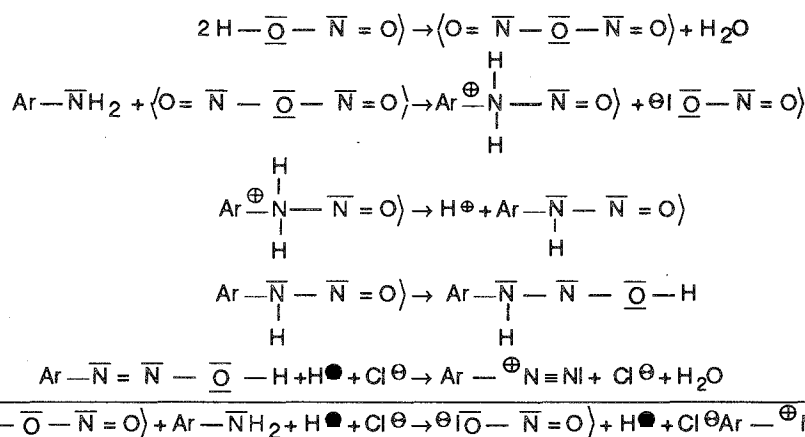
II-1-5 On réalise d'excellentes couleurs résistantes à la lumière et au lavage en formant directement le colorant dans la fibre du tissu, par des réactions nommées "couplage diazoïque" (copulation des sels de diazonium). Le tissu est trempé dans une solution alcaline de β-naphtol. Il est ensuite séché, puis un colorant rouge est formé par immersion du tissu dans une solution de chlorure de benzènediazonium C₆H₅-N₂⁺ Cl⁻.

II-1-5-1 Écrire les équations des réactions.

R : Dans un premier temps, l'acide nitreux HNO₂ est formé par action de HCl sur le nitrite de sodium :

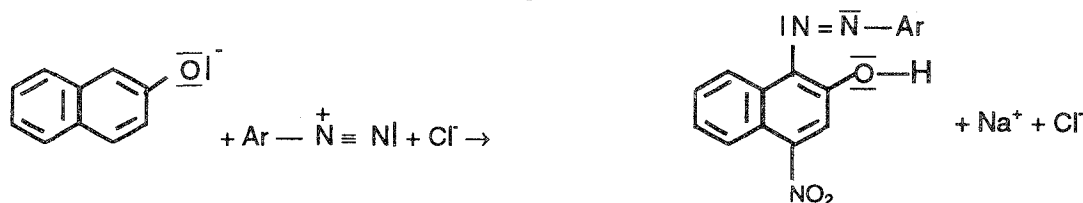


L'agent de la diazotation des amines aromatiques est le trioxyde de diazote N₂O₃, vecteur du cation nitrosyle NO⁺, réactif électrophile (en milieu très fortement acide, c'est NO⁺ qui réagit directement avec les amines) :



Nota : pour plus de clarté dans les schémas réactionnels, les charges + ou - ont été placées dans un cercle.

Enfin, le colorant est formé par copulation du sel de diazonium sur le β-naphtol en milieu basique (substitution électrophile aromatique : OH oriente en position 1).

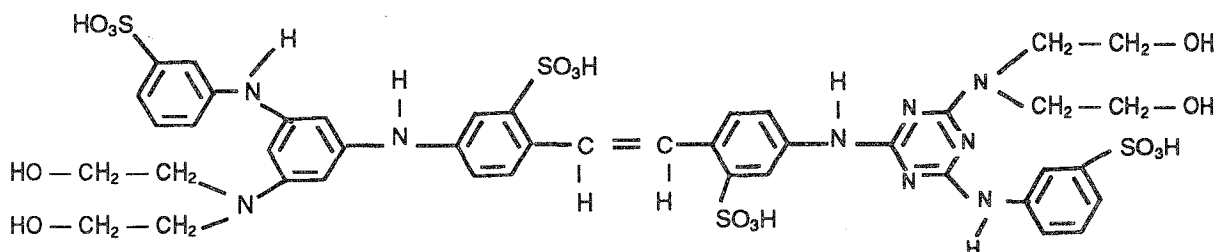


II.2 Action azurante sur le linge blanc

Pour que le linge ait un bel aspect, il faut qu'il diffuse également toutes les radiations lumineuses qu'il reçoit. En général, le tissu absorbe plus la lumière dans le bleu que dans les autres couleurs. La lumière renvoyée par le tissu donne une impression de blanc jaunâtre. Pour améliorer l'aspect du linge à l'issue

d'une lessive, on essaie d'augmenter l'intensité de la lumière qu'il diffuse dans le bleu. On ajoute à la lessive un produit azurant qui absorbe un rayonnement ultraviolet et émet par fluorescence un rayonnement électromagnétique dans le bleu.

Formule d'un tel azurant :

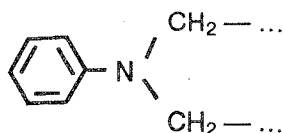


Identifiez les principales fonctions de la chimie organique que vous connaissez.

R : Fonction alcool :

... CH₂OH alcool primaire

Fonctions amine



amine tertiaire

Ar—NH—Ar'

amine secondaire aromatique

Fonction acide sulfonique :

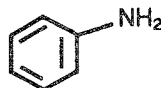
SO₃H

III - PRÉPARATION DU COLORANT "JAUNE SOUDAN"

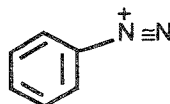
Le colorant "jaune Soudan" est un colorant azoïque, le 2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène. Il est préparé en deux étapes : la diazotation de l'aniline sous l'action de l'acide nitreux conduisant à un sel de diazonium, puis copulation de ce sel de diazonium sur le β-naphtol (naphtalén-2-ol) en milieu basique.

III-1 Réaction de diazotation de l'aniline :

L'aniline, de formule



réagit à 0 °C avec l'acide nitreux HNO₂ pour donner un ion nommé benzènediazonium, de formule



La réaction de l'aniline sur l'acide nitreux est appelée diazotation de l'aniline. L'acide nitreux est obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium NaNO₂.

III-1-1 Préparation des réactifs

Mélanger dans un erlenmeyer de 150 cm³, 12 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 12 cm³ d'eau. Ajouter 3,7 cm³ d'aniline. Placer l'erlenmeyer dans la glace.

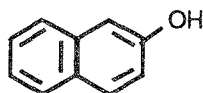
D'autre part, dissoudre 3 g de nitrite de sodium dans 15 cm³ d'eau. Refroidir dans la glace.

III-1-2 Réaction de diazotation

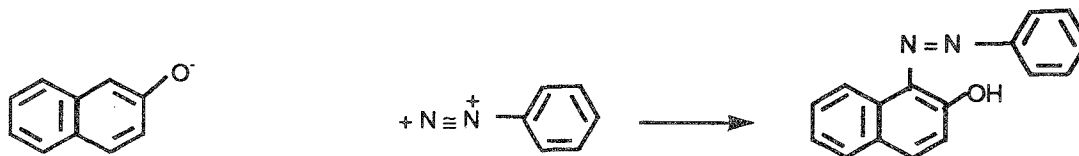
Verser lentement et en agitant la solution de nitrite de sodium dans celle d'aniline et de HCl. Maintenir dans la glace l'ensemble : la température doit rester inférieure à 5 °C.

III-2 Fabrication du colorant

Le β -naphthol, de formule



est soluble dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Il va fixer l'ion diazonium préparé en III-1-2 pour donner le colorant "jaune Soudan" (2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène).



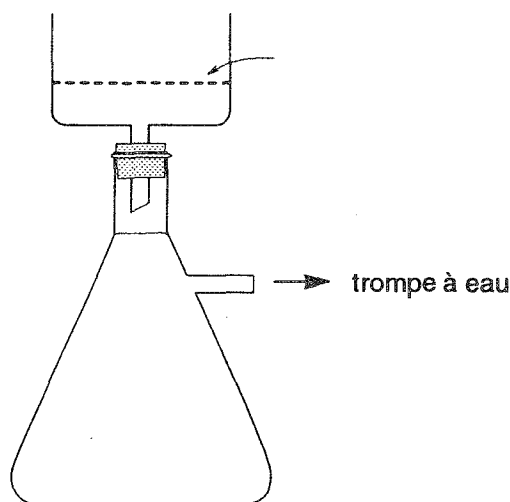
III-2-1 Réaction de copulation du sel de diazonium

Mélanger 6 g de β -naphthol et 35 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium (préparée à 100 g.L⁻¹) dans un bécher de 250 cm³. Le β -naphthol se dissout difficilement ; il n'est pas nécessaire d'attendre la dissolution complète. Refroidir à 5 °C par immersion dans un bain de glace.

Agiter *vigoureusement* la solution de β -naphthol maintenue dans la glace ; ajouter la solution de sel de benzènediazonium précédente, froide, *très lentement* ; surveiller attentivement la température du milieu réactionnel qui doit rester inférieure à 5 °C. Après addition complète, laisser reposer le mélange dans le bain de glace.

III-2-2 Isolement du colorant

Le colorant ayant précipité, filtrer à l'aide du dispositif ci-dessous :



Laver le solide à l'eau et rincer avec un peu d'éthanol froid. Récupérer dans un cristalliseur (ou sur un verre de montre) la plus grande partie du solide et sécher à l'étuve.

III-2-2-1 Donner la masse du colorant obtenu :

R : On obtient de l'ordre de $m = 5,6$ g

III-2-2-2 Calculer la masse théorique de colorant que l'on aurait dû obtenir à partir d'une masse de β -naphтол de 6 g. En déduire le rendement de cette réaction.

R : 1 mole de β -naphтол (144,18 g) donne 1 mole de colorant (248,29 g), d'où :

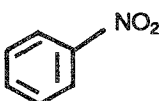
$$\text{masse théorique} : \frac{248,29 \times 6}{144,19} = 10,3$$

$$\text{rendement} = 100 \frac{m}{10,3} = 54 \%$$

III-2-2-3 Le colorant obtenu, solide cristallisé, peut facilement être identifié. Proposer une méthode d'identification.

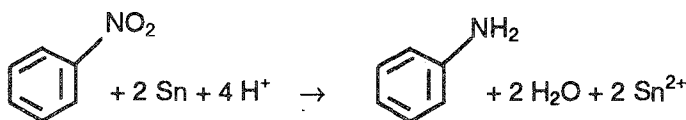
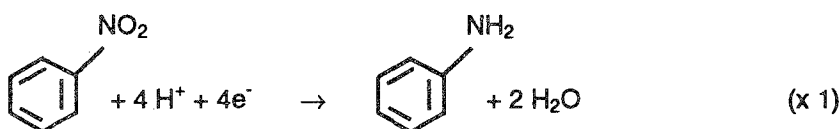
R : Détermination de la température de fusion. En général, cette température de fusion est peu nette. Chromatographie sur couche mince (comparaison avec un échantillon authentique).

IV - QUESTIONS SUPPLÉMENTAIRES

IV-1 Comment s'appelle la réaction de transformation du nitrobenzène  en aniline ?

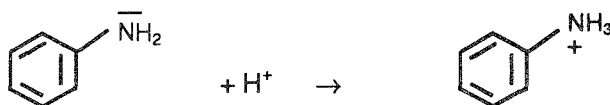
R : C'est une réduction.

IV-2 On réalise cette opération en présence d'étain (couple Sn^{2+}/Sn). Ecrire les équations des réactions.



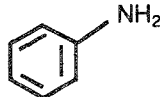
IV-3 Pourquoi l'aniline est-elle plus soluble en milieu acide qu'en milieu basique ?

R : En milieu acide, il se produit une ionisation (formation de sel d'anilinium soluble)



En milieu basique, l'aniline n'est pas ionisée.

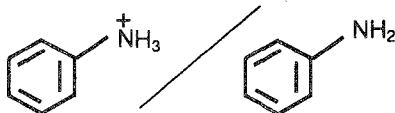
IV-4 Quelle est des deux bases, l'aniline



et NH_3 , la plus forte ?

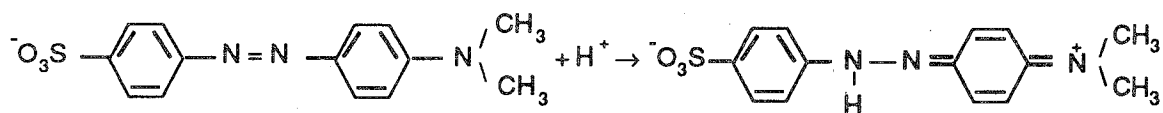
R : NH_3 est plus basique que l'aniline. En effet, dans cette dernière, le doublet de l'azote participe à la délocalisation avec les électrons du cycle : il est moins disponible.

pK_A :



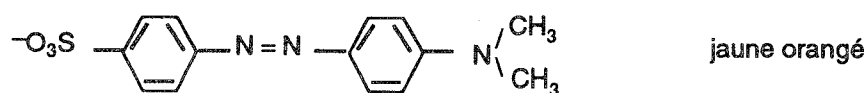
4,6 et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 9,2

IV-5 Selon le pH, l'hélianthine existe sous deux formes de couleurs différentes :



Indiquer la couleur associée à chaque structure.

R :



IV-6 Pour ce couple, $\text{pK}_\text{A} : 3,7$. A quel pH y a-t-il la même quantité des deux formes colorées ?

R : A $\text{pH} = \text{pK}_\text{A}$

Aix-Marseille, 1990

PRÉPARATION ET RÉACTIONS DE L'ACIDE PICRIQUE (MANIPULATION)

I - Documentation

I-1 Référence : Reims, 1991

I-2 Index thématique : phénols, dérivés nitrés, réactions de substitution aromatique, complexes de transfert de charge, colorants, explosifs

I-3 Utilisation : manipulation délicate, classes terminales techniques

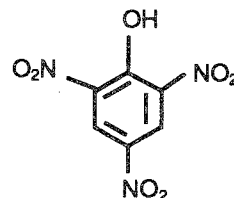
I-4 Prolongements : voir "Chimie des odeurs et des couleurs", M. Capon et al., édité par "Cultures et Techniques, IUFM, 23 rue du Recteur Schmitt, 44072 Nantes Cedex 03, 1993

I-5 Données

La manipulation concerne l'acide picrique

ou 2,4,6-trinitrophénol

Masse molaire : $229,11 \text{ g.mol}^{-1}$



Ce produit est, à la température ordinaire, un solide jaune pâle, fondant à $121-122^\circ\text{C}$. Il était utilisé, il y a une vingtaine d'années, pour le pansement des brûlures superficielles (solution aqueuse à 1/100). L'acide picrique a été le premier colorant de synthèse employé dès la fin du XVIII^e siècle pour la teinture de la soie, puis de la laine. A l'état pulvérulent, il a été utilisé comme explosif pour le chargement des obus (mélinite).

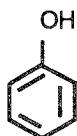
L'acide picrique donne avec les bases des picrates (ionisés) et avec de nombreux hydrocarbures aromatiques, des picrates solides à température de fusion caractéristique, par exemple :

- 83 °C pour le picrate de benzène,
- 90 °C pour le picrate de toluène,
- 100 °C pour le picrate d'éthylbenzène,
- 150 °C pour le picrate de naphthalène.

Ces composés sont des complexes de transfert de charge, l'acide picrique jouant le rôle d'accepteur d'électrons et l'hydrocarbure aromatique, de donneur d'électrons.

Enfin, la présence de groupes nitro NO₂ entraîne un renforcement très marqué de l'acidité de la fonction phénol, ce qui donne à une solution d'acide picrique un comportement de monoacide fort (pK_A = 0,4).

Le phénol (ou benzénol)



Masse molaire : 94,11 g.mol⁻¹

Le phénol pur se présente sous forme d'une masse cristalline incolore, fondant à 41 °C et bouillant à 182 °C sous la pression atmosphérique.

Il est hygroscopique. Il se dissout dans l'eau (8,7 % en masse à 25 °C, en toutes proportions à 66 °C).

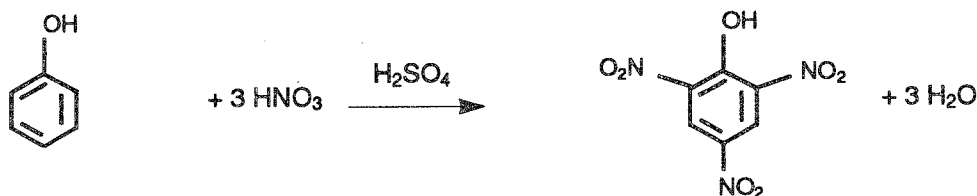
Il est doué d'une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre.

Il se colore rapidement en jaune, rouge ou brun à l'air ou en présence d'impuretés.

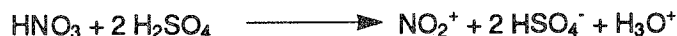
Il est toxique et corrosif.

II - PRÉPARATION DE L'ACIDE PICRIQUE

La synthèse sera effectuée par action de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique sur le phénol :



La réaction est une substitution électrophile sur le noyau aromatique par l'ion NO₂⁺ (cation nitryle) provenant de l'acide nitrique



Dans certains cas, la nitration des phénols procède par l'intermédiaire d'une sulfonation suivie de la substitution de NO₂ à SO₃H.

II-1 Précautions

Il faut éviter tout contact du phénol avec la peau : l'emploi de gants est INDISPENSABLE tout au long de la manipulation.

L'utilisation d'acides concentrés (mélange sulfonitrique) oblige à manipuler SOUS LA HOTTE et à porter des lunettes.

Enfin, il faut signaler immédiatement à un des enseignants toute anomalie ou toute incertitude relative au mode opératoire.

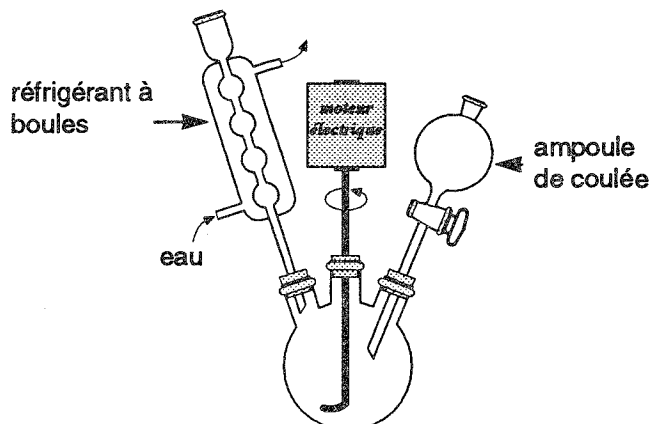
ATTENTION : éviter un refroidissement excessif qui entraînerait le blocage de la réaction ; si on continue l'addition de réactifs, la réaction peut ensuite devenir explosive !

II-2 Mode opératoire

Peser directement dans un ballon tricol de 100 cm³ une masse exactement connue de l'ordre de 1 g de phénol ; y introduire un barreau aimanté. Placer le ballon dans une cuvette remplie d'eau glacée disposée sur un agitateur magnétique.

Réaliser le montage représenté ci-contre :

Verser dans l'ampoule de coulée environ 20 cm³ d'acide sulfurique concentré (mesurés à l'éprouvette graduée). Mettre en route l'agitateur et faire couler lentement l'acide sulfurique. Après la fin de l'addition, continuer à agiter quelques minutes et préparer pendant ce temps un mélange sulfonitrique en versant lentement 20 cm³ d'acide sulfurique concentré dans environ 20 cm³ d'acide nitrique concentré. Opérer dans un erlenmeyer de 250 cm³, sous la hotte, dans une cuvette remplie d'eau glacée. Mettre ce mélange sulfonitrique dans l'ampoule de coulée



et commencer à introduire lentement goutte à goutte dans le ballon tricol. Lorsque le tiers environ du mélange est versé, enlever le bain d'eau glacée, le remplacer par un bain d'eau froide et continuer l'addition en maintenant l'agitation (l'addition demande au total une vingtaine de minutes). A la fin de l'addition, remplacer le bain d'eau froide par un bécher rempli d'eau chaude (80 à 100  C). Au bout de 5   7 minutes, enlever le bécher d'eau chaude, laisser refroidir quelques minutes, puis verser doucement le mélange dans un grand bécher contenant environ 350 cm³ d'eau distillée glacée. L'acide picrique cristallise progressivement. Filtrer sur verre fritté en utilisant la trompe à eau, rincer l'acide picrique avec 5 à 6 cm³ d'eau distillée glacée préalablement acidifiée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Le solide sera séché sur une feuille de papier filtre, puis transvasé dans un cristallisoir (ou une boîte de Pétri) préalablement taré. Déterminer la masse obtenue. Mesurer la température de fusion au banc de Kofler (l'acide picrique pur fond à 122  C). Calculer le rendement de la préparation.

II-3 Résultats :

Masse de phénol utilisée : $m_1 =$

Masse d'acide picrique obtenue : $m_2 =$

Calcul de rendement :

$$\rho = \frac{m_2}{m_{\text{théorique}}} = \frac{m_2}{\frac{229 m_1}{94}} = \frac{94}{229} \frac{m_2}{m_1} = \begin{matrix} 33 \text{ à } 49 \% \\ \text{(moyenne : 37 \%)} \end{matrix}$$

Température de fusion : $T_F = 119\text{-}122 \text{  C}$

III - IDENTIFICATION D'HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR LEUR PICRATE

III-1 Mode opératoire

Dissoudre dans un erlenmeyer de 25 cm³ environ 0,5 g de naphtalène dans environ 5 cm³ d'éthanol. Chauffer au bain-marie jusqu'à solubilisation totale.

Dissoudre dans un erlenmeyer de 50 cm³ environ 2 g d'acide picrique dans 25 cm³ d'éthanol. Chauffer également au bain-marie.

Prélever à l'éprouvette graduée environ 5 cm³ de la seconde solution, les verser dans l'erlenmeyer de 25 cm³. Refroidir sous courant d'eau froide. Filtrer le solide appar  sur verre fritté en utilisant la trompe à eau. Laver le solide avec un peu d'éthanol. Sécher une partie des cristaux à l'aide d'une feuille de papier filtre. Mesurer la température de fusion au banc de Kofler.

Parmi les trois hydrocarbures fournis directement en solution dans l'éthanol et dont il faut penser à relever les numéros, trouver en reprenant le test ci-dessus celui ou ceux qui sont des hydrocarbures aromatiques. Dans chaque cas où le test est positif, filtrer le précipité comme ci-dessus, mesurer la température de fusion pour identifier l'hydrocarbure aromatique mis en évidence.

III-2 Résultats

T_F mesurée du picrate de naphthalène :

Numéros des flacons	Présence d'un hydrocarbure aromatique	T_F	Nom de l'hydrocarbure

IV DOSAGE DE L'ACIDE PICRIQUE

IV-1 Mode opératoire

On déterminera la pureté d'un échantillon d'acide picrique du commerce.

Peser exactement environ 500 à 600 mg de l'échantillon à analyser directement dans le bécher de 100 cm³ qui sera utilisé pour le dosage. Étalonner le pHmètre, mettre en place les électrodes, remplir la burette de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de titre connu (0,1 mol.L⁻¹).

Relever les valeurs numériques de la courbe pH = f(volume de NaOH).

Tracer la courbe sur du papier millimétré, déterminer l'abscisse du point d'équivalence et calculer le pourcentage d'acide picrique contenu dans l'échantillon analysé.

IV-2 Résultats

Masse pesée : m =

Volume d'équivalence : v =

Dans m g d'acide picrique pur, il y a $\frac{m}{229,11}$ mol.

Dans m g de l'échantillon à analyser, il y a n mol d'acide picrique pur. La solution de NaOH ajoutée correspond à $10^{-4}v$ mol. On a donc $n = 10^{-4}v$

$$\text{Pourcentage} : \frac{10^{-4}v}{\frac{m}{229,11}} = 100 \frac{229,11 n}{m}$$

V - QUESTIONS SUPPLÉMENTAIRES

V-1 Un des premiers colorants synthétiques, l'acide picrique (2,4,6-trinitrophénol) est fabriqué industriellement. Sachant que celui-ci se décompose violemment selon la réaction chimique :



déterminer les coefficients a, b, c et d dans cette réaction.

- R
- a = 6
 - b = 1/2
 - c = 3/2
 - d = 1

V-2 Calculer le volume gazeux libéré par la décomposition de 1 g de cet acide.

- R : Masse molaire de l'acide picrique : 229,11 g.mol⁻¹
1 mole d'acide picrique dégage (a + b + d) moles de gaz soit 9 moles.

$$V_{\text{gaz}} = \frac{2,4 \times 9}{229,11} = 0,88 \text{ L (à } 0^\circ \text{ C sous P = 760 mm Hg)}$$

(Rouen, 1989)

SYNTHÈSE DU BENZOATE DE MÉTHYLE (MANIPULATION)

I - DOCUMENTATION

I-1 Référence : Rouen, 1989

I-2 Index thématique : alcools, acides, esters, estérification, parfums

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : préparation du triphénylméthanol (*Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 248)

I-5 Données

Les caractéristiques des principaux produits utilisés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Acide benzoïque	Méthanol	Benzoate de méthyle
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	122,13	32,04	136,16
Température de fusion (°C)	122,4	- 93,9	- 12,3
Température d'ébullition (°C)	249	64,96	199,6
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	—	0,7914	1,0888
pK _A	4,19	16	—
Solubilité dans l'eau	ε	∞	i
Solubilité dans l'éthanol	ts	∞	s
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	∞	∞
Solubilité dans la propanone	s	∞	
Solubilité dans le benzène	ts	ts	
Solubilité dans le méthanol	s	—	s

Symboles de solubilité :

p = peu soluble, s = soluble, ts = très soluble, ∞ soluble en toutes proportions

II - INTÉRÊT DE LA MANIPULATION

Le benzoate de méthyle existe dans diverses huiles essentielles naturelles (ylang-ylang, œillet, etc.). C'est un liquide à odeur forte, aromatique, de caractère pharmaceutique. Il est utilisé en parfumerie.

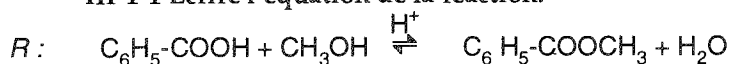
III - MODE OPÉRATOIRE

III-1 Préparation du mélange réactionnel

Peser 20,0 g d'acide benzoïque et les dissoudre dans 50 à 60 cm³ de méthanol. Ajouter lentement, avec précaution, 2 cm³ d'acide sulfurique concentré (d = 1,82). Introduire le mélange froid dans une fiole jaugée de 100 cm³ et ajuster au trait de jauge avec du méthanol. Prélever exactement 50,0 cm³ de la solution initiale, les introduire dans un ballon sec de 250 cm³ et ajouter quelques grains de pierre ponce.

Adapter sur ce ballon un réfrigérant à boules et porter le mélange à reflux pendant une heure.

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



III-1-2 Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré ?

R : L'estérification est une réaction athermique, lente et limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester. Elle est catalysée par les ions H^+ provenant de H_2SO_4 .

II-1-3 Pourquoi le mélange doit-il être refroidi avant d'être introduit dans la fiole jaugée ?

R : Le mélange chaud pourrait provoquer une variation du volume de la fiole jaugée par suite de la dilatation, d'où une erreur sur le volume.

III-1-4 Quel est le rôle de la pierre ponce ?

R : La pierre ponce (corps poreux) régularise l'ébullition en facilitant la formation de bulles gazeuses grâce à l'air occlus.

III-1-5 Que signifie "chauffer à reflux" ?

R : Chauffer à volume constant à ébullition par condensation des vapeurs et retour du liquide condensé dans le ballon.

III-2 Dosage de l'acidité totale du mélange

L'estérification est pratiquement négligeable à la température ambiante malgré la présence du catalyseur.

Prélever à la pipette $5,0 \text{ cm}^3$ du mélange initial contenu dans la fiole jaugée et les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter environ 10 cm^3 de méthanol et quelques gouttes de phénolphthaléine. Doser avec une solution d'hydroxyde de sodium à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'au virage de l'indicateur (si un précipité apparaît, ajouter un peu de méthanol). Effectuer deux essais concordants. Noter le volume v_1 de solution de NaOH versé.

III-2-1 Que peut-on dire de la force de l'acide benzoïque ($\text{pK}_\text{A} = 4,19$) ?

R : L'acide benzoïque est un acide faible.

III-2-2 Pourquoi parle-t-on d'acidité totale ?

R : Le mélange contient l'acide benzoïque (réactif) et l'acide sulfurique (catalyseur).

III-2-3 Pourquoi ajoute-t-on du méthanol ?

R : L'acide benzoïque est nettement plus soluble dans le mélange eau + méthanol que dans l'eau, ce qui facilite le dosage.

III-2-4 Quel est le rôle de la phénolphthaléine ?

R : La phénolphthaléine sert d'indicateur coloré pour mettre en évidence le point d'équivalence.

III-3 Traitement du mélange réactionnel après reflux

Arrêter le chauffage et laisser revenir le mélange à température ambiante. Prélever alors à la pipette $5,0 \text{ cm}^3$ du mélange réactionnel, les introduire dans un erlenmeyer, ajouter 10 à 15 cm^3 de méthanol, quelques gouttes de phénolphthaléine et doser comme précédemment par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Noter le volume v_2 de solution de NaOH versé.

Le mélange réactionnel restant est versé sur environ 50 cm^3 d'eau contenus dans un bécher. Décanter et éliminer la couche aqueuse (remarque importante : éviter d'agiter trop fortement le mélange, il en résulterait une émulsion rendant lente la décantation).

Laver la couche organique successivement avec 50 cm³ d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % (attention à la surpression dans l'ampoule !), puis 50 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Peser l'ester obtenu (masse m₂).

III-3-1 Quel est le rôle de la solution d'hydrogénocarbonate ?

R : L'hydrogénocarbonate permet d'extraire les acides du mélange réactionnel sous forme d'ions solubles dans l'eau.

III-3-2 Pourquoi lave-t-on la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium ?

R : Le chlorure de sodium augmente la densité de la couche aqueuse et la tension interfaciale : la décantation est facilitée ("relargage").

III-3-3 Quel est le rôle du sulfate de magnésium ?

R : Mg SO₄ anhydre est un desséchant.

IV EXPLOITATION DES RÉSULTATS

IV-1- Dosage de l'acidité totale :

IV-1-1 Calculer le nombre de moles n₁ de H⁺ susceptibles d'être libérés dans 5 cm³ du mélange initial. En déduire le nombre de moles n₁ de H⁺ dans 50 cm³.

R : $n_1 = 0,25 v_1 \cdot 10^{-3}$

$$n_1 = 0,25 v_1 \cdot 10^{-2}$$

IV-1-2 Calculer le nombre de moles n₀ d'acide benzoïque dans 50 cm³ du mélange initial.

R :

$$n_0 = \frac{20}{100} \cdot \frac{50}{122,13} = 0,082 \cdot 10^{-1}$$

IV-1-3 Comparer n₁' et n₀. Commenter ce résultat (3 lignes au maximum).

R : On s'attend à ce que n₁' soit supérieur à n₀

IV-2 Séparation du produit

IV-2-1 Calculer le nombre de moles n₂ de H⁺ susceptibles d'être libérées dans 5 cm³ du mélange réactionnel. En déduire le nombre de moles n₂' de H⁺ dans 50 cm³.

R : $n_2 = 0,25 v_2 \cdot 10^{-3}$

$$n_2' = 0,25 v_2 \cdot 10^{-2}$$

IV-2-2 Déduire des questions précédentes le nombre de moles n₃ d'acide benzoïque ayant réagi.

R : $n_3 = n_1' - n_2'$ (l'acide benzoïque peut libérer 1 H⁺ par mole).

IV-2-3 Quelle masse d'ester m₁ pouvez-vous espérer obtenir (dans l'hypothèse d'une séparation parfaite) ?

R : $m_1 = 136,16 n_3$

IV-2-4 Quelle masse d'ester m₂ auriez-vous obtenue si le rendement de la réaction était de 100 % ?

R : 1 mole d'acide benzoïque donnerait 1 mole d'ester, d'où :

$$m_2 = \frac{20}{50} \cdot 50 \cdot \frac{136,16}{122,13} = 11,15 \text{ g}$$

IV-2-5 Quelle masse d'ester m_3 avez-vous réellement obtenue ? Calculer le rendement ρ de la réaction.

$$R: \quad m_3 =$$

$$\rho = 100 \frac{m_3}{m_2} =$$

IV-2-6 Comparer les masses m_1 , m_2 et m_3 et faites un rapide commentaire de vos résultats (5 lignes au maximum).

R: On s'attend à : $m_2 > m_1 > m_3$
 le rendement de la réaction est inférieur à 100 %
 le rendement de l'extraction est inférieur à 100 %.

OXYDATION DU MENTHOL EN MENTHONE (PROTOCOLE)

I - DOCUMENTATION

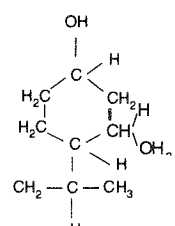
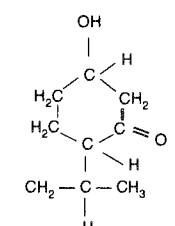
I-1 Référence : Montpellier, 1990

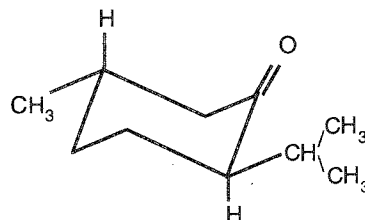
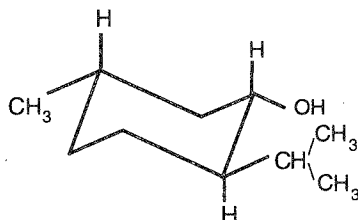
I-2 Index thématique : alcool, cétone, oxydation en chimie organique, composés alicycliques, terpènes, huiles essentielles, aromes

I-3 Utilisation : classes terminales

I-4 Prolongements : voir "Chimie des odeurs et des couleurs", édité par "Cultures et Techniques", IUFM, 23 rue du Recteur Schmitt, 44072 Nantes Cedex 03, 1993

I-5 Données

	Menthol	Menthone
Masses molaires (en g. mol ⁻¹)	156,27	154,25
Température de fusion (°C)	43	- 6,5
Température d'ébullition (°C)	215	
	209	
Couleur		
blanc		
incolore		
Formule semi-développée :		



La menthone peut irriter la peau, les yeux et les voies respiratoires.

I-6 Questions :

I-6-1 Le menthol est un alcool. Quelle est sa classe ?

R : *secondaire*

I-6-2 Que donne l'oxydation ménagée de cette classe d'alcools ?

R : *des cétones*

I-6-3 Au vu de la formule de la menthone, le résultat de l'oxydation du menthol est-il bien conforme à cette prévision ?

R : *Oui*

I-6-4 A la température ambiante, le menthol est-il solide, liquide ou gazeux ?

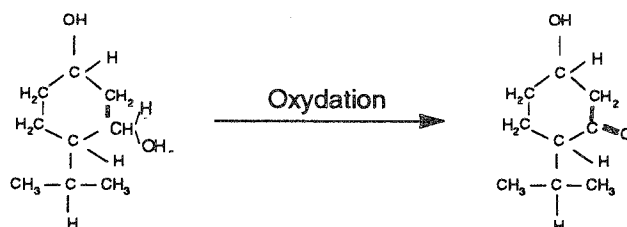
R : *solide*

II - INTÉRÊT DE LA MANIPULATION

La menthone est un des constituants des huiles essentielles de diverses espèces de menthe (menthe poivrée, pouliot d'Amérique, etc.). Son odeur et sa saveur fraîches sont analogues à celles de la menthe. On peut la préparer par oxydation du menthol, composé à odeur prononcée de menthe. Le menthol existe également dans l'huile essentielle de menthe poivrée sous forme d'ester. On l'obtient aussi par synthèse.

III - MODE OPÉRATOIRE

III-1 Réaction :

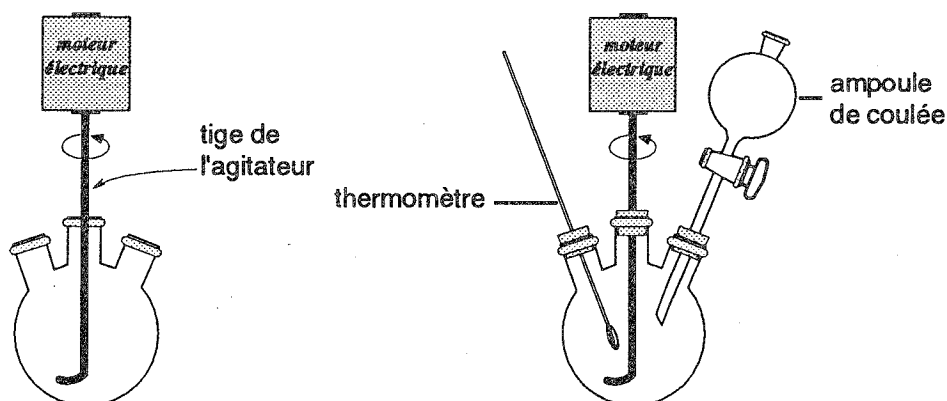


III-2 Schéma du montage :

On installe un ballon tricol avec un système d'agitation, un thermomètre et une ampoule de coulée. Le ballon devra pouvoir être chauffé.

Compléter le schéma.

R :



III-3 Préparation de la menthone

L'oxydation sera réalisée par l'ion dichromate en milieu acide. Pour la quantité de menthol à traiter, il faut dissoudre 20 g de dichromate de sodium dans 100 cm³ d'eau.

III-3-1 Quelle est la formule du dichromate de sodium ?

R : $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

On introduit cette solution dans le ballon ; on met l'agitateur en marche, puis on ajoute lentement 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré qui auront été placés dans l'ampoule de coulée.

III-3-2 Comment se présente l'acide sulfurique concentré ?

R : Liquide sirupeux.

III-3-3 Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler ce produit ?

R : C'est un produit corrosif (gants et lunettes). Pour la dilution, il faut verser l'acide dans l'eau.

III-3-4 Avec quoi mesurerez-vous les 10 cm^3 ?

R : Avec une éprouvette graduée.

On a décidé d'utiliser 0,1 mole de menthol.

III-3-5 Quelle masse de ce produit faut-il peser ?

R : 15,6 g

III-3-6 Quel traitement ferez-vous subir aux cristaux de ce produit pour obtenir une poudre fine ?

R : Broyage au mortier.

Après avoir retiré l'ampoule de coulée, on introduit le menthol dans le ballon, en 4 ou 5 fois, avec une spatule, en faisant une addition chaque fois que l'on constate que la majeure partie de la poudre a été attaquée ; l'opération dure environ 30 minutes.

III-3-7 Quelle est la couleur initiale dans le ballon ?

R : Orangé.

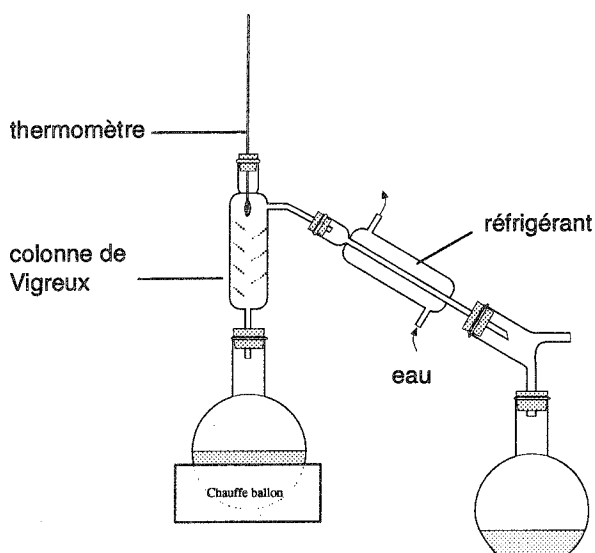
III-3-8 Quelle teinte le milieu réactionnel prend-il lorsqu'on ajoute le menthol ? Justifiez votre réponse.

R : Teinte brun verdâtre (présence de Cr^{3+}). Les ions Cr^{3+} (verts) proviennent de la réduction de l'ion dichromate orangé par le menthol qui s'oxyde en menthone.

La température s'élève et se fixe aux environs de 55°C . S'il n'en était pas ainsi, on chaufferait légèrement.

III-3-9 Si, sans chauffage, la température s'élève nettement au-dessus de 55°C , que proposez-vous de faire pour revenir vers 55°C ?

R : Refroidir en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide.



III-4 Séparation de la menthone

Cette opération est longue si on souhaite obtenir de la menthone très pure. Nous en donnerons une description simplifiée. On utilise le fait que la menthone est très soluble dans le toluène. On transvase le contenu du ballon dans une ampoule à décanter ; on y ajoute du toluène ; on agite ; on laisse reposer ; il se forme deux couches :

- une phase aqueuse,
- une phase organique : la menthone est en solution dans le toluène.

On recueille séparément les deux phases. Par la suite, pour séparer le toluène de la menthone, on fait une distillation.

Faire le schéma d'un appareil à distiller.

← R :

Le toluène "passe" à 110 °C.

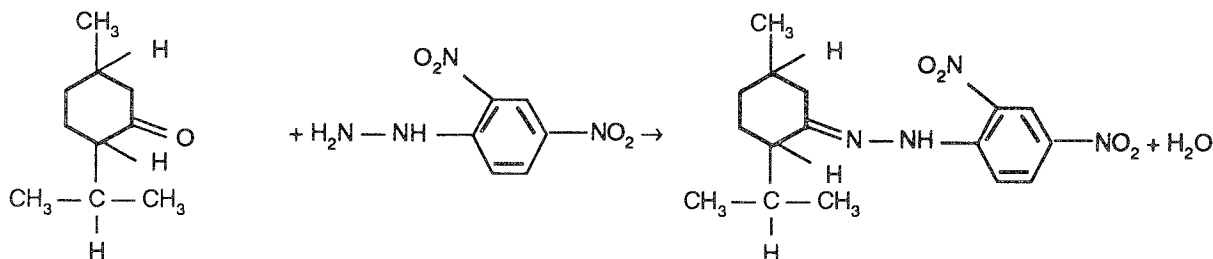
La menthone reste dans le ballon. Il faudrait la purifier. Nous supposons faite cette purification pour répondre aux dernières questions (la purification peut être réalisée par distillation fractionnée soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite, méthode préférable).

III-5 Identification de la menthone

S'assurer que l'on a bien de la menthone repose sur un faisceau de preuves. Nous en demanderons deux.

III-5-1 Citons un réactif permettant la mise en évidence du groupe fonctionnel qui figure dans la molécule de menthone.

R : La 2,4-dinitrophénylhydrazine est un réactif des cétones.



III-5-2 Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec la liqueur de Fehling ?

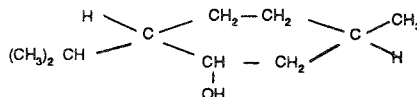
R : Non, la liqueur de Fehling est un réactif des aldéhydes et non des cétones.

III-5-3 Indiquez un critère physique qui peut contribuer, lui aussi, à l'identification du produit.

R : produit liquide à température ambiante identifié par son indice de réfraction.

III-6 Questions supplémentaires

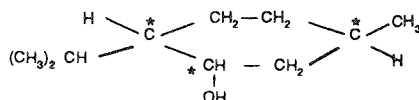
III-6-1 La formule du menthol est



Combien présente-t-il d'atomes de carbone asymétriques ?

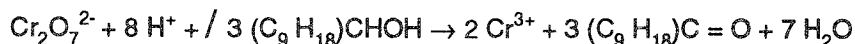
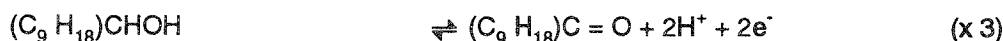
Les repérer par un astérisque.

R : La molécule comporte 3 atomes de carbone asymétriques.



Aix-Marseille, 1990

III-6-2 Écrire l'équation-bilan après avoir écrit les deux demi-équations rédox de son oxydation ménagée (réaction de l'ion dichromate sur le menthol).



Créteil, 1991

SYNTHÈSE DU 1-BROMO-2-PHÉNYLÉTHÈNE (JASMIN ARTIFICIEL) (PROTOCOLE)

I - DOCUMENTATION

I-1 Référence : Lyon, 1990

I-2 Index thématique : alcènes, réactions d'addition, dérivés halogénés, réactions d'élimination, parfums

I-3 Utilisation : classes terminales

I-4 Prolongements

Préparation du phénylacétylène (*Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 182)

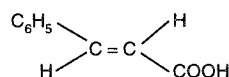
Possibilité de manipulation en remplaçant la solution de dibrome dans CCl_4 par le tribromure de pyridinium solide (*ibid.*, p. 87)

I-5 Données

Acide cinnamique

Masse molaire : $148,16 \text{ g.mol}^{-1}$

Température de fusion : $133-134^\circ\text{C}$



Dibrome :

Masse molaire : $159,83 \text{ g.mol}^{-1}$

Température de fusion : $-7,3^\circ\text{C}$

Température d'ébullition : $58,75^\circ\text{C}$ (sous pression atmosphérique)

Densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C : 1,594

Le dibrome est corrosif : il attaque le système respiratoire, les muqueuses et la peau ; il provoque des brûlures graves. Sa manipulation doit se faire sous hotte bien ventilée, avec des gants (prévoir une solution ammoniacale ou de thiosulfate de sodium pour détruire le dibrome le cas échéant).

Tétrachlorométhane :

Masse molaire : $153,82 \text{ g.mol}^{-1}$

Température de fusion : -23°C

Température d'ébullition : $76,8^\circ\text{C}$ (sous pression atmosphérique)

Il est très toxique et provoque des atteintes hépatiques et rénales.

1-Bromo-2-phényléthène (aussi nommé β -bromostyrène) :

Masse molaire : $183,05 \text{ g.mol}^{-1}$

	Isomères :	
	Z	E
Température de fusion ($^\circ\text{C}$) :	7	-7,5
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$) :	221	108
sous p (mmHg)	760	26
Densité à 20°C par rapport à l'eau à 4°C	1,422	1,427

II - INTÉRÊT DE LA MANIPULATION

Le jasmin artificiel, très odorant, est fabriqué à partir de l'acide cinnamique. Il est utilisé dans de nombreux parfums et dans les blocs désodorisants des sanitaires.

L'acide cinnamique est obtenu par synthèse à partir du benzaldéhyde et de l'anhydride éthanique.

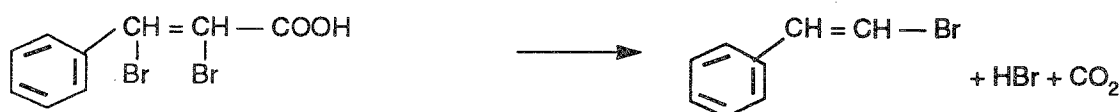
III - MODE OPÉRATOIRE

III-1 Réactions chimiques mises en jeu au cours de la synthèse

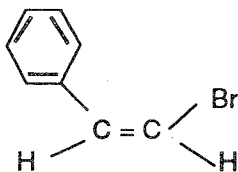
L'acide cinnamique additionne le dibrome en solution dans le tétrachlorométhane : on obtient l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque.



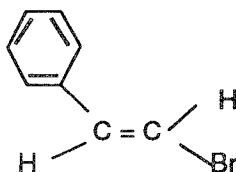
L'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque ainsi obtenu perd HBr et CO₂ par chauffage en milieu basique (carbonate de sodium) : il se forme du 1-bromo-2-phényléthène.



Ce composé peut exister sous deux formes stéréo-isomères :



Isomère *Z*



Isomère *E*

III-2 Mode opératoire de la première étape

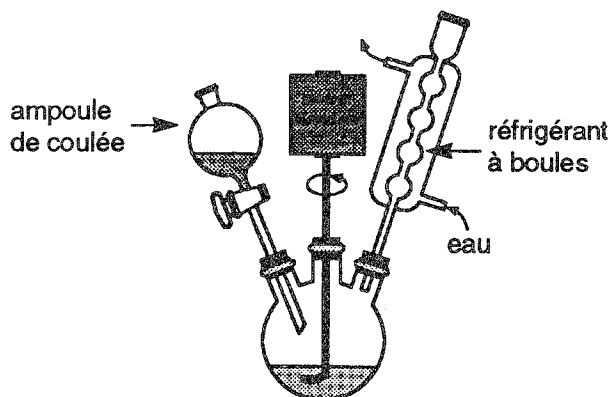
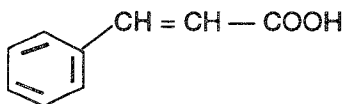
Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule de coulée, on introduit 20 g d'acide cinnamique et 150 cm³ de CCl₄ ; on porte à l'ébullition.

III-2-1 Faire un schéma du montage.

R : →

(au lieu du moteur électrique, on pourrait utiliser un barreau aimanté et un agitateur magnétique, mais dans ce cas, le barreau tournerait de plus en plus difficilement en raison de la précipitation de l'acide).

L'acide cinnamique a pour formule semi-développée :

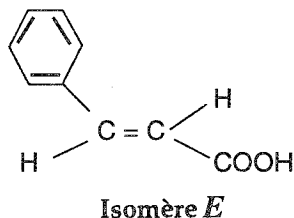
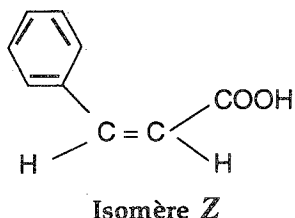


III-2-2 Quelles sont les fonctions de la chimie organique que vous reconnaissez ?

R : COOH : fonction acide carboxylique

Note : la double liaison carbone-carbone éthylénique et le noyau aromatique ne sont pas stricto sensu, des fonctions chimiques.

III-2-3 L'acide cinnamique possède deux stéréo-isomères. Représentez-les en les nommant.



Sous agitation efficace, on ajoute lentement 21 g de dibrome dilué dans 30 cm³ de tétrachlorométhane CCl₄.

III-2-4 Quel est l'état physique du dibrome ? Pourquoi utilise-t-on le tétrachlorométhane comme solvant du dibrome ?

R : Le dibrome est liquide à la température ambiante.

CCl₄ ne peut pas donner de réaction avec le dibrome (composé saturé). De plus, la solubilité du dibrome dans CCl₄ est beaucoup plus grande que dans l'eau ; la solubilité dans l'eau est insuffisante pour conduire à un résultat. On pourrait aussi utiliser l'acide éthanoïque comme solvant du dibrome.

Lorsqu'un tiers du dibrome a été ajouté, l'acide dibromocinnamique commence à précipiter. L'addition du dibrome terminée, poursuivre le chauffage et l'agitation au moins trente minutes.

III-2-5 Expliquez la réaction chimique mise en jeu entre le dibrome et l'acide cinnamique. Quelle fonction de la chimie organique permet-elle de caractériser ?

R : Dans la formule développée de l'acide cinnamique, il y a une double liaison carbone-carbone (insaturation). Cette dernière peut fixer une mole de dibrome pour donner un dérivé dibromé vicinal.

Cette réaction permet de diagnostiquer la présence d'une double liaison carbone-carbone.

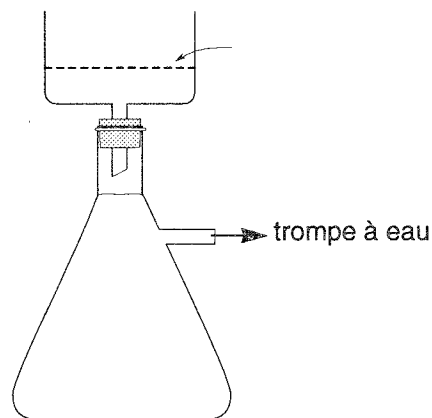
Après refroidissement, on filtre sur Büchner. Le précipité est lavé avec CCl₄ puis séché.

III-2-6 Pourquoi lave-t-on le précipité ?

R : On lave le précipité avec CCl₄ afin d'éliminer les traces de dibrome qui l'imprègnent.

III-2-7 Faire le schéma du dispositif de filtration.

R : →



III-3 Mode opératoire de la deuxième étape

Utiliser 20 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque. Dans un ballon tricol équipé d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant, on introduit 20 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque et une solution de 5 g de Na₂CO₃ dans 40 cm³ d'eau.

III-3-1 Préciser la verrerie utilisée pour la préparation de la solution.

R : Volume mesuré à l'éprouvette graduée (une grande précision n'est pas nécessaire).

On chauffe lentement le contenu du ballon jusqu'à 80 °C. A la fin du dégagement de dioxyde de carbone, on ajoute 6 g de Na₂CO₃ dans 20 cm³ d'eau. On chauffe 15 minutes à 80 °C.

III-3-2 Imaginer un dispositif expérimental permettant de mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone.

R : On fait barboter le gaz qui se dégage dans un flacon de garde contenant une solution d'eau de chaux. CO₂ donne CaCO₃ insoluble qui trouble l'eau de chaux. Le dégagement de CO₂ se poursuivant, le précipité se

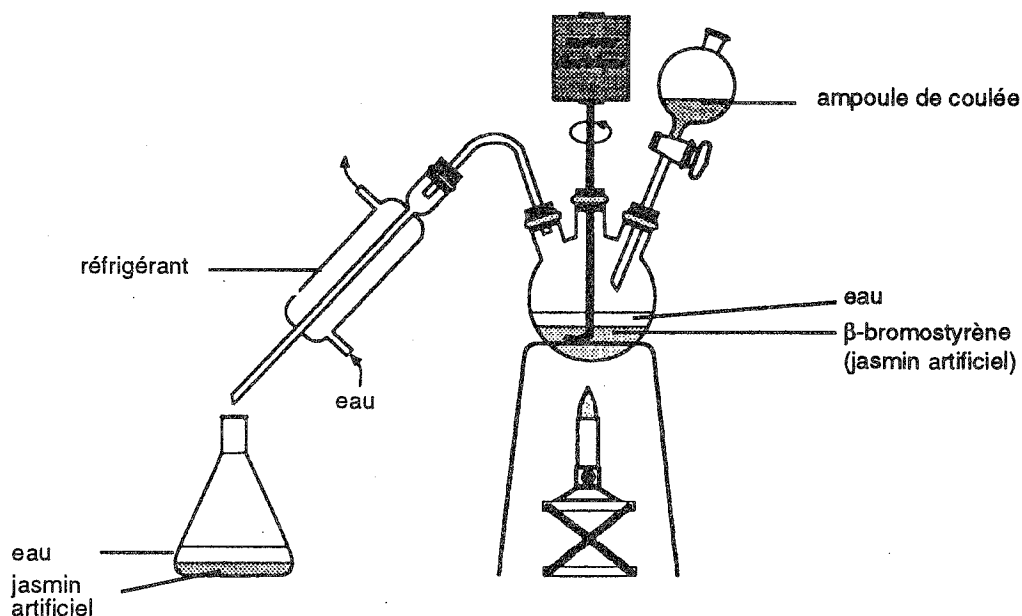
redissout : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ est plus soluble dans l'eau que CaCO_3 .

Réaliser la solution de 6 g de Na_2CO_3 dans 20 cm³ d'eau.

On opère ensuite une hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur d'eau). Cette opération permet de distiller un produit organique à haute température d'ébullition, à une température inférieure à la température d'ébullition de l'eau, soit 100 °C à la pression atmosphérique (101 325 Pa).

On ajoute environ 40 cm³ d'eau dans le ballon et on utilise le montage suivant :

On obtient une grande flaque jaune très odorante : c'est le jasmin artificiel.



III-3-3 Comparer la densité du jasmin artificiel obtenu à celle de l'eau.

R : Le jasmin artificiel est plus dense que l'eau (densité par rapport à l'eau à 20 °C : 1,42).

IV - RÉSULTATS

Acide dibromocinnamique

masse $m = 40,1$ g

rendement : 96 %

Jasmin artificiel :

masse $m = 6,5$ g

rendement : 54 %

Industrie et chimie appliquée

1989 - 1991

On trouvera ici :

- Pétrole et énergie
- Chimie organique
- Tensio-actifs
- Chimie minérale
- Electrochimie et corrosion
- Générateurs électrochimiques et électrolyse

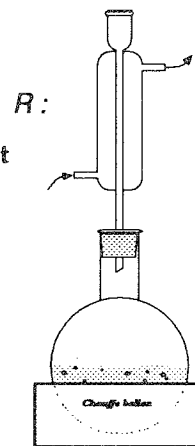
PÉTROLE – ÉNERGIE

1 – PROTOCOLE : DOSAGE DU PLOMB DANS UNE ESSENCE

1-1- Extraction du plomb

Dans un ballon on met 50 cm^3 d'essence et 50 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On adapte un réfrigérant à reflux et on fait bouillir pendant 30 minutes.

1-1-1- Dessinez le montage



1-1-2- Vous disposez de ballons de capacités suivantes : 50, 100, 250, 500 et $1\,000\text{ cm}^3$. Lequel choisissez-vous pour réaliser la manipulation ?

R : Celui de 250 cm^3 .

1-1-3- Citez les deux sources principales de danger de cette manipulation.

R : Inflammation des vapeurs d'essence et explosion.

Projections d'acide concentré chaud.

Il s'est formé des composés chlorés du plomb insolubles en milieu organique et qui passent dans la phase aqueuse. On transvase le mélange dans une ampoule à décanter.

1-1-4- Le plomb se trouve-t-il dans la couche supérieure ou dans la couche inférieure ?

R : Dans la couche inférieure.

On recueille la phase aqueuse dans un erlenmeyer.

1-1-5- Que fait-on de la phase organique devenue inutile ?

R : On la verse dans un récipient pour déchets organiques inflammables.

Ensuite on évapore la phase aqueuse presque à sec dans l'erlenmeyer. Vers la fin, on ajoute avec précaution quelques cm^3 d'acide nitrique concentré, pour éviter que les traces de produits organiques, inévitables, ne fassent un dépôt charbonneux.

1-1-6- Expliquez en deux lignes, mais de façon précise, comment vous procédez pour évaporer la solution et ajouter l'acide nitrique.

R : Sous une hotte, piéger HCl à la sortie de l'erlenmeyer lors de l'évaporation, refroidir, puis verser l'acide goutte à goutte avec une pipette ordinaire.

Lorsque les premiers cristaux apparaissent (ils sont blancs), on arrête le chauffage et on laisse refroidir. Le produit blanc cristallise en totalité.

1-2- Dosage du plomb

On dose les ions Pb^{2+} à l'aide d'une solution aqueuse d'EDTA, en présence d'orangé de xylénol comme indicateur coloré de fin de réaction. L'équation de la réaction peut s'écrire



1 mole d'EDTA fixe 1 mole de plomb ; $\text{Pb} = 207\text{ g.mol}^{-1}$

On dissout les cristaux blancs dans de l'eau et on ajuste le volume à 100 cm^3 dans une fiole jaugée. On prélève 10 cm^3 de cette solution dans un bécher.

1-2-1- Avec quel instrument effectue-t-on ce prélèvement ?

R : Avec une pipette jaugée pour avoir la précision nécessaire.

On ajoute 2 gouttes d'orangé de xylénol et quelques cm^3 d'une solution tampon $\text{pH} = 4,7$ qui stabilise le pH du milieu réactionnel dans une zone où la fixation du plomb par l'EDTA est complète. Le contenu du bécher est alors violet (couleur de l'indicateur complexé à Pb^{2+}). A l'aide d'une burette, on verse une solution d'EDTA à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, jusqu'au virage au jaune (couleur de l'indicateur non complexé). On a versé ainsi $9,7 \text{ cm}^3$ d'EDTA.

1-2-2- Quelle est la quantité de plomb contenue dans la prise d'essai de 10 cm^3 ?

R : $9,7 \times 10^{-6} \text{ mole} \rightarrow 2,00 \text{ mg}$

1-2-3- Quelle est la quantité de plomb extraite de 50 cm^3 d'essence ?

R : 20 mg .

1-2-4- Quelle quantité de plomb contenait 1 litre d'essence ?

R : $0,4 \text{ g}$.

1-3- Teneur en plomb des essences dans divers pays

La teneur maximale en plomb des essences dans la CEE est de $0,4 \text{ g/L}$. Un laboratoire a effectué dans des conditions strictement identiques les analyses d'essences de divers pays et a trouvé les volumes suivants d'EDTA. En déduire les teneurs en plomb de ces essences.

Provenance de l'essence	cm^3 d'EDTA	R : teneur en plomb (g/L)
RFA	3,6	0,15
Suède	3,6	0,15
Suisse	3,6	0,15
USA	7,0	0,29
Japon	7,5	0,31
France	9,7	0,40
Italie	9,7	0,40
Canada	18,6	0,77
Afrique du Sud	20,3	0,84

Versailles, 1990.

2 - POTS CATALYTIQUES

2-1- Quels gaz, contenus dans le mélange sortant des moteurs à explosion, cherche-t-on à éliminer grâce à l'emploi des pots catalytiques ?

R : CO , hydrocarbures, oxydes d'azote NO_x .

2-2- Quels types de réactions sont mises en jeu dans le pot catalytique ?

R : Oxydation en CO_2 et H_2O des gaz cités ci-dessus.

Réduction des oxydes d'azote en N_2 .

2-3- Sous quelle forme l'élément plomb est-il présent dans certaines essences ?

R : Plomb tétraéthyle ou tétraméthyle PbR_4 .

2-4- Pourquoi l'utilisation d'essences au plomb est-elle incompatible avec l'utilisation des pots catalytiques ?

R : Le plomb est un poison du catalyseur.

Aix-Marseille, 1989 - Amiens, 1989.

3 – COMBUSTIBLES

Par temps de brouillard, EDF brûle du fioul désulfuré dans ses centrales thermiques classiques.

3-1- Que veut-on éviter ?

R : La formation de brouillard acide ne se dispersant pas dans l'atmosphère.

3-2- L'usage d'un catalyseur pour avoir une oxydation maximale résoud-il le problème ?

R : Non, car le SO_3 formé est encore plus agressif que le SO_2 .

L'amenuisement des ressources naturelles a conduit à envisager le développement du dihydrogène comme combustible.

3-3- Dans quels dispositifs est-il déjà largement utilisé ?

R : Combustible (propergol) de fusées.

3-4- Comment peut-on le produire ?

R : Craquage ou conversion du gaz naturel.

Craquage catalytique de l'eau à haute température.

Électrolyse de l'eau.

3-5- Quels avantages présente-t-il ?

R : Combustion "propre" sans résidu polluant.

3-6- Quels inconvénients présente son usage ?

R : - Non liquéfiable économiquement il doit être comprimé (volume et poids importants des réservoirs).

- Danger d'explosion d'autant plus grands que ce gaz diffuse très facilement à travers les moindres porosités des réservoirs.

Bordeaux, 1989.

4 – ESSENCE

4-1- La qualité d'une essence est caractérisée par son indice d'octane. Classer les 3 types d'hydrocarbures suivant par ordre d'indice décroissant :

1) aromatiques

2) alcanes linéaires

3) alcanes ramifiés.

R : 1), 3), 2).

Clermont-Ferrand, 1989.

4-2- Si l'indice d'octane d'une essence est égal à 80, celle-ci produit le même phénomène de cognement, à taux de compression identique, qu'un mélange contenant :

a) 80 % d'isooctane et 20 % d'heptane

b) 20 % d'isooctane et 80 % d'heptane

c) 20 % d'isooctane et 80 % d'octane.

} isooctane = 2,2,4-triméthylpentane

R : a).

4-3- La majeure partie de l'essence provient du craquage catalytique. Quels types d'hydrocarbures sont obtenus par ce craquage, et pourquoi sont-ils utiles dans l'essence ?

R : Le craquage catalytique produit des alcanes ramifiés et un peu d'aromatiques, donc des essences à indice d'octane élevé.

4-4- Citer 3 composés oxygénés pouvant être utilisés pour augmenter l'indice d'octane.

R : Méthanol, éthanol, MTBE (méthyltertiobutyléther).

Dijon, 1989.

4-5- Indiquer le sens de variation ($\uparrow$, $\downarrow$, $\equiv$) des propriétés d'un hydrocarbure quand on lui ajoute les additifs suivants :

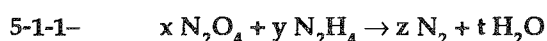
Additif	Méthanol	Éthanol	MTBE
Indice d'octane	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
Pouvoir calorifique	$\downarrow$	$\downarrow$	$\equiv$
Prix de revient du carburant (hors taxes)	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Lyon 1989.

5 - PROPERGOLS

Les propergols sont destinés à la propulsion de fusées de très grande masse. Ils sont le résultat d'un mélange en proportions très précises d'un combustible et d'un oxydant (le comburant). Le module lunaire Apollo II a été propulsé par "l'aérozine 50 : mélange 50/50 en masse d'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$) et de 1,1-diméthylhydrazine ($\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$) comme combustible d'une part, de tétraoxyde de diazote N_2O_4 ($M = 92 \text{ g.mol}^{-1}$) comme comburant liquide d'autre part.

5-1- Donner les coefficients des équations de réaction suivantes :



R : $x = 1$ $y = 2$ $z = 3$ $t = 4$



R : $a = 1$ $b = 2$ $c = 2$ $d = 3$ $e = 4$

5-2- Si 2 200 kg d'aérozine 50 sont nécessaires pour décoller de la lune, quelle masse de N_2O_4 faut-il utiliser ?

R : 4 955 kg.

Rouen, 1989.

CHIMIE ORGANIQUE

1 - CHIMIE DE L'ÉTHYLENE

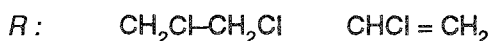
1-1- Dérivés industriels de l'éthylène

A partir de l'éthylène on fabrique de nombreux produits, dont les suivants. Donner leurs formules.

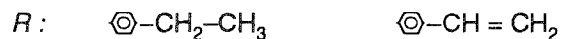
1-1-1- Oxyde d'éthylène et glycol



1-1-2- 1,2-dichloroéthane et chlorure de vinyle.



1-1-3- Éthylbenzène et styrène.



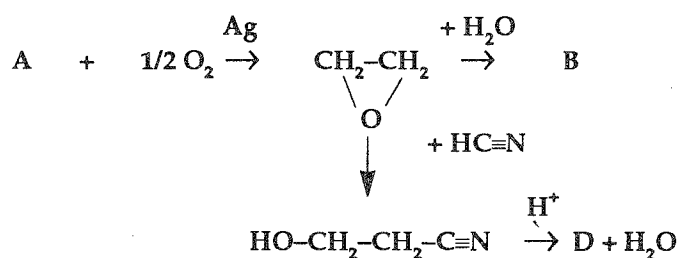
1-1-4- Acide acétique et acétate de vinyle.



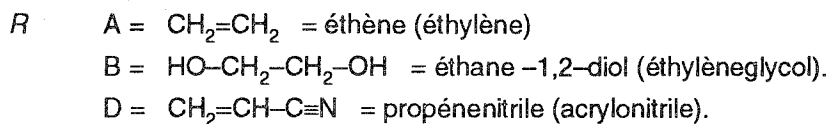
Nancy, 1990.

1-2- Oxyde d'éthylène

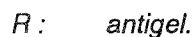
On considère l'enchaînement réactionnel suivant :



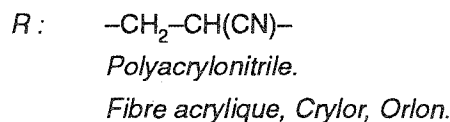
1-2-1- Donner le nom et la formule chimique des composés A, B, D.



1-2-2- B est le constituant essentiel d'un produit chimique qu'on trouve dans le commerce en tant que : détergent - antigel - médicament - engrais ?



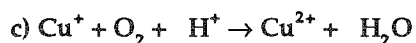
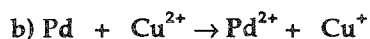
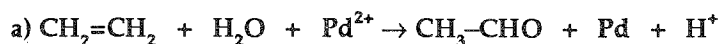
1-2-3- A partir de D on fabrique une macromolécule connue sous forme de fibre textile. Donner son motif chimique, son nom chimique et un de ses noms commerciaux.



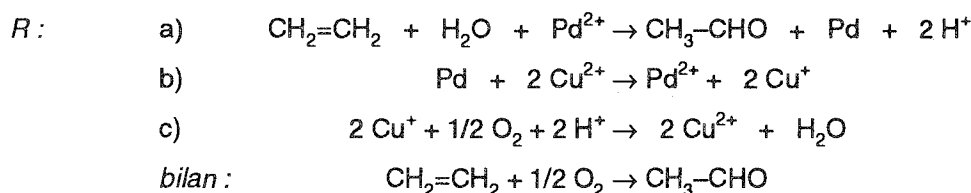
Toulouse, 1989.

1-3- Éthanal

Le procédé Wacker permet de fabriquer l'éthanal par oxydation de l'éthylène par l'oxygène en présence de PdCl_2 et de CuCl_2 . Il met en jeu les réactions suivantes (dans lesquelles les coefficients stoechiométriques ne sont pas précisés) :



Équilibrer ces 3 réactions, écrire l'équation-bilan et montrer que les ions Pd^{2+} et Cu^{2+} sont des catalyseurs de la réaction.



Les ions Cu^{2+} et Pd^{2+} sont régénérés et sont bien des catalyseurs.

Nancy, 1990.

2 – BENZENE

Le benzène est le premier terme de la série des cycles aromatiques. Il est le 3^e produit organique de gros tonnage derrière l'éthylène et le propylène. A partir du benzène on peut préparer notamment les produits suivants dont on donnera la formule et citera des applications.

2-1- Chlorobenzène et phénol

R : $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow$ synthèses organiques, phénol.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ produits pharmaceutiques, plastiques (phénoplastes).

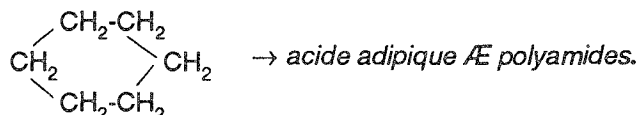
2-2- Nitrobenzène et aniline

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow$ aniline.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow$ colorants.

2-3- Cyclohexane

R :



2-4- Éthylbenzène et styrène.

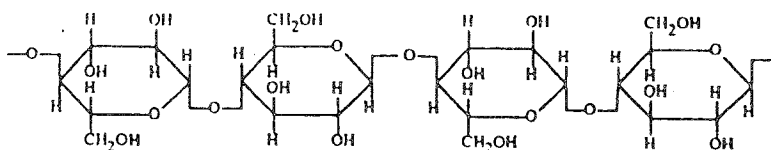
R : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$ styrène

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$ matières plastiques (polystyrène, ABS, résines de polyesters insaturés).

Nancy-Metz, 1991.

3 – BOIS ET PAPIERS

Cette feuille de papier est constituée par un enchevêtrement de fibres obtenues par déstructuration du bois. Ces fibres sont constituées de cellulose qui représente 50 % du bois. C'est un polymère de formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ($3\,500 < n < 10\,000$).



3-1-1- A quelle famille appartient le monomère qui le constitue ?

R : sucres (glucides, oses, osides).

3-1-2- Comment appelle-t-on "n" ? Donner sa définition.

R : Degré ou indice de polymérisation (moyen).

Nombre de motifs d'une molécule de polymère.

Le second constituant du bois est la lignine. C'est un polymère complexe contenant notamment des unités de type phénylpropyle et des groupes méthoxyles.

3-2- Écrire les formules des groupes phénylpropyle et méthoxyle.

R : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{CH}_3\text{O}-$

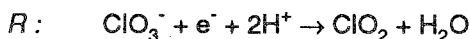
La pâte de cellulose obtenue par voie chimique est de couleur écru. Pour de nombreuses utilisations il est nécessaire de la blanchir. Les premiers agents de blanchiment étaient le dichlore et l'hypochlorite de sodium.

3-3- Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces

	Cl^-	Cl_2	ClO^-	ClO_2
R :	-1	0	+1	+4

3-4- L'utilisation du dichlore lors du blanchiment a été récemment mise en cause, car il semble que le dichlore soit responsable de la formation de composés toxiques. Les papetiers sont donc amenés à modifier leur séquence de blanchiment et utilisent d'autres agents blanchissants tels le dioxygène ou le dioxyde de chlore ClO_2 .

3-4-1- Le dioxyde de chlore est obtenu par réduction du chlorate de sodium $\text{Na}^+\text{ClO}_3^-$ en milieu acide. Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction correspondante.



3-4-2- Citer une autre utilisation courante des chlorates

R : *Dés herbant, explosif.*

3-5- Dans nos sociétés de consommation, le problème des déchets solides prend de l'importance. Le papier sous toutes ses formes (journaux, emballages, etc.) représente une part notable de ces déchets et de nouvelles réglementations visant à le réutiliser font leur apparition. Pour utiliser les fibres contenues dans ces déchets, il faut, dans un premier temps, décrocher les particules d'encre à l'aide de tensio-actifs. Les fibres désencrées peuvent ensuite être blanchies avec, par exemple, du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

3-5-1- Quel est le nom de la solution aqueuse de H_2O_2 ?

R : *Eau oxygénée.*

3-5-2- Quel est le caractère commun à tous ces agents de blanchiment de la pâte à papier ?

R : *Ce sont des oxydants.*

Concours national, 1991.

4 – FABRICATIONS DIVERSES

Voici une liste de matières premières :

- | | |
|-------------------------------|--|
| a) acide salicylique | g) anhydride acétique |
| b) corps gras (huiles, suifs) | h) soude |
| c) formol | i) soufre |
| d) butan-1-ol | j) urée |
| e) saccharose | k) huile de ricin (donnant l'acide 11-aminoundécanoïque) |
| f) latex d'hévéa. | |

Pour chacune des fabrications suivantes indiquer le ou les matières premières à utiliser.

	R		R
Savon	b, h	Ebonite	f, i
Dissolvant (éthanoate de butyle)	d, g	Aminoplastes	c, j
Polyamide	k	Caramel	e
Aspirine	a		

Toulouse, 1989.

TENSIO-ACTIFS

1 – PHÉNOMENES DE SURFACE

1-1- Quelle est la grandeur responsable du rassemblement des liquides en gouttelettes sphériques ?

R : Tension superficielle.

1-2- Comment désigne-t-on les substances susceptibles de modifier cette grandeur ?

R : Tensio-actifs.

1-3- Quelle est la caractéristique de la structure moléculaire des substances citées en 1-2 qui leur confère la propriété considérée ?

R : Une partie de la molécule est soluble dans une phase (exemple : l'eau) et l'autre partie y est insoluble (abaisseurs de tension superficielle pour formation de mousses) ou est soluble dans une autre phase (abaisseurs de tension interfaciale pour les détergents, les émulsifiants).

1-4- Est-il possible de créer une mousse stable avec un liquide pur ?

R : Non, car pour obtenir une mousse stable il faut pouvoir abaisser la tension superficielle par un agent qui se concentre en surface.

1-5- Dans quels types d'activités domestiques les substances décrites en 1-2 sont-elles utilisées principalement ?

R : Nettoyage par mise en suspension des salissures.

Émulsions alimentaires (moutarde dans la mayonnaise, la vinaigrette).

1-6- Quelle est la plus anciennement connue de ces substances ?

R : Savon.

1-7- Parmi les applications industrielles suivantes, repérer par une croix celles qui font jouer un rôle essentiel à ce type de substances :

R :

Fonderie	
Détergence	x
Élaboration du verre	
Peinture	x (facilité d'étalement et de formation de film)
Séparation des minerais	x (flottation)
Préparation d'aliments	x (émulsions)
Forages pétroliers	x (amélioration des boues)
Électrometallurgie	
Extincteurs	x (formation de gouttes fines, de brouillards)
Cosmétiques	x (laits et crèmes = émulsions)
Énergie nucléaire	
Huiles de coupe	x (émulsibilité).

Concours national, 1989 – Concours national, 1990.

2 – SAVONS ET DÉTERGENTS

2-1-1- Qu'est-ce qui distingue chimiquement une huile d'une graisse ?

R : Les chaînes aliphatiques des huiles (liquides) comportent une ou plusieurs insaturations C=C.

2-1-2- Quelle(s) fonction(s) chimique(s) renferme un corps gras ?

R : Ester

2-1-3- Qu'est-ce qu'un acide gras ?

R : C'est un acide aliphatique en $C \geq 4$

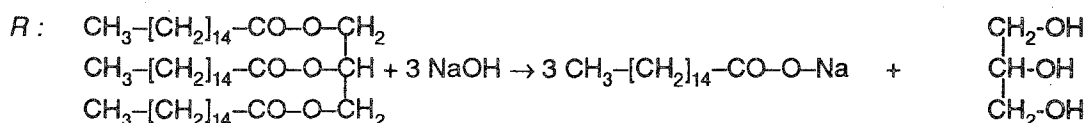
2-1-4- Qu'est-ce qu'un savon ?

R : Au sens large, c'est un sel d'acide gras.

Au sens restreint de savon pour le nettoyage, c'est un sel alcalin d'acide gras.

2-2- Le palmitate de glycéryle est extrait de l'huile de palme. C'est le triester du glycérol et de l'acide palmitique (acide saturé linéaire à 16 carbones).

2-2-1- Représenter la formule du palmitate de glycéryle et écrire la réaction de formation d'un savon à partir de ce corps gras.



2-2-2- Quel est le nom de cette réaction ?

R : Saponification.

2-2-3- Quelle masse de savon peut-on obtenir à partir de 100 kg de palmitate de glycéryle ? Quelle masse de soude faut-il utiliser pour cela ?

R : Savon : $100 \times 834/806 = 103,5 \text{ kg}$

Soude : $100 \times 120/806 = 14,9 \text{ kg}$

2-2-4- On dissout un peu de savon ainsi obtenu ; que peut-on dire du pH de la solution résultante ? Pourquoi ?

R : Le pH est > 7 (solution de base faible).

2-3- Les chaînes hydrocarbonées regroupées au sein d'une micelle sont associées par :

Interactions de van der Waals, liaisons hydrogène ou covalence ?

R : Interactions de van der Waals.

2-4- Le laurylsulfate de sodium (a) et les alkylbenzènesulfonates (b) de sodium sont des détergents synthétiques.

2-4-1- Donner la formule de ces composés.

R : a) $\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_{11}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Na}$

b) $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3-\text{Na}$ (R = groupe aliphatique)

2-4-2- Justifier leurs propriétés détergentes.

R : Les groupes lauryl et alkylbenzène sont hydrophobes, tandis que les groupes ioniques sulfate et sulfonate sont hydrophiles.

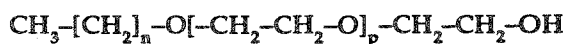
2-4-3- Quels avantages présentent-ils par rapport aux savons ?

R : Ils ne sont ni relargués par les sels alcalins ni précipités par l'ion calcium et ils peuvent donc être utilisés dans de l'eau dure ou salée.

Lille, 1989 et 1990 – Pau, 1989 – Rennes, 1990.

3 – TENSIO-ACTIFS NON IONIQUES

Les produits obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur les alcools gras ont pour formule :



La partie hydrophobe de la molécule est constituée par la chaîne linéaire d'hydrocarbure et la partie hydrophile par le reste de la molécule. La principale caractéristique de ces produits est leur HLB (balance hydrophile-lipophile) donnée pour ces produits par la formule :

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{\text{masse molaire de la partie hydrophile}}{\text{masse molaire totale}}$$

3-1- Calculer la HLB d'un alcool laurique (n=11) condensé avec 10 molécules d'oxyde d'éthylène (p=9).

R : $20 \times 457/626 = 14,6$

3-2- Comment varie la HLB quand le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène croît ?

R : Elle croît.

3-3- Proposer un autre moyen de faire varier la HLB de cette gamme de produits.

R : Changer la longueur de l'alcool gras (HLB croît quand celle-ci décroît).

3-4- Dans la molécule tensio-active non ionique, la partie hydrophile peut être un polyéther ou un polyol. Citer des composés pouvant être utilisés pour constituer cette partie hydrophile.

R : Glycérol, sucre, sorbitol, mannitol, polyéthylèneglycol.

Concours national, 1991.

4 – PHOSPHATES

4-1- Au cours d'un lavage avec de l'eau dure, le savon donne une sorte d'écume solide. A quoi est-elle due ?

- a) Précipitation du carboxylate de calcium.
- b) Précipitation du carboxylate de sodium.
- c) Précipitation de particules de salissure.

R : a).

4-2- Dans de nombreuses lessives ou poudres à vaisselle on trouve des polyphosphates, en particulier du tripolyphosphate de sodium ou TPP ($\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$).

4-2-1- Par quel mécanisme le TPP adoucit-il l'eau ?

R : Il forme des complexes assez stables et solubles avec les ions métalliques, en particulier Ca^{2+} .

4-2-2- Grâce à quelle propriété saponifie-t-il les graisses ?

R : Il est basique et apporte les ions OH^- nécessaires.

4-3- La tendance actuelle est de diminuer la quantité de phosphates dans les lessives pour en limiter les rejets dans les eaux usées.

4-3-1- Quel est l'inconvénient du rejet dans la nature d'une trop grande quantité de phosphates ?

R : Ils favorisent l'eutrophisation des eaux dormantes.

4-3-2- La teneur en phosphates des eaux dans la nature est-elle due aux seuls détergents ou aussi à d'autres causes ?

R : Les engrais apportent des quantités importantes de phosphates.

Les déjections humaines et animales également, mais dans une moindre proportion.

4-3-3- Par quel type de composés peut-on remplacer les phosphates dans de telles lessives ?

R : les zéolites, l'EDTA, le NTA sont également des complexants de Ca^{2+} . (Ces produits présentent également des inconvénients pour l'environnement et les stations d'épuration).

Rouen, 1989 – Concours national, 1991.

5- ZÉOLITES

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallisés qui prennent de plus en plus d'importance dans l'industrie. Une de leurs propriétés est de pouvoir piéger de façon sélective des molécules dans leurs pores (les molécules d'eau par exemple).

5-1- Que se passe-t-il si, au départ d'une réaction d'estérification, on ajoute un peu de poudre neutre de zéolite dans le milieu ?

- a) Le rendement de la réaction est augmenté.
- b) La réaction est accélérée.
- c) Les 2 (a et b).
- d) Aucun.

R : Le rendement est augmenté par déplacement de l'équilibre (élimination de l'eau).

Ces mêmes zéolites possèdent à l'intérieur de leur réseau cristallin des cations facilement échangeables contre d'autres cations. Dans certaines lessives on remplace les phosphates par des zéolites contenant initialement des ions Na^+ (argiles douces).

5-2- Sachant que les phosphates étaient jusqu'à présent nécessaires pour pallier les inconvénients des eaux "dures", expliquer l'action des zéolites dans les lessives.

R : Au même titre que les phosphates, les zéolites fixent les ions Ca^{2+} pour adoucir l'eau.

Clermont-Ferrand, 1991.

6 – DENTIFRICE

Sur un tube de dentifrice on peut lire :

Monofluorophosphate de sodium : 1,065 %

Fluorure de sodium : 0,12 %

Glycérophosphate de calcium : 0,13 %

Carbonate de calcium

Sorbitol

Laurylsulfate de sodium

Arôme mentholé.

6-1- Donner les formules des composés fluorés et la teneur totale en ions F^- (Masses molaires en g mol^{-1} : O = 16 F = 19 Na = 23 P = 31).

R : $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ contient $19/144 \rightarrow 13,2\%$ de F^-

NaF contient $19/42 \rightarrow 45,2\%$ de F^-

Teneur totale : 195 mg pour 100 g

6-2- Quel est le rôle du fluor ?

R : Il forme avec l'émail des dents une fluoroapatite CaPO_3F très résistante aux sécrétions acides engendrées par les bactéries buccales et lutte ainsi contre les caries.

6-3- Indiquer la formule et le rôle du laurylsulfate de sodium.

R : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{ONa}$ agent moussant aidant à détacher les impuretés.

Toulouse, 1990 – Versailles, 1990.

CHIMIE MINÉRALE

1 – SILICIUM

Le silicium est situé, dans la classification périodique des éléments, dans la même colonne que le carbone (de numéro atomique 6), dans la période suivante.

1-1- Quel est le numéro atomique du silicium ?

R : 14.

1-2- L'un des oxydes du carbone a pour formule CO_2 ; la molécule est linéaire, l'atome C étant lié à 2 atomes O. Quelle est la formule de l'oxyde de silicium répandu dans la nature ? Sous quelle forme ?

R : SiO_2 sous forme de silice (sable), solide à structure tridimensionnelle.

1-3- Dans cet oxyde existent des enchaînements $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$. Des enchaînements comparables existent dans un composé macromoléculaire obtenu par polymérisation du méthanal, le polyacétal ou polyoxyméthylène (POM) : Quel est la formule de ce dernier ?

R : $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$

1-4- Comme le carbone, le silicium est susceptible de s'enchaîner à lui-même (mais moins facilement). Aux alcanes correspondent ainsi les silanes. Quelle est leur formule générale ?

R :
$$\begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ [-\text{Si}-]_n \\ | \\ \text{A}' \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{avec A, A'} = \text{groupes hydrocarbonés} \\ \text{alkyles ou aryles} \end{array}$$

1-5- Dans les "céramiques" interviennent du nitrure et du carbure de silicium. Quelles sont les formules brutes de ces composés ?

R : Si_3N_4 SiC

1-6- Malgré une certaine analogie entre Si et C, la vie sur la Terre s'est développée à partir d'un seul de ces éléments. En citer une raison.

R : La liaison Si-H est difficile à obtenir et très facilement coupée par oxydation.

1-7- Citer 2 applications du silicium.

R : Cellules photoélectriques.

Composant semi-conducteur des "puces" d'ordinateurs.

Poitiers, 1989.

2 – CÉRAMIQUES

2-1- Quelles sont les caractéristiques générales ci-après qui définissent le mieux les matériaux céramiques :

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| a) Composé organique | b) Alliage métallurgique |
| c) Polymère minéral | d) Polymère organique |
| e) Structure polycristalline. | |

R : c) + e).

2-2- Donner les formules des composés suivants qui peuvent être utilisés dans la fabrication des céramiques.

	<i>R :</i>
Silice	SiO ₂
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃
Oxyde de bore	B ₂ O ₃
Oxyde de zirconium	ZrO ₂
Zircone	ZrO ₂

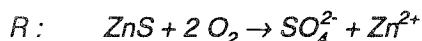
2-3- Indiquer les couleurs généralement données aux céramiques par divers oxydes métalliques (Remarque : ces couleurs ne sont pas nécessairement celles des oxydes purs et elles peuvent changer selon la composition et la température de cuisson de la céramique).

<i>R :</i>	blanc	bleu	brun	vert	violet
Oxyde de chrome III Cr ₂ O ₃				X	
Oxyde de cobalt CoO		X			
Oxyde de cuivre CuO		X		X	
Oxyde de fer III Fe ₂ O ₃			X		
Oxyde de manganèse II MnO					X
Oxyde de titane TiO ₂	X				

Nice-Toulon, 1991.

3 - MÉTALLURGIE DU ZINC

3-1- Les eaux de pluie, riches en dioxygène, ruissellent sur les roches, se chargent en sels minéraux et deviennent acides. Établir l'équation-bilan de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la blende ZnS en ions sulfate et zinc (II).

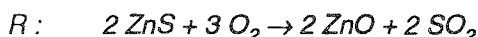


3-2- De ce minerai on peut extraire le zinc. Après avoir été débarrassée de sa gangue, la blende est grillée. Au cours de cette opération, il est obtenu de l'oxyde de zinc et du dioxyde de soufre.

3-2-1- En quoi consiste cette opération ? a) réduction ? b) oxydation ? c) évaporation ? d) autre ?

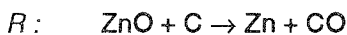
R : b) oxydation du soufre.

3-2-2- Écrire l'équation-bilan de la réaction.



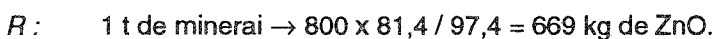
3-3- L'oxyde de zinc broyé puis mélangé à du charbon en poudre est ensuite introduit dans un four où règne une température de 1200 °C, sous pression atmosphérique. Dans ces conditions on obtient du zinc et du monoxyde de carbone.

3-3-1- Écrire l'équation-bilan de la réaction.



3-3-2- Quel est le volume (mesuré dans les conditions normales) de monoxyde de carbone obtenu après traitement d'une tonne de minerai à 80 % de blende ?

(O = 16 Zn = 65,4 S = 32 C=12).



3-3-3- Le zinc ayant une température d'ébullition de 907 °C sous 101,3 kPa, dans quel état physique est-il obtenu ?

R : A l'état gazeux.

3-4- A quoi peut servir le monoxyde de carbone obtenu ?

R : Source d'énergie (gaz "pauvre").

3-5 - Peut-on le rejeter dans l'atmosphère ? Pourquoi ?

R : Non car il est très toxique et inflammable.

Toulouse, 1989.

4 – GAZ DE SYNTHÈSES ET CATALYSEURS

4-1- Ammoniac

L'industrie chimique utilise de grandes quantités d'ammoniac, en particulier pour la fabrication des engrais.

4-1-1- Écrire la réaction de synthèse industrielle de l'ammoniac.

R : $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

4-1-2- Cette synthèse utilise un catalyseur à base de fer réduit. Quel rôle ce catalyseur a-t-il ?

R :

- Sur la vitesse de réaction : *accélération.*
- Sur le mécanisme de réaction : *modification des étapes intermédiaires*
- Sur le rendement : *néant*

4-1-3- Est-ce une catalyse homogène ou hétérogène ?

R : *Hétérogène.*

4-2- Gaz de synthèse

Les catalyseurs ont un rôle sélectif : ils permettent d'orienter l'évolution d'un mélange vers la production la plus intéressante.

4-2-1- Les mélanges de monoxyde de carbone et de dihydrogène peuvent être obtenus par action de la vapeur d'eau sur le charbon porté à température convenable. Écrire l'équation de la réaction.

R : $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$

4-2-2- Ces mélanges peuvent conduire à des produits variés. Indiquez les équations-bilans des réactions en présence des catalyseurs et dans les conditions indiquées.

4-2-2-1- Nickel à 300 °C sous 1 bar.

R : $CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

4-2-2-2- Oxyde de zinc à 350 °C sous 250 bars.

R : $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$

4-2-2-3- Cobalt à 200°C sous 1 bar

R. : $CO + 2 H_2 \rightarrow$ paraffines diverses.

Rouen, 1991.

ÉLECTROCHIMIE ET CORROSION

1 – OXYDO-RÉDUCTION EN SOLUTION

1-1– On mélange des solutions de :

- a) sulfate de fer (II) et de nitrate de cérium (III).
- b) chlorure de fer (III) et nitrate de cérium (IV).
- c) sulfate de fer (II) et nitrate de cérium (IV).
- d) chlorure de fer (III) et nitrate de cérium (IV).

On donne $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ V}$ $E^\circ \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = +1,61 \text{ V}$

Dans quel(s) cas observe-t-on une réaction ? La ou lesquelles ?

R : c) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

Créteil, 1989.

1-2– On donne les potentiels normaux d'oxydo-réduction suivants :

$E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96 \text{ V}$ $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$
 $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ V}$.

1-2-1– Indiquer, sans écrire de réaction, quelle peut être l'action de l'acide nitrique :

- a) sur les ions Fe^{2+}
- b) sur le métal fer.

R : a) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
 b) le fer est oxydé en Fe^{3+} directement.

1-2-2– En déduire quels sont les ions formés lors de l'attaque du fer par l'acide nitrique.

- a) si l'acide est en excès. b) si le fer est en excès.

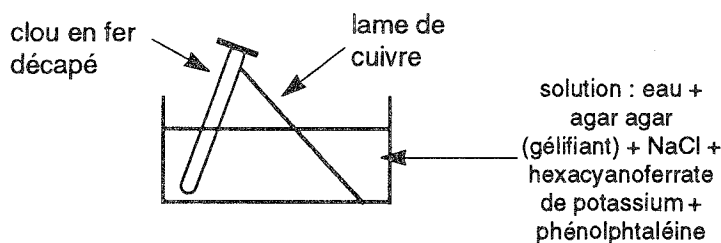
R : Dans les 2 cas il se forme Fe^{3+}
 Dans le cas b) Fe^{3+} formé attaque ensuite lentement le fer en excès en redonnant Fe^{2+} .

Grenoble, 1989.

1-3– On donne les potentiels d'oxydo-réduction suivants :

$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$
 $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,75 \text{ V}$ $E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,6 \text{ V}$ à pH 7

1-3-1– On réalise l'expérience suivante :



Après quelque temps, au niveau du fer on note une coloration bleue, alors qu'au niveau du cuivre on a une coloration rose (on rappelle que l'hexacyanoferrate (III) de fer (II) est appelé bleu de Turnbull). Expliquer.

R : Dans le couple Fe/Cu , c'est le fer qui s'oxyde ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$), d'où apparition de bleu de Turnbull à son contact.

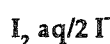
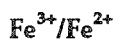
Au niveau du cuivre $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$, la solution devient alcaline et fait virer la phénolphtaléine.

1-3-2- Que se passe-t-il si on remplace la plaque de cuivre par une plaque de zinc ?

R : La polarité est inversée, la coloration rose apparaît au contact du fer.

Reims, 1989.

1-4- Pour étudier comparativement les 3 couples rédox suivants,



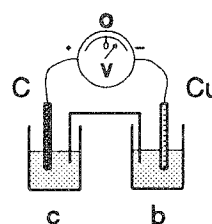
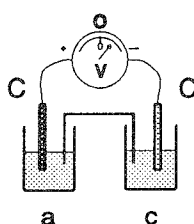
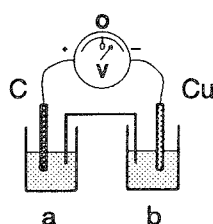
on réalise 3 types de demi-piles, chacune dans un bécher :

a) mélange de solutions de chlorures ferreux Fe (II) et ferrique Fe (III) avec une électrode de carbone.

b) solution de sulfate cuivrique Cu (II) avec électrode de cuivre.

c) iode dans une solution d'iodure de potassium avec électrode de carbone.

On les associe 2 à 2 pour constituer les 3 piles suivantes :



Le voltmètre indique, entre l'électrode de gauche et celle de droite, une ddp positive dans les 3 cas.

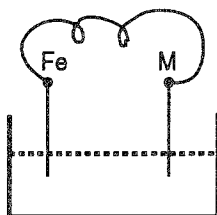
Classer les 3 couples rédox par ordre de pouvoir réducteur décroissant du réducteur.

R : Cu plus réducteur que I lui-même plus réducteur que Fe^{2+}

Toulouse, 1989.

2 – COUPLES DE MÉTAUX

2-1- Une tige de fer et une tige d'un autre métal M sont reliées par un conducteur et plongées dans de l'eau salée à 5 % à l'abri de l'air.



On rappelle les potentiels standard d'oxydo-réduction en volts :

Al : -1,66

Au : +1,5

Cr : -0,74

Cu : +0,34

Fe : -0,44

Ni : -0,23

Zn : -0,76

Quels métaux associés au fer protègent celui-ci contre la corrosion ?

R : Al, Cr, Zn.

2-2- Écrire les réactions qui se produisent au contact des tiges dans le cas où le métal est du cuivre.

R : - sur le fer : $Fe + 2 OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2 e^-$

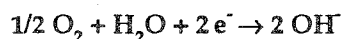
- sur le cuivre : $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$

Aix-Marseille, 1989

3- PROTECTION CATHODIQUE

Au niveau de la coque d'un bateau en fer et au contact de l'eau de mer, il se produit une réaction

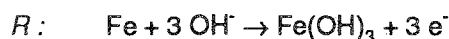
complexe qui, à brève échéance, peut conduire à la destruction de la coque métallique et donc au naufrage de l'unité. L'un des processus peut être représenté par la demi-équation suivante :



3-1- Quel est le nom d'une telle réaction ?

R : Demi-équation redox.

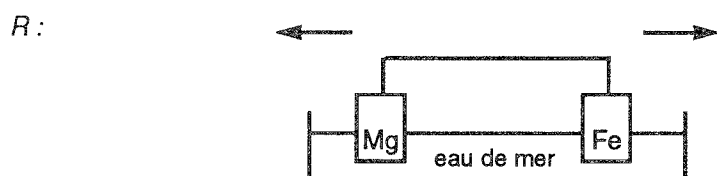
3-2- Quel processus complémentaire conduit à la destruction de l'unité ?



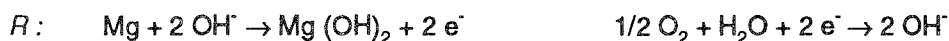
(et non $Fe(OH)_2$ car celui-ci s'oxyde plus vite que le fer).

Pour protéger la coque du bateau, on soude sur celle-ci des pains de magnésium. On peut schématiser la pile alors constituée en considérant que l'eau de mer est l'électrolyte et la coque le circuit extérieur. Préciser :

3-3- Sens du courant Sens des électrons.



3-4- Réactions mises en jeu.



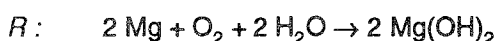
3-5- Types de réactions.

R : Oxydation (de Mg). Réduction (de O_2 sur Fe).

3-6- Nom de l'électrode et polarité de la pile.

R : Anode - (Mg) Cathode + (Fe)

3-7- Réaction bilan.



3-8- Lors d'une campagne de navigation, une masse de 360 kg de magnésium a disparu.

3-8-1- Quelle masse de fer serait passée à l'état de fer (II) en l'absence de pains de magnésium (en supposant les vitesses de corrosion identiques dans les 2 cas) ?

$$R : 360 \times 56/24 = 840 \text{ kg}$$

3-8-2- Quelle quantité d'électricité aurait circulé dans la coque ?

2,8.10⁶ C 5,6.10⁶ C 2,8.10⁷ C 5,6.10⁸ C 2,8.10⁹ C

$$R : 2,8.10^9 \text{ C}$$

3-9- Pourrait-on protéger la coque par des pains de cuivre ou de zinc ?

R : Théoriquement le zinc conviendrait, mais en pratique il est inefficace (ddp trop faible, couche d'oxyde protectrice).

Le cuivre favoriserait au contraire l'attaque du fer.

$$(On \text{ donne } E^\circ Mg^{2+}/Mg = -2,37 \text{ V}$$

$$E^\circ Fe^{2+}/Fe = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ O_2/H_2O = +1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ Fe^{3+}/Fe^{2+} = +0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ Zn^{2+}/Zn = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ Cu^{2+}/Cu = +0,34 \text{ V}$$

Masses atomiques molaires :

$$\text{Fe} : 56 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{Mg} : 24 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Bordeaux, 1989 - Lille, 1989 - Orléans-Tours, 1989 - Versailles, 1989.

4 – PROTECTION DU FER PAR REVETEMENT

4-1- Quels sont les facteurs responsables de la formation de la rouille ?

R : Oxygène, humidité, dioxyde de carbone, acidité atmosphérique.

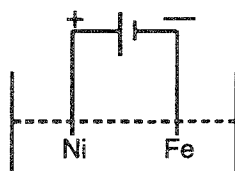
4-2- Nickelage.

Pour nickeler une pièce, on réalise une électrolyse dite "à anode soluble" :

- l'anode est une plaque de nickel pur,
- l'électrolyte est une solution de chlorure de nickel,
- la cathode est la pièce à nickeler.

4-2-1- Faire un schéma de montage.

R :



4-2-2- Si globalement tout est parfait, écrire les équations rédox aux 2 électrodes et le bilan global.

- R :
- A l'anode : $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 - A la cathode : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$
 - Bilan : il s'agit d'un simple transport.

4-3- On donne les potentiels rédox normaux :

$$E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,23 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V} \quad E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14 \text{ V}$$

Considérons 3 pièces en acier, une galvanisée, une nickelée, une étamée. Au cours d'un usinage, une partie des revêtements a été détruite. En utilisant la théorie des piles, les pièces étant à l'air humide, expliquer quelle sera la pièce la mieux protégée.

- R :
- Le potentiel rédox du fer étant inférieur à ceux du nickel et de l'étain, les pièces nickelées et étamées seront attaquées par formation de piles.
 - La pièce galvanisée sera au contraire protégée.

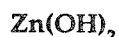
Caen, 1989 - Créteil, 1989 - Toulouse, 1989.

4-4- Zingage et galvanisation.

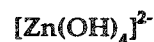
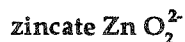
4-4-1- Comment procède-t-on pour galvaniser une pièce en acier ?

R : On la plonge dans un bain de zinc fondu. (Contrairement à ce que laisse penser son nom, il ne s'agit pas d'un procédé électrolytique).

4-4-2- Quels sont les nombres d'oxydation de l'élément zinc dans :



chlorure de zinc



R : 2 dans tous les cas.

4-4-3- Le zinc métal résiste bien à la corrosion car il se recouvre d'une couche protectrice de carbonate. Quelle est la formule de ce dernier ?

R : Zn CO_3

4-4-4- L'usine Zindel réalise le zingage de pièces d'acier. La couche protectrice de zinc doit avoir pour épaisseur 10 μm . Si, par une vue simplifiée, on suppose que les atomes déposés sont jointifs, quel est le nombre de couches atomiques déposées ? (Rayon atomique de Zn : 0,138 nm).

R : $10^6 / (0,138 \times 2 \times 10^{-9}) = 3\,625$.

4-4-5- Une des premières opérations du zingage est la dépassivation de la pièce d'acier en milieu acide chlorhydrique (0,6 mol.L⁻¹). Écrire l'équation de la réaction ayant lieu. Quel danger présenterait-elle si on n'assurait pas une aspiration au-dessus de la pièce ?

R : $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ (après destruction de la couche superficielle d'oxydes).

Explosion du mélange air/hydrogène.

4-4-6- Le dépôt de zinc se fait par électrolyse. Par quoi sont constitués :

a) l'anode

b) la cathode

c) l'électrolyte

R : a) Zn

b) pièce d'acier

c) solution de ZnCl_2

Besançon, 1991.

GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES ET ÉLECTROLYSE

1 - ACCUMULATEURS AU PLOMB

Parmi les accumulateurs, on utilise dans les voitures ceux dits "au plomb" dont le schéma d'un élément est le suivant :

Grille de Pb, Pb, PbSO_4 / H_2SO_4 aq / PbSO_4 , PbO_2 , grille de Pb.

Les potentiels des couples mis en jeu sont :



1-1- Quels sont les pôles de la "pile" ?

R : PbO_2 : pôle + Pb : pôle -

1-2- Calculer sa fem.

R : $1,69 - (-0,35) = 2,04 \text{ V}$

1-3- Combien d'éléments faut-il associer pour obtenir une batterie de 12 V ? Comment ?

R : Il faut 6 éléments en série.

1-4- Quelle réaction a lieu quand l'accumulateur débite ?

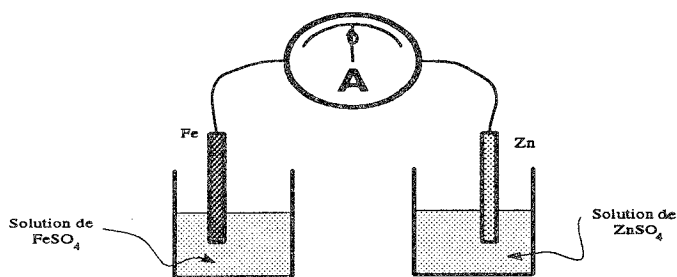
R : $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Bordeaux, 1989 - Grenoble, 1989.

2 – PILE FER - ZINC

2-1- Que faut-il ajouter au schéma ci-contre pour qu'il soit compatible avec l'idée que vous vous faites d'une pile ?

R : Il manque un pont d'électrolyte entre les 2 récipients.



2-2- On donne $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$
 $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$

Quelle est la fem de la pile ainsi constituée ?

R : $|(-0,76) - (-0,44)| = 0,32 \text{ V}$

2-3- Quand la pile débite, l'élément fer subit-il une oxydation ou une réduction ?

R : Une réduction.

2-4- Dans quel sens le courant circule-t-il dans le circuit extérieur et quel est le pôle positif ?

R : Du fer (positif) vers le zinc.

2-5- Écrire les demi-équations électroniques qui interviennent au niveau de chaque électrode et en déduire l'équation-bilan de la réaction qui se produit quand la pile débite.

R : - A l'anode $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 - A la cathode $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$
 - Globalement $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$

2-6- La concentration de la solution de sulfate de zinc augmente-t-elle ou diminue-t-elle ?

R : Elle augmente.

Créteil, 1989 - Lille, 1989.

3 – PILE LITHIUM/IODE

Pour alimenter les stimulateurs cardiaques, on utilise des piles au lithium. Voici les caractéristiques de l'une d'entre elles.

Couples :	Anode	Li^+/Li	$E^\circ = -3,02 \text{ V}$	$\text{Li} = 7 \text{ g.mol}^{-1}$
	Cathode	I_2/I^-	$E^\circ = +0,53 \text{ V}$	$\text{I} = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

Électrolyte : anhydre.

Capacité chimique théorique : 2,4 Ah

Capacité utile : 1,8 Ah.

Fem pratique : 2,8 V

Intensité du courant débité : $I = 100 \mu\text{A}$

Masse : 23 g.

3-1- Écrire les équations des réactions qui ont lieu à chaque électrode quand la pile débite et indiquer les polarités.

R : $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ pôle -
 $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ pôle +

3-2- Pourquoi l'électrolyte doit-il être anhydre ?

R : Parce que le lithium réagirait violemment avec l'eau.

3-3- Quelle est l'autonomie d'une telle pile ?

R : $1,8 / (100 \times 10^{-6}) = 18\,000 \text{ heures} = 750 \text{ jours} = 2 \text{ ans.}$

3-4- Quelles masses de lithium et d'iode doit renfermer la pile pour obtenir une telle autonomie ?

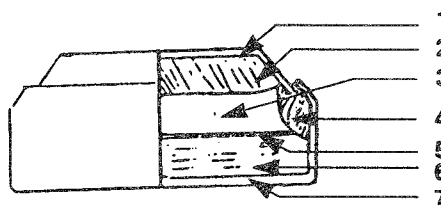
R : $MLi = (1/96500) \times (7/1) \times 100 \times 10^{-6} \times 18\,000 \times 3\,600 = 0,47 \text{ g}$
 $MI_2 = 8,53 \text{ g}$

Nice-Toulon, 1990.

4 – PILE À L'OXYDE D'ARGENT (PILE BOUTON)

Une pile bouton comporte les couches successives suivantes :

- 1) Couvercle en acier au cuivre formant borne (-)
- 2) Poudre de zinc (dans un polymère)
- 3) KOH concentré saturé en $Zn(OH)_4^{2-}$ formant électrolyte
- 4-5) Membrane en polymère perméable aux OH^- et joint isolant
- 6) Mélange Ag_2O + graphite
- 7) Fond en acier au nickel formant borne (+).



4-1- Écrire les équations des réactions qui ont lieu aux pôles (+) et (-) et le bilan, lorsque la pile débite.

R : $Ag_2O + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 Ag + 2 OH^-$
 $Zn + 4 OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2 e^-$
 Bilan $Ag_2O + H_2O + Zn + 2 OH^- \rightarrow 2 Ag + Zn(OH)_4^{2-}$

4-2- On étudie la décharge de cette pile à courant constant. La pile débite $100 \mu A$ pendant 31 jours. Quelle quantité d'électricité q (en coulombs) a été fournie par la pile pendant cette décharge ?

R : $100 \times 10^{-6} \times 31 \times 24 \times 3\,600 = 268 \text{ C}$

4-3- Quelle masse d'oxyde d'argent a été consommée pendant cette décharge ? ($Ag_2O = 232 \text{ g.mol}^{-1}$).

R : $M = (1/96\,500) \times (232/2) \times 268 = 0,32 \text{ g}$

Reims, 1991.

5 – ÉLECTROLYSE DU CHLORURE DE SODIUM

L'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium est utilisée industriellement.

5-1- L'anode est-elle l'électrode où se passe l'oxydation ou la réduction ?

R : L'oxydation (départ des électrons).

5-2- Dans ce procédé, la cathode et l'anode sont respectivement

Fe, Ti Fe, Pt Pt, Hg Hg, Pt Hg, Ti

R : Fe, Ti (procédé à membrane) ou Hg, Ti (procédé au mercure).

5-3- Quels sont les produits fabriqués ?

R : Chlore, soude (eau de Javel et éventuellement chlorate de sodium si on laisse ces 2 produits réagir).

5-4- Écrire les équations des réactions sur chaque électrode.

R : - Anode : $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$
 - Cathode : $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^- + H_2$

5-5- Si le rendement de l'électrolyse était de 100 %, en combien de temps obtiendrait-on 1 kg de chlore dans les conditions suivantes :

Intensité du courant : 100 000 A

Ddp entre anode et cathode : 3,6 V

R : - La ddp n'influe pas sur le rendement horaire.
- $M = A.l.t/n.f \rightarrow t = 27 \text{ s}$

5-6- Quel constituant mis en jeu présente le plus grand danger pour l'environnement ?

R : Le mercure.

Pau, 1989 - Reims, 1989 - Besançon, 1990.

6 - MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

Le minerai d'aluminium est la bauxite renfermant de l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et des impuretés (oxydes de fer, silice). Pour produire le métal, on électrolyse l'alumine Al_2O_3 fondue extraite de la bauxite.

6-1- L'aluminium est très répandu dans la nature. Quel est son rang et derrière quels autres éléments ?

R : Oxygène : 49 % Silicium : 26 % Aluminium : 8 %

6-2- En admettant que la bauxite contienne 75 % d'alumine transformée en aluminium au cours de l'électrolyse, quelle est la masse minimale de ce minerai nécessaire à la fabrication d'une tonne de métal ($\text{Al} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$).

R : $(54 + 48) / (0,75 \times 54) = 2,52 \text{ t}$

6-3- Lors de l'électrolyse, tout se passe comme si l'oxyde Al_2O_3 était dissocié en cations Al^{3+} à la cathode et en anions O^{2-} oxydés à l'anode. Écrire ces réactions et la réaction-bilan.

R : $2 \text{ Al}^{3+} + 6 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Al}$
 $3 \text{ O}^{2-} \rightarrow 3/2 \text{ O}_2 + 6 \text{ e}^-$
 $2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ O}^{2-} \rightarrow 2 \text{ Al} + 3/2 \text{ O}_2$

6-4- Quelle est la durée de l'opération si l'intensité du courant est de 250 000 ampères ?

R : $10^6 = (1/96 500) \times (27/3) \times 250 000 \times t$
 $\rightarrow t = 11 \text{ h } 55 \text{ min} \approx 12 \text{ h}$

Rouen, 1990.

Polymères

On trouvera ici :

- I - Questions générales
- II - Polymères acryliques
- III - Polyamides et protéines
- IV - Polycarbonate
- V - Polyesters
- VI Polymères styréniques
- VII - Polymères vinyliques
- VIII - Polymères divers
- IX - Feu

Note au lecteur

Dans cette partie consacrée aux plastiques, le symbole A représente un groupe hydrocarboné aliphatique ou aromatique divalent.

I - QUESTIONS GÉNÉRALES

I - DÉFINITIONS

1-1 Qu'appelle-t-on polymère ?

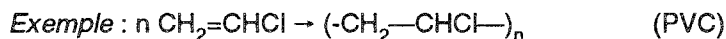
R : Molécule de masse moléculaire élevée, composée de motifs répétés

(Aix-Marseille 1989)

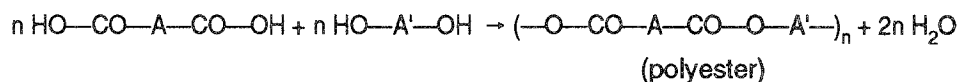
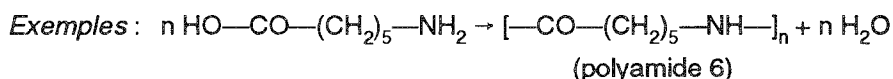
1-2 Qu'appelle-t-on polymérisation, polycondensation, polyaddition ? Donner des exemples.

R : Pour la science et l'industrie des polymères,

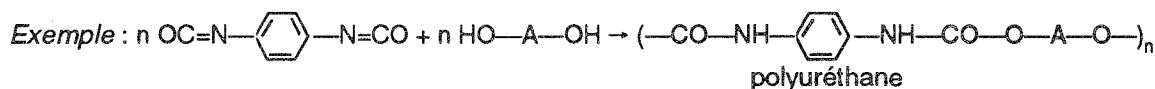
- la polymérisation est la réaction, généralement très rapide, de formation de macromolécules, à partir de monomères présentant une double liaison C=C qui s'ouvre.



- la polycondensation met en présence des composés présentant plusieurs fonctions chimiques qui réagissent pour donner des macromolécules avec perte de petites molécules (eau, ammoniac, etc.). Cette réaction est beaucoup plus lente que la polymérisation.



- la polyaddition est analogue à la polycondensation, mais sans perte de petites molécules



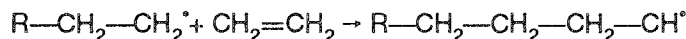
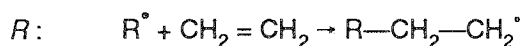
(Remarque : dans l'enseignement secondaire, on ne fait pas toujours la différence entre polymérisation et polyaddition)

(Bordeaux 1989 - Lyon 1989)

II - CATALYSE

De l'éthylène est chauffé en présence d'un peroxyde qui génère des radicaux.

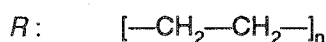
2-1 Ecrire les équations de propagation



2-2 Quel est le type de polymérisation ainsi amorcé ?

R : Polymérisation radicalaire

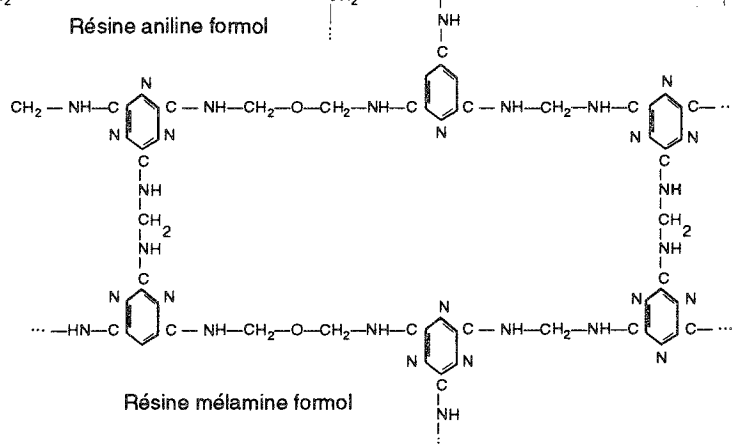
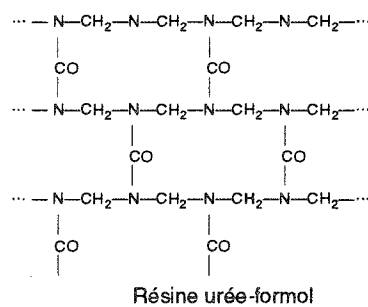
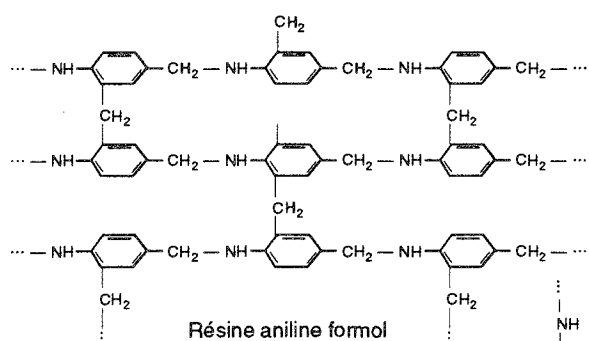
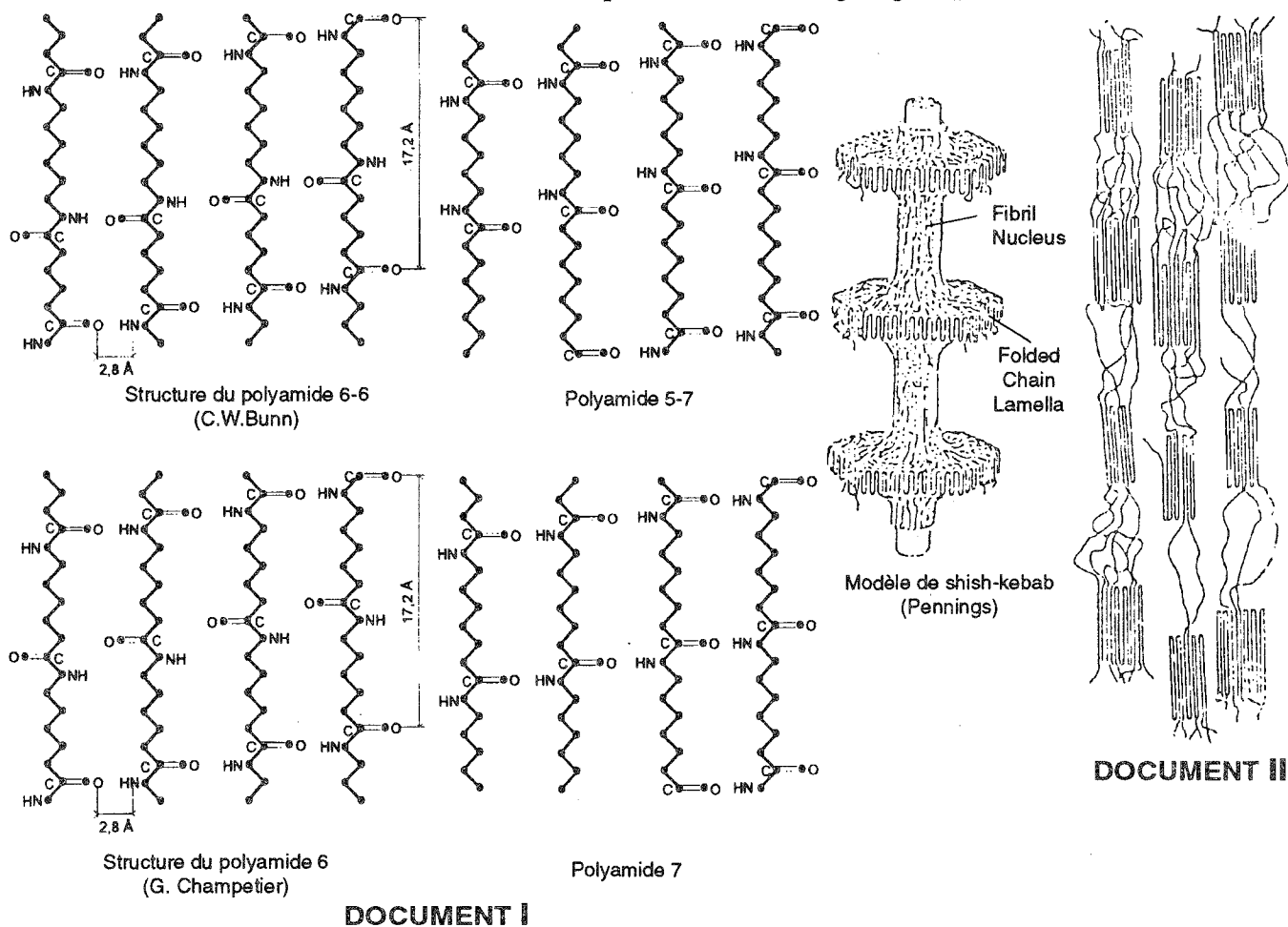
2-3 Donner la formule du polymère obtenu



Réf. : Strasbourg 1989

III - LIAISONS MOLÉCULAIRES

3-1 En analysant les documents I, II, III qu'on pourra annoter, expliquer pourquoi un polymère, à la différence des petites molécules organiques, possède de la cohésion.



DOCUMENT III

R : • Dans les thermodurcissables, il existe un réseau de liaisons chimiques qui s'étend tridimensionnellement à une grande masse de matière.

• Dans les thermoplastiques, les enchaînements chimiques sont sensiblement linéaires, mais il existe des liaisons intermoléculaires plus ou moins fortes (hydrogène, van der Waals) toujours très nombreuses.

3-2 Indiquer quelles sont les différences entre structures cristallines, amorphes et semi-cristallines.

R : • Dans les polymères cristallins, les macromolécules, parallèles, établissent de nombreuses liaisons entre elles en formant des cristallites (document I)

• Dans les polymères amorphes, les molécules sont repliées aléatoirement, il n'y a pas d'organisation structurale.

• Dans les polymères semi-cristallins, on observe une alternance de cristallites et de zones amorphes (document II)

3-3 Entre le polyamide 6-6 et le polyamide 5-7, quel est celui qui cristallise le plus facilement ? Pourquoi ?

R : Le document I montre que les liaisons hydrogène s'établissent plus aisément dans le 5-7 que dans le 6-6 où les distances intramoléculaires CO...CO et NH...HN ne sont pas égales.

3-4 Quelle est la différence entre un thermoplastique et un thermodurcissable ? Que se passe-t-il à l'échelle moléculaire lorsqu'un polymère fond ou se dissout (rôle du solvant ou de la chaleur) ?

R : Quand un thermoplastique fond ou se dissout, le solvant ou la chaleur rompent les liaisons intermoléculaires, les molécules peuvent glisser les unes sur les autres.

Ceci n'est pas possible dans le cas des réseaux tridimensionnels covalents des thermodurcissables. Un chauffage trop important ne peut entraîner que la rupture des liaisons covalentes et la destruction irréversible du polymère.

(Lyon 1989)

3-5 Quelle analogie existe-t-il entre la vulcanisation du caoutchouc et une permanente effectuée chez le coiffeur ?

R : Dans les deux cas, on crée des liaisons entre chaînes (réversibles pour les cheveux, mais irréversibles pour le caoutchouc).

(Lille 1990)

IV - DEGRÉ DE POLYMÉRISATION

4-1 Qu'appelle-t-on masse molaire moyenne en nombre et degré de polymérisation moyen en nombre ?

R : $\overline{M}_n$ = masse totale de polymère / nombre total de moles de l'échantillon

$\overline{DP}_n$ = $\overline{M}_n$ / masse molaire du motif

4-2 Soit un polymère de masse molaire moyenne en nombre égal à 25 000 g/mol. Calculer son $\overline{DP}_n$, s'il s'agit :

- d'un polytétrafluoroéthylène,

- d'un polychlorure de vinyle

- d'un polyéthylène

R : $\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—} \rightarrow 100 \text{ g/mol}$

$\overline{DP}_n = 25\,000 / 100 = 250$

$\text{—CH}_2\text{—CHCl—} \rightarrow 62,5 \text{ g/mol}$

$\overline{DP}_n = 25\,000 / 62,5 = 400$

$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \rightarrow 28 \text{ g/mol}$

$\overline{DP}_n = 25\,000 / 28 = 898$

(Reims 1989 - Strasbourg 1989)

V - PROPRIÉTÉS THERMIQUES

5-1 Quelle est la température à laquelle les propriétés viscoélastiques d'un polymère changent ? Quelle est l'importance pratique de cette température ?

R : C'est la température de transition vitreuse au-dessous de laquelle le polymère perd toute souplesse : ainsi, un élastomère de polybutadiène, élastique à température ordinaire, devient cassant en-dessous de -50°C , alors que le polystyrène perd sa fragilité au-dessus de 100°C .

5-2 Quel effet observe-t-on en fonction du temps, si on soumet un polymère à une force constante en maintenant la température constante ?

R : Au-dessous de la température de transition vitreuse, il ne se passe rien, mais au-dessus on observe un fluage, c'est-à-dire un glissement plus ou moins marqué des chaînes les unes sur les autres.

(Strasbourg 1989 et 1991)

5-3 Citer des composés macromoléculaires utilisés comme isolant thermique.

R : Polystyrène expansé, mousse de polyuréthane, mousse phénolique, mousse de PVC

(Montpellier 1989)

VI - MARQUES ET APPLICATIONS.

Un polymère est caractérisé par une abréviation, son nom, un motif, et possède des applications. Exemple :

PE - polyéthylène - $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ - pissette souple

On donne dans le tableau I des listes de polymères, de motifs et d'applications affectés de symboles. Remplir le tableau II et le compléter éventuellement par des noms de marques usuelles.

Tableau I

A =	polyéthylène
B =	polychlorure de vinyle
C =	polyuréthane
D =	polystyrène
E =	polytétrafluoroéthylène
F =	polyméthacrylate de méthyle
G =	polycarbonate
H =	polyacrylonitrile
I =	polypropylène
a =	$-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-$
b =	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
c =	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$
d =	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
e =	$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$
f =	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-\text{CH}_3)-$
g =	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-$
h =	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
i =	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{A}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{A}'-\text{O}-$
(A et A' sont ici des groupes hydrocarbonés divalents)	
1 =	isolant thermique
2 =	pot à yaourt
3 =	fibre textile
4 =	installation d'épuration de gaz corrosif
5 =	vitre pare-balles
6 =	meuble transparent

7 = bouteille à eau minérale

8 = ficelle

9 = pissette souple

R : Tableau II

Abréviation	Nom	Motif	Application	Nom de marque
PP	I	h	8	
PE	A	d	9	
PUR	C	i	1	
PAN	H	a	3	Crylor, Orlon
PMMA	F	f	6	Altuglas, Plexiglas
PC	G	g	5	Makrolon, Lexan
PS	D	c	2	
PVC	B	e	7	
PTFE	E	b	4	Teflon, Soreflon

(Rouen 1989 - Versailles 1989 - Lille 1990)

VII - PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES

Les biomatériaux doivent présenter un certain nombre de qualités biologiques. Associer la qualité décrite et sa caractéristique :

- 1- disparaît au bout d'un certain temps
- 2- n'engendre pas la formation de caillots
- 3- n'est pas altéré par le milieu
- 4- les cellules peuvent se fixer sur lui
 - a) thromborésistant
 - b) colonisable
 - c) biorésorbable
 - d) biostable

R : 1c 2a 3d 4b

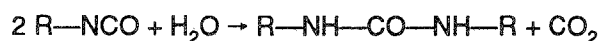
(Toulon 1991)

VIII - DIVERS

1. Comment peut-on expanser un polymère ?

R : On expande les polymères par dégagement d'un gaz au sein de la masse de plastique, ce qui forme des bulles ou cellules :

- par vaporisation d'un liquide dissous (ex. : pentane dissous dans le polystyrène et dégagé par chauffage pour donner du polystyrène expansé).
- par injection d'un gaz inerte au sein d'un polymère fondu, par exemple dans une extrudeuse (fabrication de la mousse de polyéthylène)
- par décomposition d'un composé chimique dispersé dans la masse, comme l'hydrogénocarbonate de sodium ou des porophores organiques (dérivés azoïques libérant de l'azote), ce qui crée des pores au sein de la masse plastique.
- par réaction chimique, comme celle d'un isocyanate sur l'eau dans la fabrication de certains polyuréthanes :



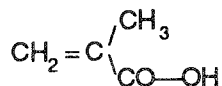
(Strasbourg 1989)

II - POLYMERES ACRYLIQUES

I L'ACIDE MÉTHACRYLIQUE ET SES DÉRIVÉS

I-1 Synthèse organique

L'acide méthacrylique a pour formule



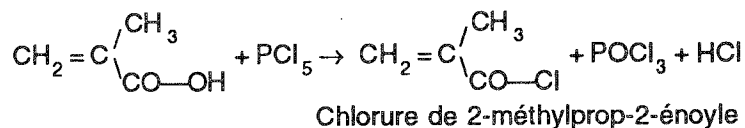
On l'appellera "A".

I-1-1 Sur quel produit "B" doit-on faire réagir "A" pour obtenir du méthacrylate de méthyle que l'on appellera "C" et de l'eau ? Comment s'appelle cette réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?

R : - "B" = Méthanol

- Estérification, lente, athermique, limitée et réversible (réaction d'équilibre), nécessitant souvent une catalyse acide.

I-1-2 Donner le nom et la formule développée du produit "D" qui résulte du remplacement dans "A" du groupe hydroxyle par un atome de chlore. Ecrire une équation bilan permettant d'obtenir "D" à partir de "A".

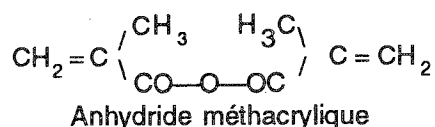


I-1-3 Écrire l'équation bilan de la réaction de "D" sur le méthanol ; quelles en sont les caractéristiques ?

R : • $\text{R}-\text{CO}-\text{Cl} + \text{CH}_3-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{HCl}$

• Réaction totale, rapide, exothermique.

I-1-4 Donner le nom et la formule développée du produit "E" résultant de la déshydratation intermoléculaire de 2 molécules de "A".



I-1-5 Écrire l'équation bilan de la réaction de "E" sur le méthanol. Quelles en sont les caractéristiques ?

R : $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R} + \text{CH}_3-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{R}-\text{CO}-\text{OH}$

Réaction totale, rapide, moins exothermique que la réaction avec D.

I-2 Polyméthacrylate de méthyle

I-2-1 Décrire une expérience permettant d'obtenir ce composé.

R : Dans un tube à essais contenant du méthacrylate de méthyle ajouter une goutte de solution de peroxyde de benzoyle ; agiter ; chauffer de préférence en étuve. Quand la polymérisation est terminée on peut casser le tube pour obtenir un bâton de polymère transparent.

I-2-2 Quel est le rôle joué par le peroxyde de benzoyle au cours de cette réaction ?

R : Initiateur (plutôt que catalyseur) produisant des radicaux.

I-2-3 Donner l'abréviation et deux noms de marque usuels de ce polymère :

R : PMMA Altuglas, Plexiglas

I-2-4 Citer une des caractéristiques essentielles de ce matériau et l'application dans le domaine de la santé qui en découle.

R Transparence ; Lentille de contact

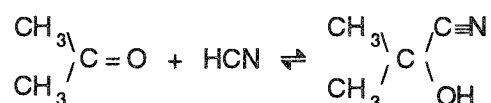
I-2-5 Le polymère étudié est biocompatible. Que signifie ce terme ?

R : Qui ne provoque pas de réaction de rejet ou de nécrose de la part des tissus vivants avec lesquels il est en contact.

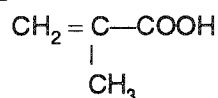
(Lyon 1990)

II PMMA

Par une réaction équilibrée, le cyanure d'hydrogène HCN s'additionne à la propanone (acétone) selon :

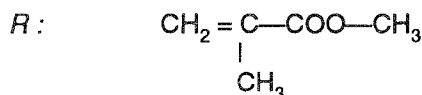


Le produit obtenu est appelé couramment "cyanhydrine de la propanone" ou "acétone cyanhydrine". Par hydrolyse de la fonction nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$ et déshydratation de la fonction alcool on obtient l'acide méthacrylique



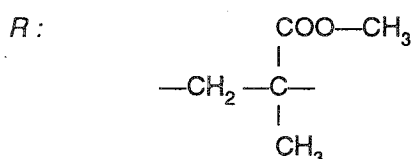
L'estérification de cet acide par le méthanol donne le méthacrylate de méthyle.

II-1 Donner la formule semi-développée de ce composé



Le méthacrylate de méthyle est le monomère du polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

II-2 Donner la formule du motif de ce polymère.



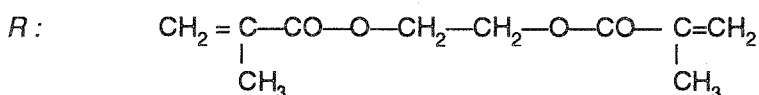
II-3 Le PMMA est-il un polyester ?

R : Non car les fonctions ester sont latérales et non dans la chaîne macromoléculaire.

II-4 D'après sa formule, le PMMA est-il sous forme de chaînes linéaires ou sous forme tridimensionnelle ?

R Linéaire.

II-5 Si on veut durcir les plaques de PMMA, il faut ajouter au monomère un agent réticulant tel le "diméthacrylate d'éthylène glycol" qui établit des ponts entre macromolécules. Écrire la formule semi-développée de cet adjuvant.



II-6 Citer des applications du PMMA

R : Elles sont liées à sa transparence et son bel aspect : enseignes lumineuses, petits meubles et objets décoratifs, feux arrière d'automobile, prothèses oculaires, sanitaire (baignoires en PMMA réticulé).

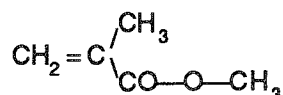
II-7 Le cyanoacrylate de méthyle polymérise beaucoup plus rapidement que le méthacrylate de méthyle. Citer une application courante du cyanoacrylate de méthyle.

R : Colle

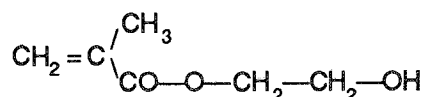
(Caen 1989 - Périgueux 1989 - Nantes 1990 - Lille 1991)

III - LENTILLES DE CONTACT

Le PMMA obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle



sert à fabriquer de nombreux verres optiques, notamment des lentilles de contact. Cependant le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle :



est de plus en plus employé pour ce dernier usage. Quel avantage apporte-t-il ?

R : Le polymère hydroxylé, hydrophile, gonfle légèrement et devient souple en milieu humide ; il irrite moins la cornée.

(Clermont-Ferrand 1990)

III - POLYAMIDES ET PROTÉINES

Les polyamides occupent une place de choix parmi les plastiques techniques et trouvent de nombreuses applications dans le domaine médical. En outre, sous forme de protéines ils jouent un grand rôle dans la structure de la matière vivante.

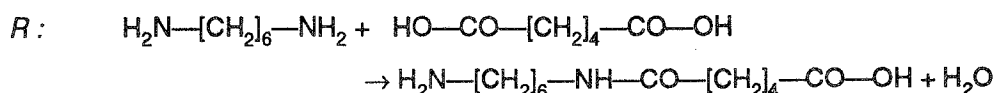
I - POLYAMIDES INDUSTRIELS

Les polyamides industriels sont obtenus à partir de composés ayant leurs groupes réactifs en bouts de chaîne.

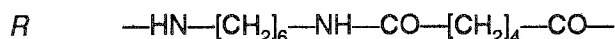
I-1 Polyamide 6-6

Le polyamide 6-6 est fabriqué avec de l'hexaméthylènediamine (ou hexane-1,6-diamine) et de l'acide adipique (ou hexane-1,6-dioïque).

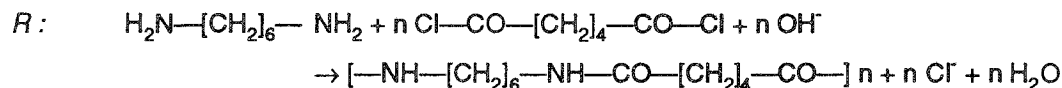
I-1-1 Écrire l'équation de la réaction entre une molécule de chacun de ces deux composés.



I-1-2 En déduire la formule du motif du polyamide 6-6.



I-1-3 Au laboratoire on préfère souvent remplacer le diacide par son chlorure (dichlorure d'hexane-1,6-diyle) et on opère en milieu basique. Écrire l'équation de la réaction de polycondensation.

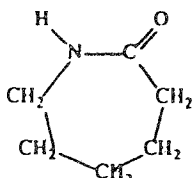


I-1-4 Pourquoi remplace-t-on le diacide par son chlorure ?

R : Réaction plus rapide et totale (mais plus coûteuse).

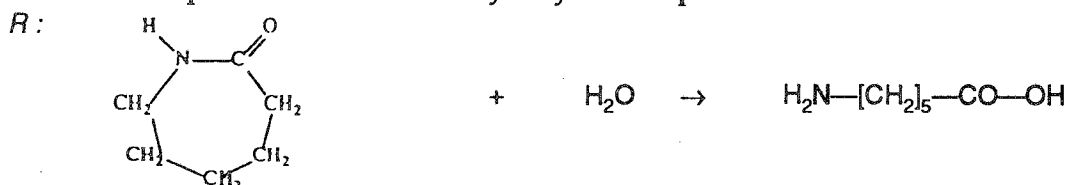
I-2 Polyamide 6

Le polyamide 6 est obtenu à partir du "caprolactame" de formule :

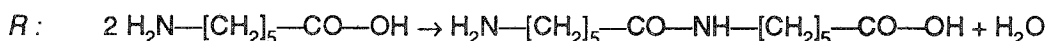


selon un processus qu'on peut décomposer en deux étapes.

I-2-1 Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du "caprolactame"



I-2-2 Écrire l'équation de la réaction de condensation entre deux molécules de ce produit d'hydrolyse.



I-2-3 En déduire la formule du motif du polyamide 6.



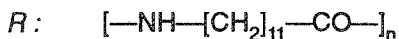
I-3 Polyamides divers

Il existe divers autres polyamides industriels dont les propriétés dépendent de la longueur et de la nature des chaînes entre groupes amide.

1-3-1 Donner la formule du motif du polyamide 6-10



1-3-2 Donner la formule du polyamide 12



1-3-3 Qu'est-ce qu'un aramide (du type Kevlar ou Ixef) ?

R : Un polyamide renfermant des noyaux aromatiques.

I-4 Analyse d'un polymère

Un polymère industriel, dont la combustion engendre une odeur de poil brûlé, a pour composition centésimale (à 0,1 % près) :

C : 72,1 % H : 11,5 % N : 7,65 % O : 8,75 %

On écrira sa formule brute $(\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_t)_n$ et on se rappellera que le pourcentage d'un élément est proportionnel à sa masse dans la molécule.

I-4-1 Calculer le rapport z/t des nombres d'atomes d'azote et d'oxygène contenus dans ce polymère.

$$R: \frac{16t}{8,75} = \frac{14z}{7,65} \Rightarrow z/t = 1$$

I-4-2 Calculer de même y/t

$$R: y/t = 21$$

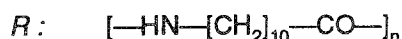
I-4-3 Calculer de même x/t

$$R: x/t = 11$$

I-4-4 En déduire la formule brute du polymère

$$R: [C_{11}H_{21}NO]_n$$

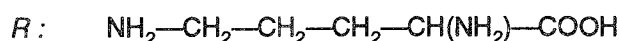
I-4-5 Donner la formule semi-développée la plus probable de ce polymère industriel



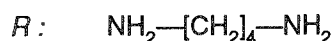
(Concours national 1991)

II - POLYAMIDE 4-6

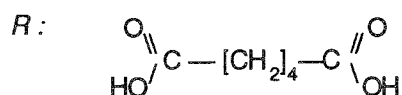
2-1 L'ornithine est l'acide 2,5-diaminopentanoïque. Écrire sa formule semi-développée.



2-2 Sous l'action de certaines enzymes, l'ornithine subit une décarboxylation (perte d'une molécule de dioxyde de carbone par molécule d'ornithine) pour donner un produit d'odeur nauséabonde, la putrescine. Écrire la formule semi-développée de la putrescine.



2-3 Industriellement, on fait réagir la putrescine (obtenue par un procédé différent de celui décrit ci-dessus) avec de l'acide hexanedioïque pour obtenir un polyamide. Écrire la formule semi-développée de cet acide.



2-4 En déduire le motif du polyamide obtenu et donner son nom.



Polyamide 4-6

(Concours national 1990)

III - ARAMIDES

Le Kevlar est un polyamide aromatique ou aramide utilisé pour fabriquer des composites à propriétés mécaniques très élevées. Il est obtenu par polycondensation de la benzène-1,4-diamine avec l'acide téréphtalique. Écrire la formule du motif de cet aramide.



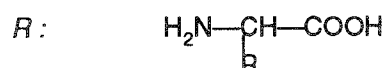
(Aix-Marseille 1990)

IV - ACIDES α -AMINÉS

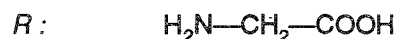
IV-1 Généralités

Vingt acides α -aminés entrent dans la structure des protéines des mammifères.

IV-1-1 Donner la formule générale des acides α -aminés.



IV-1-2 Quelle est la formule semi-développée de l'acide α -aminé le plus simple ?

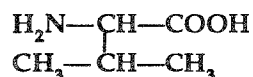


IV-1-3 Comment se nomme-t-il ?

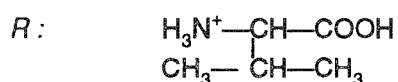
R : *Glycine (ou glycolle ou acide aminoacétique).*

IV-2 Valine

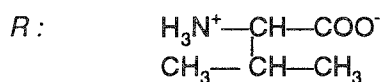
La valine a pour formule :



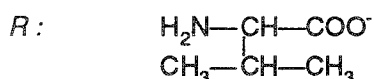
IV-2-1 Donner la formule de son espèce chimique en milieu acide (pH=2).



IV-2-2 Idem en milieu sensiblement neutre (pH=6).



IV-2-3 Idem en milieu basique (pH=10).



IV-3 Peptides et protéines.

Les protéines sont des macromolécules renfermant de nombreuses liaisons peptidiques.

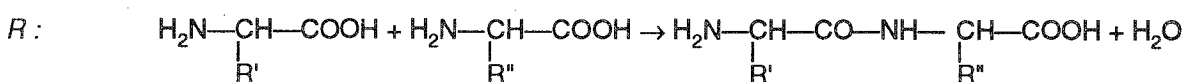
IV-3-1 Représenter la liaison peptidique.



IV-3-2 Quel nom porte ce groupe en chimie organique ?

R : *Fonction amide.*

IV-3-3 Écrire l'équation-bilan de la formation d'un dipeptide résultant de la condensation de deux acides aminés.



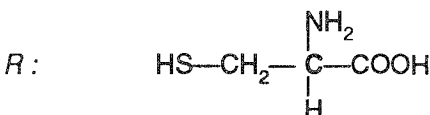
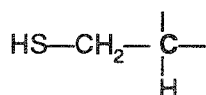
IV-3-4 Pourquoi peut-on dire qu'une protéine est un polyamide ?

R : *Parce qu'elle renferme de nombreuses liaisons peptidiques, c'est-à-dire des fonctions amide.*

(Concours national 1991)

IV-4 Cystéine

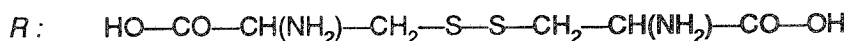
IV-4-1 Compléter la formule de la cystéine



IV-4-2 Quelle est la particularité de l'atome de carbone noté en gras C ?

R : Il est asymétrique.

IV-4-3 Écrire la formule semi-développée de la cystine. Comment l'obtient-on au laboratoire à partir de la cystéine ?



- Réaction d'oxydation des groupes $-\text{SH}$.

IV-4-4 Qu'observe-t-on après addition d'une solution de nitrate d'argent ou de plomb à une solution de cystéine ?

R : Précipitation

(Ces ions métalliques sont donc nocifs au bon fonctionnement des protéines).

(Rennes 1990)

IV - POLYCARBONATE

I - PRÉAMBULE : CARBONATES ORGANIQUES

I-1 Écrire la formule développée de l'acide carbonique (qui, rappelons-le, n'existe pas à l'état libre, mais seulement à l'état combiné).



Dans les estérifications, les acides organiques sont souvent remplacés par les chlorures d'acyle correspondants.

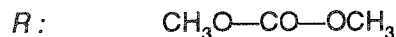
I-2 Donner la formule générale du chlorure d'acyle correspondant à l'acide $\text{R}-\text{CO}-\text{OH}$.



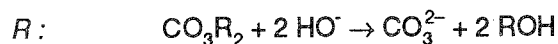
I-3 Quelle est la formule du dichlorure de l'acide carbonique utilisé à la place de celui-ci ?



I-4 Le carbonate de diméthyle est également très employé pour effectuer des carbonatations organiques. Écrire sa formule semi-développée.



I-5 Les carbonates organiques sont, comme tous les esters, saponifiables. Écrire l'équation de la réaction de saponification d'un composé $\text{RO}-\text{CO}-\text{OR}$ par une base forte.



II - ANALYSE D'UN PLASTIQUE

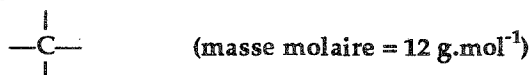
Une canule de perfusion est constituée d'un thermoplastique transparent, "P" très résistant au choc, stérilisable, qu'on veut identifier. Ce plastique est saponifié à chaud par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution "S1" qui, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 4 environ, libère du dioxyde de carbone. On en déduit que "P" est un dérivé d'un diacide instable "C".

II-1 De quel acide s'agit-il le plus probablement ?

R : Acide carbonique.

Il nous faut maintenant identifier le deuxième composant de "P". De la solution "S1" on extrait et on purifie un composé "A" de masse molaire = 228 g.mol⁻¹. Son analyse élémentaire indique comme formule brute C₁₅H₁₆O₂. Son analyse par spectrographie infra-rouge montre qu'il renferme :

- un ou des groupes phénol, substitués en 4, c'est-à-dire de formule HO—— qu'on pourra écrire HO—C₆H₄— pour simplifier l'écriture (masse molaire = 93 g.mol⁻¹) ;
- un ou des groupes méthyle —CH₃ (masse molaire = 15 g.mol⁻¹) non liés à un noyau aromatique ;
- un ou des atomes de carbone quaternaires, c'est-à-dire liés à 4 atomes de carbone distincts



Il ne reste plus qu'à mettre en bonne place les pièces du puzzle en tenant compte de la formule brute.

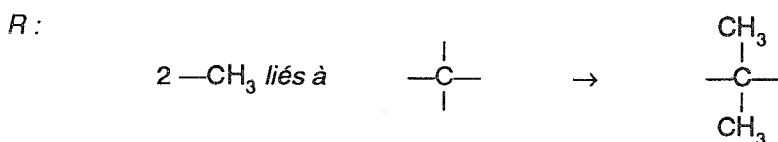
II-2 Combien y a-t-il au maximum de groupes HO—C₆H₄— dans "A" ? (On admettra comme très probable que ce nombre correspond à la réalité).

R : 2 (→ 12 C sur 15 en tout)

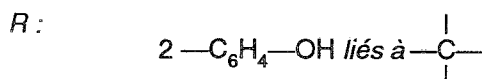
2-3 On a ainsi déterminé la plus grande partie des constituants de "A". Dans la masse non encore identifiée combien y a-t-il d'atomes de carbone et d'hydrogène ?

R : 3 C et 6 H

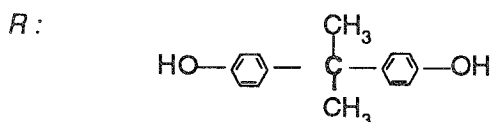
2-4 Combien y a-t-il de groupes —CH₃ ? A quoi sont-ils liés ?



2-5 A quoi sont liés les —C₆H₄—OH trouvés en 2-2 ?

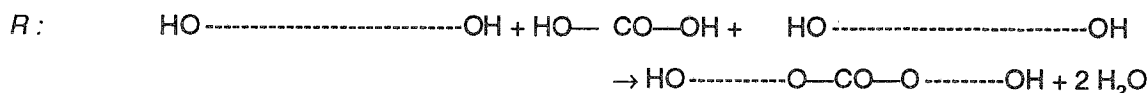


2-6 Donner la formule semi-développée de "A".

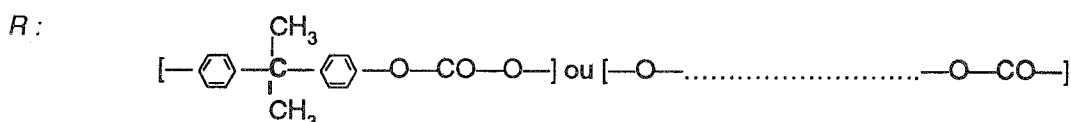


Ce composé dont le nom industriel est "Bisphénol A" est souvent utilisé dans des synthèses de chimie fine (colorants, médicaments).

2-7 Écrire l'équation-bilan de la réaction d'une molécule de "C" sur deux molécules de "A".



2-8 Écrire le motif du polymère "P".



2-9 Quel est son nom ?

R : "Polycarbonate" ou "polycarbonate de bisphénol A"

(Concours national 1990)

V - POLYESTERS

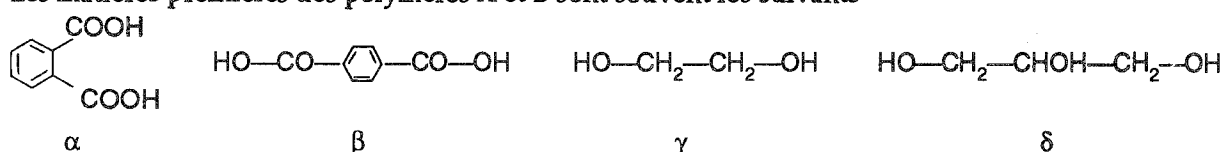
I GÉNÉRALITÉS

Les polyesters existent en deux familles bien distinctes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les premiers se mettent en forme par action physique (ramollissement par chauffage), les seconds par réaction chimique (réticulation).

Parmi les plus courants on peut citer :

- Le polyéthylènetéréphthalate (A) thermoplastique.
- Les résines glycérophthaliques (B) pour peinture
- Les résines à mouler (cf. questionnaire ci-après réf. Poitiers 1989).

Les matières premières des polymères A et B sont souvent les suivants

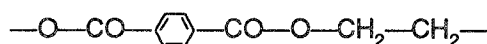


I-1 Donner les noms industriels de ces constituants

- R :
- α = acide phthalique = "ortho-phthalique"
 - β = acide téréphthalique = acide benzène-1,4-dicarboxylique
 - γ = éthylène glycol = éthane-1,2-diol
 - δ = glycérol = propane-1,2,3-triol

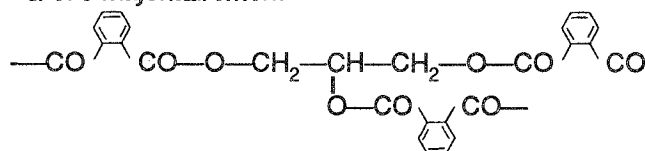
I-2 Quels sont les composants utilisés pour obtenir le polymère A ? Écrire son motif.

R : Théoriquement on pourrait utiliser β et γ ; en pratique l'acide téréphthalique est remplacé par son ester méthylique seul capable de conduire, par transestérification, à des masses moléculaires suffisamment élevées.



I-3 Quels composants sont utilisés pour obtenir le composé B ? Représenter le polymère obtenu.

- R - α et δ majoritairement



I-4 Qu'est-ce qu'un polymère réticulé ? Lequel de A et B est réticulé ?

- R :
- Polymère dans lequel l'enchaînement des atomes est tridimensionnel.
 - B

I-5 Quelle est la différence entre un polymère thermoplastique et un polymère thermodurcissable ? Lequel de A et B est thermodurcissable ?

- R :
- Un polymère thermoplastique fond ou se ramollit réversiblement sous l'action de la chaleur, alors qu'un thermodurcissable ne fond pas mais finit par se dégrader irréversiblement si on le chauffe trop.
 - B

(Lille 1989)

2 - POLYESTER SATURÉ THERMOPLASTIQUE

Les fibres polyester sont obtenues à partir du polymère de motif suivant



2-1 A partir de quels réactifs A et B les obtient-on ?

- R : A) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$ (téréphtalate de méthyle ou benzène-1,4-dioate de méthyle).
B) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (éthylène glycol ou éthane-1,2-diol)

(Remarque : la réaction théorique de l'acide téréphtalique sur le glycol ne permet pas d'obtenir un polymère satisfaisant, c'est pourquoi on doit faire appel à la transestérification).

2-2 Donner le nom technique, l'abréviation et des noms de marque de ce polymère.

R : Polyéthylènetéréphtalate = PET = Tergal, Dacron.

2-3 A quelle famille ce polymère appartient-il ? Est-il thermoplastique ou thermodurcissable ? Pourquoi ? Quelle différence présente-t-il avec les polyesters renforcés utilisés pour construire les bateaux ?

R : C'est un polyester linéaire donc thermoplastique.

Il diffère des polyesters renforcés pour bateaux qui sont tous réticulés (thermodurcissables).

2-4 Quelles sont ses applications hors fibres textiles ?

R : Prothèses de veines, bouteilles et film d'emballage alimentaire, pièces mécaniques.

2-5 Pourquoi est-il apprécié pour la fabrication des bouteilles pour boissons très gazeuses ?

R : Parce qu'il est très imperméable au dioxyde de carbone contenu dans ces boissons.

(Créteil 1989 - Dijon 1989 - Mulhouse 1991 - Rennes 1991)

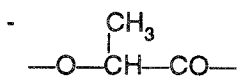
3 - LACTATES

La formule de l'acide lactique est



3-1 Par quel type de réaction peut-on obtenir un polymère de ce composé ? Écrire son motif. A quelle famille appartient-il ?

R : - Estérification



- Polyester linéaire

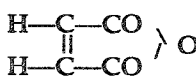
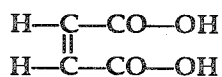
3-2 Quelles sont ses applications ?

R : Applications chirurgicales (fil de suture résorbable).

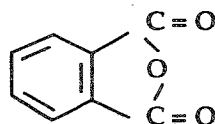
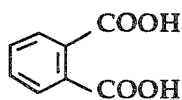
(Strasbourg 1991)

4 - POLYESTER INSATURÉ THERMODURCISSABLE

L'acide maléique ou son anhydride

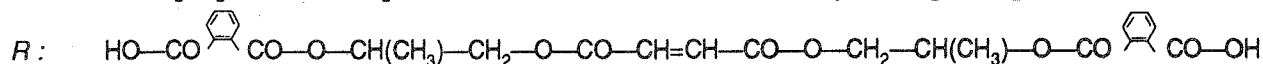


sont utilisés dans la fabrication des résines de polyester insaturé en mélange avec l'acide phtalique ou son anhydride.



On fait réagir ce mélange sur des diols.

4-1 Écrire la formule du composé obtenu par enchaînement d'une molécule d'acide maléique, de 2 molécules de propane-1,2-diol puis de 2 molécules d'acide (ou d'anhydride) phtalique.



4-2 Quelle(s) fonction(s) ce composé possède-t-il ?

R : Fonctions ester et présence de doubles liaisons éthyléniques.

4-3 Pourquoi les polyesters de ce type sont-ils susceptibles de subir ultérieurement une réticulation avec du styrène ?

R : Les doubles liaisons maléiques du polyester peuvent copolymériser avec celles d'un autre monomère comme le styrène.

4-4 Citer des domaines d'application des polyesters insaturés.

R : Plaques ondulées, piscines, carrosseries de voitures, bateaux, réservoirs, appareils orthopédiques.

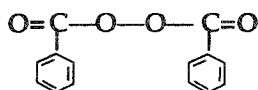
(Poitiers 1989)

VI - POLYMERES STYRÉNIQUES

1 - POLYSTYRENE - POLYSTYRENE CHOC - POLYSTYRENE EXPANSÉ

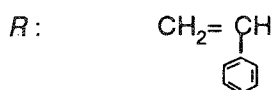
Le vinylbenzène, couramment appelé styrène, est un monomère utilisé dans la fabrication de nombreux polymères, notamment le polystyrène standard, le polystyrène choc et le polystyrène expansé.

La polymérisation peut s'effectuer en amorçant la réaction en chaîne par du peroxyde de benzoyle :

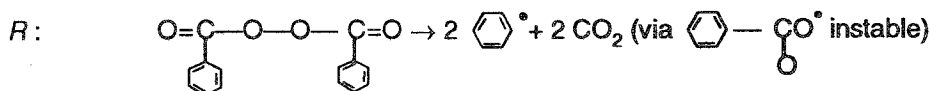


de masse molaire $242 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

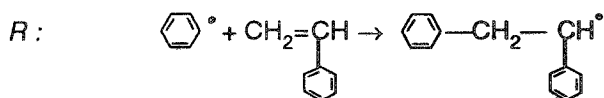
1-1 Écrire la formule du styrène dont la masse molaire est de $104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



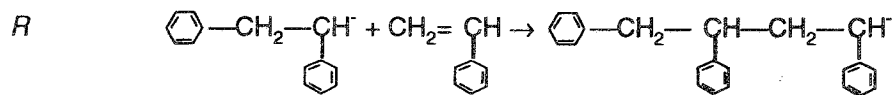
1-2 Écrire l'équation de la réaction de rupture du peroxyde de benzoyle en radicaux :



1-3 Écrire l'équation de la réaction d'un de ces radicaux sur une molécule de styrène :



1-4 Écrire l'équation de la réaction de propagation sur une deuxième molécule de styrène :



1-5 Combien de motifs renferme une macromolécule de polystyrène de masse molaire 208 000 g.mol⁻¹ ?

$$R : \quad 208\,000 / 104 = 2\,000$$

1-6 Quelle est la masse (en g) de peroxyde de benzoyle théoriquement nécessaire pour obtenir 1 040 kg de polystyrène de masse molaire 208 000 g.mol⁻¹ ?

$$R : \quad 121 \text{ g de peroxyde} \rightarrow 1 \text{ radical} \rightarrow 1 \text{ mole de polystyrène.}$$

$$\text{Il faut } 121 \times 1\,040\,000 / 208\,000 = 605 \text{ g de peroxyde.}$$

1-7 Quel phénomène conduit à prévoir un excès de peroxyde ?

R : Fixation de radicaux sur des impuretés ou des macromolécules en croissance.

1-8 Si on utilise un trop grand excès de peroxyde de benzoyle, quelle sera la conséquence sur le polystyrène fabriqué ?

R : Moindre masse molaire d'où moindres propriétés mécaniques.

Le polystyrène expansé peut être obtenu par le procédé suivant : la polymérisation s'effectue en suspension sous forme de perles en présence de pentane qui est entièrement absorbé par elles. Ultérieurement, par chauffage, le pentane est volatilisé et il dilate les perles, sans s'en échapper, au moins dans un premier temps.

1-9 Calculer la masse de pentane (masse molaire 72 g.mol⁻¹) à l'état gazeux qui occuperait un volume de 1 dm³ dans les conditions normales de température et de pression.

$$R : \quad 72 \text{ g} \rightarrow 22,4 \text{ dm}^3$$

$$3,2 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ dm}^3$$

1-10 Calculer la quantité théorique de pentane (en kg) à ajouter à 1 000 kg de styrène pour obtenir du polystyrène de masse volumique initiale 13,2 g.L⁻¹ (en négligeant le volume propre du polymère et en supposant que le volume de la mousse est sensiblement égal à celui du pentane à l'état gazeux dans les conditions normales) :

$$R : \quad \text{Volume de la mousse } V = \text{masse de mousse} / \text{masse volumique de la mousse}$$

$$\text{Masse de mousse} = \text{masse de polystyrène} + \text{masse de pentane}$$

$$V = (10^6 + 3,2 V) / 13,2 \rightarrow V = 10^5 \text{ L}$$

$$\text{Masse de pentane} : 3,2 \times 10^5 \text{ g} = 320 \text{ kg}$$

1-11 Au cours du mûrissage de la mousse, le pentane est progressivement déplacé par de l'air. Quelle est la masse volumique de la mousse quand ce mûrissage est accompli ? (mêmes approximations qu'en 1-10).

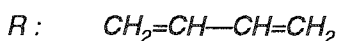
$$R : \quad \text{Masse d'air remplaçant le pentane} : 320 \times 29 / 72 = 129 \text{ kg}$$

$$\text{Masse de la mousse} : 1\,000 + 129 = 1\,129 \text{ kg}$$

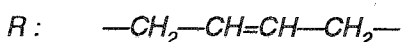
$$\text{Masse volumique de la mousse mûrie} : (1\,129 / 10^5) \times 10^3 = 11,3 \text{ g.L}^{-1}$$

Le polystyrène choc est un polystyrène rendu plus résistant aux chocs par incorporation d'îlots d'élastomère de polybutadiène sur lequel on greffe du styrène.

1-12 Écrire la formule du buta-1,3-diène ("butadiène")



1-13 Écrire le motif du polybutadiène linéaire qui en dérive



(Concours national 1989 - Pau 1990)

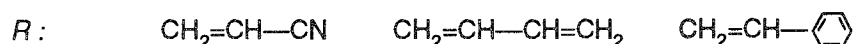
2 - ABS

Les ABS sont des plastiques de bel aspect, rigides, résistant aux chocs, largement utilisés notamment pour fabriquer des corps d'appareils de radio, télévision, électroménager et des valises. Ils sont obtenus à partir d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène. Ils peuvent être fabriqués par différents procédés dont le suivant : on polymérise d'abord le butadiène en fines perles ($\approx 10^{-6}\text{m}$), puis on ajoute le mélange styrène-acrylonitrile. Ce dernier polymérise à son tour pour donner une matrice de copolymère (appelé SAN) dont une partie des molécules se fixe chimiquement (greffage) sur les perles de polybutadiène qui se trouvent ainsi régulièrement dispersées dans la masse solide.

2-1 Qu'est-ce qu'un copolymère ?

R : C'est un polymère composé de 2 monomères ou plus dans les mêmes macromolécules (Remarque : ne pas confondre avec les alliages qui sont des mélanges de polymères).

2-2 Donner les formules semi-développées de l'acrylonitrile (A ou AN), du butadiène (B), du styrène (S)



2-3 Quelle qualité est renforcée par les perles de polybutadiène ? Pourquoi ?

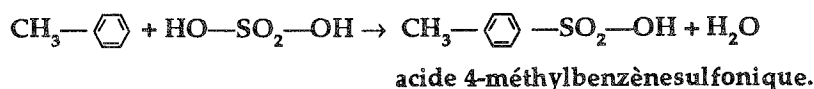
R : La résistance au choc est renforcée par la présence des perles élastiques de polybutadiène qui empêchent la propagation des fissures et absorbent l'énergie du choc.

(Poitiers 1989)

3 - RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

Les résines échangeuses d'ions sont des macromolécules synthétiques utilisées largement dans le traitement des eaux. Ce sont des copolymères à base de styrène et de divinylbenzène.

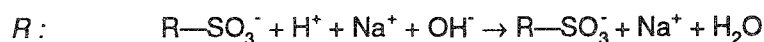
3-1 La réaction de sulfonation du toluène s'écrit



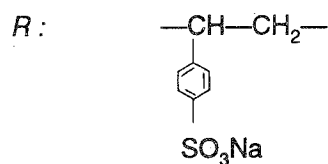
Quel est le nom de la molécule $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OH}$?

R : Acide sulfurique.

3-2 Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur l'acide benzène sulfonique.



3-3 Des questions précédentes déduire le motif du polymère R1 obtenu par action de H_2SO_4 sur le polystyrène, suivie d'un traitement à l'hydroxyde de sodium.



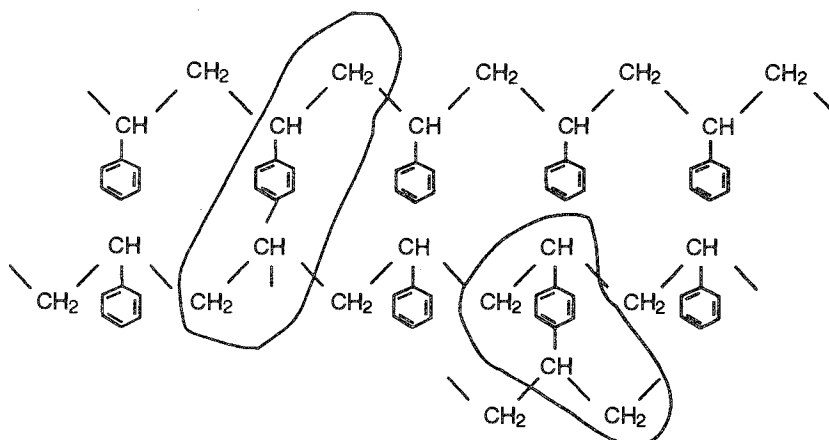
3-4 Le polystyrène est insoluble dans l'eau, mais R1 est totalement soluble. Expliquer cette propriété et en déduire pourquoi R1 n'est pas utilisable comme résine échangeuse de cations dans le traitement de l'eau.

R : - La macromolécule présente de multiples sites polaires qui la rendent hydrophile tout le long de la chaîne.

- On ne peut pas retenir la résine qui se dissout dans l'eau.

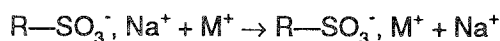
3-5 Le problème fut résolu en 1945 par d'Alelio qui eut l'idée d'ajouter du divinylbenzène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ au styrène pour lier (réticuler) les molécules de polystyrène entre elles. Dans la fraction de copolymère ci-dessous, entourer le(s) groupe(s) issu(s) du divinylbenzène.

R :



3-6 Au bout d'un certain temps les résines doivent être régénérées. Expliquer pourquoi et comment.

R : Na^+ est déplacé par les cations du type M^+ ou M^{2+}



Il faut donc régénérer la résine par un apport d'ion Na^+ au moyen de chlorure de sodium NaCl par exemple.

(Clermont-Ferrand 1991)

VII - POLYMERES VINyliQUES

I- PVC

Un polymère a pour masse moyenne $87\,500 \text{ g.mol}^{-1}$ et pour degré moyen de polymérisation environ 1400. Son analyse chimique montre qu'il contient 56,8 % de chlore, 38,4 % de carbone, le reste étant de l'hydrogène.

I-1 DÉTERMINER LA FORMULE BRUTE ET LE NOM DU MONOMERE :

R : $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ chlorure de vinyle ou chloroéthylène

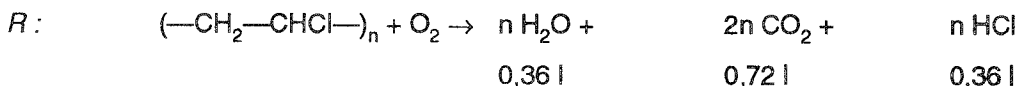
I-2 Donner le nom et la formule du polymère :

R : $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ Polychlorure de vinyle (et non chlorure de polyvinyle).

I-3 Citer des objets de la vie courante faits en PVC.

R : Bouteilles à eau minérale, gainage de fil électrique, jouets gonflables, revêtements de sol, simili-cuir, tissus en chlorofibre (Rhovyl®), etc.

I-4 La combustion complète (théorique) du PVC dégage trois substances. Les nommer, calculer les volumes dégagés par gramme de plastique (dans les conditions normales) et citer leurs nuisances.



- H_2O : sans nuisance

- CO_2 : peu toxique, effet de serre

- HCl : très toxique, irritant (mais noter que c'est la présence de l'élément chlore qui rend le

PVC bien moins inflammable que le polyéthylène et qu'en outre l'irritation due à HCl donne l'éveil en cas d'incendie).

Remarque : en pratique la combustion du PVC est rarement complète et, comme avec tous les composés organiques, il se dégage du monoxyde de carbone très toxique également et insidieux par son caractère inodore.

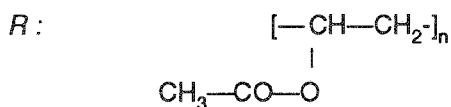
(Grenoble 1989 — Clermont-Ferrand 1990)

II - POLYACÉTATE DE VINYLE

II-1 Représenter la formule de l'acétate de vinyle



II-2 Représenter le polyacétate de vinyle PVAC



II-3 A Pardies, dans les Pyrénées-Atlantiques, la société Rhône-Poulenc réalise la synthèse de l'acétate de vinyle. En 1985, 120 000 tonnes de ce monomère ont été produites par réaction en plusieurs étapes de l'acétylène sur l'acide acétique.

Écrire l'équation-bilan de cet ensemble de réactions.



II-4 Le rendement de cette réaction étant de 95 %, quelles masses d'acide acétique et d'acétylène ont-elles été consommées ?

R : $0,95 X/60 = 0,95 Y/26 = 120\,000/86$

Acide acétique : 88 100 t Acétylène : 38 200 t

II-5 De l'acétylène est produit dans un arc électrique, à partir de méthane avec un rendement de 97 %. L'équation-bilan de la réaction est :



Quelle est la masse de méthane utilisée pour produire la quantité d'acétylène déterminée ci-dessus ?

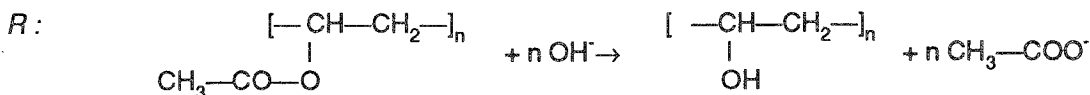
R : $0,97 Z/28 = 38\,200/26$

Il faut 42 400 t de méthane.

II-6 Quelles sont les principales applications du PVAC ?

R : Colles et peintures "vinyliques" en dispersion aqueuse.

II-7 On traite le PVAC par la soude en solution dans le méthanol à chaud. Représenter le polymère obtenu et dire s'il est soluble dans l'eau.



Ce polymère est soluble dans l'eau à cause de son grand nombre de groupes hydroxyles OH (mais il est insoluble dans le méthanol).

(Lille 1989 — Aix-Marseille 1990)

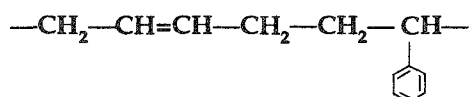
VIII - POLYMERES DIVERS

I ÉLASTOMERES

I-1 Quels composés entrent dans la fabrication des caoutchoucs de synthèse ?

R : Butadiène, styrène, acrylonitrile, isoprène, chloroprène.

I-2 Le principal caoutchouc synthétique est fabriqué à partir de butadiène et de styrène. Une formule simplifiée du motif peut être :



Quelles sont les formules chimiques du butadiène et du styrène ?

R : $\text{CH}_2=\text{CH---CH=CH}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CH}_2$

I-3 Par addition de quel corps pur effectue-t-on le plus souvent la vulcanisation des caoutchoucs ?

R : Soufre

I-4 A quoi sert la vulcanisation ?

R : A le réticuler pour le rendre plus élastique et moins fusible.

I-5 Quels gaz toxiques se dégagent quand on fait brûler des pneus ?

R : CO, SO₂ et de nombreux composés organiques.

(Strasbourg 1989 — Toulouse 1989)

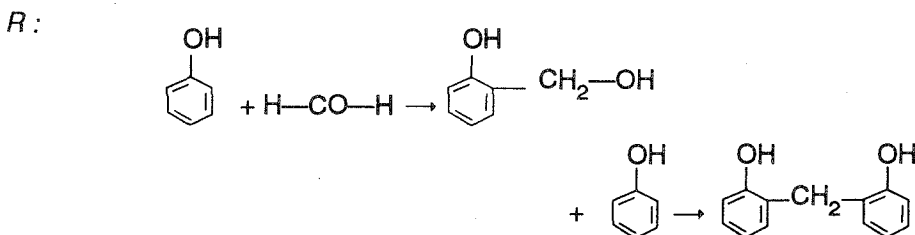
II - PHÉNOPLASTES

La Bakélite a été le premier polymère synthétique (1909).

II-1 A partir de quels composés est-elle fabriquée ?

R : Phénol + méthanal (formol)

II-2 Écrire l'équation de la réaction d'une molécule de formol sur une puis deux molécules de phénol



II-3 La réaction se poursuit de la même façon par condensation sur les positions 2, 4 et 6 du phénol. La macromolécule obtenue est-elle linéaire ou tridimensionnelle ?

R : Tridimensionnelle (polymère thermodurcissable).

II-4 Quelles sont les applications des phénoplastes ?

R : Isolants électriques et thermiques ininflammables : boîtiers et prises électriques, poignées et autres éléments d'appareils électroménagers, matériel de sécurité.

(Nancy-Metz 1989 — Rouen 1991)

III - POLYURÉTHANES

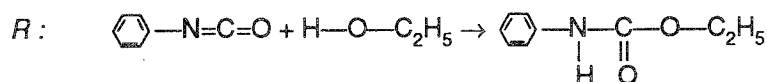
(Remarque : depuis 1989 l'IUPAC a décidé de reprendre l'ancienne orthographe avec un seul n).

L'isocyanate de phényle répond à la formule C_6H_5NCO

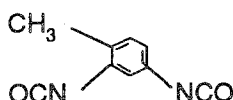
III-1 Donner la formule développée du groupe fonctionnel isocyanate

R : $-N=C=O$

III-2 Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'isocyanate de phényle avec l'éthanol, en développant le groupe uréthane (ou carbamate) obtenu.



On obtient un polyuréthane en faisant réagir le toluènediisocyanate



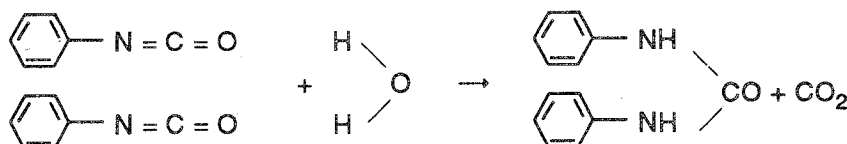
avec un composé approprié B.

III-3 Quel est le composé B le plus simple qu'on peut utiliser ? Écrire le motif du polymère obtenu ?

R : - un diol $\text{HO}-\text{A}-\text{OH}$
 - $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{A}-\text{O}-$

III-4 Si on ajoute de l'eau au mélange réactif de A + B on obtient une mousse de polyuréthane. Pourquoi ?

R : L'isocyanate réagit sur l'eau avec dégagement de dioxyde de carbone (gaz) qui fait expander la masse réactive si on a pris soin d'ajouter un tensio-actif approprié.



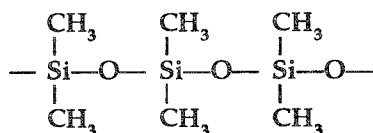
III-5 Citer des applications des polyuréthanes dans le domaine de la santé et de la protection contre les nuisances.

R : - Peau artificielle pour grands brûlés.
 - Isolation acoustique.

(Lille 1989 — Lyon 1990)

IV - SILICONES

Dans les silicones de type



à quels atomes ou groupes d'atomes est dû le caractère hydrophobe ?

R : Aux groupes CH_3 qui empêchent l'accès aux atomes d'oxygène.

(Créteil 1990)

IX - FEU

I- GAZ ET FUMÉES DE COMBUSTION

Parmi les polymères suivants, quels sont ceux dont la combustion présente un danger : polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle (PVC), polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyacétate de vinyle, cellulose, laine, soie ?

R : La combustion du polystyrène dégage des fumées abondantes, celle du PVC dégage du chlorure d'hydrogène toxique et corrosif ; celle du PTFE produit du fluorure d'hydrogène extrêmement toxique et celle de la laine et de la soie de petites quantités de cyanure d'hydrogène extrêmement toxique également ; enfin, celle du bois et de ses dérivés dégage des composés variés (acroléine) très dangereux. Mais il faut noter que dans un incendie le toxique majeur dégagé par toutes les substances organiques naturelles et synthétiques est le monoxyde de carbone, car c'est lui qui domine largement en concentration dans l'atmosphère (cf. le Recueil des quatre premières olympiades).

(Très nombreux centres)

II - POLYMERES IGNIFUGES

II-1 Qu'est-ce qu'un polymère intrinsèquement ignifugé ?

R : C'est un polymère contenant des éléments ignifugeants dans sa molécule ou dans lequel l'hydrogène a été substitué par un élément non combustible (exemple : PVC).

II-2 Il existe de nombreux tests d'évaluation de l'inflammabilité des polymères. Citez-en trois.

R : - I.O.L. (cf. § 2-3)

- Rayonnement (test dit "à l'épiradiateur" normalisé et très utilisé pour les matériaux du bâtiment. Une plaque en position oblique est soumise à un rayonnement infra-rouge et de son comportement on déduit un classement M0 — incombustible — à M5 — très inflammable).

- U.L. 94 (vitesse de combustion d'un barreau vertical soumis à une flamme à sa base).

II-3 Qu'appelle-t-on I.O.L. ? Décrire l'expérience.

R : - Indice d'oxygène limite.

- C'est la concentration minimale en volume de l'oxygène dans l'air permettant juste d'entretenir la combustion du matériau.

- Dans un tube vertical alimenté à sa base par un mélange ajustable oxygène/azote, on enflamme l'éprouvette du matériau, puis on diminue le taux d'oxygène et on note celui au-dessous duquel l'éprouvette s'éteint.

II-4 En comparant la structure des motifs répétitifs du PVC ($\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$) et du PTFE ($\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$) montrer que ces polymères sont intrinsèquement ignifugés.

R : - Dans le PVC, Cl est un élément ignifugeant (formation de radicaux inhibiteurs de combustion, la matière "charbonne").

- Dans le PTFE l'hydrogène est totalement remplacé par F.

(Lyon 1990)

3 - IDENTIFICATION À LA FLAMME

On caractérise les polymères constitutifs des objets suivants :

m — bouteille

n — tablette transparente

o — emballage isotherme

p — queue de casserole

q — textile

par le test à la flamme dont les résultats sont :

a — fumées noires et gouttes enflammées

b — caramélise et file

c — odeur piquante

d — odeur de pomme, crépite

e — carbonise sans flamme

Remplir le tableau suivant :

R :

	Test de flamme	Utilisation
<i>Polyamide</i>	<i>b</i>	<i>q</i>
<i>PVC</i>	<i>c</i>	<i>m</i>
<i>Phénoplaste</i>	<i>e</i>	<i>p</i>
<i>Polystyrène expansé</i>	<i>a</i>	<i>o</i>
<i>PMMA</i>	<i>d</i>	<i>n</i>

(Rennes 1989)

Histoire de la Chimie

"Je pourrais donc, bornant là son rôle, vous dire comment la science peut s'envisager en partant des principes admis aujourd'hui : mais vous trouverez plus utile d'examiner comment elle s'est donné ces mêmes principes, comment s'est formée sa manière d'expérimenter, comment s'est fixée la marche de sa logique. Vous aimerez à suivre ses progrès depuis son origine jusqu'à ce jour..."

J.-B. Dumas,

Leçons sur la philosophie chimique, 1839.

C'est souvent à l'occasion de la rédaction de traités de cours que les savants ont trouvé le moyen de coordonner leurs idées et de marquer leur temps : Dumas, Liebig, Gerhardt, Kekulé... Ceux-ci, qui ont le plus contribué à la construction de leur science, ont fait en même temps œuvre d'historiens, situant ses conquêtes techniques dans une perspective philosophique.

L'histoire n'est pas la somme de faits isolés se succédant dans un ordre chronologique et apparemment fortuit. On constate souvent que les découvertes sont l'œuvre d'une époque et résultent de l'effort collectif des chercheurs, la genèse et la filiation des découvertes sont donc plus intéressantes que les vaines discussions de priorité et de propriété. Néanmoins, il peut être utile de se munir de quelques points de repère associant quelques dates et quelques savants à quelques découvertes qui ont marqué des tournants de pensée.

1989 a vu fleurir une quantité de questions d'histoire de la chimie : souvent limitées à la période révolutionnaire, on peut néanmoins regretter qu'elles n'aient laissé que peu de place à l'histoire de l'électrochimie, à celle de la thermochimie et aux grands chimistes étrangers.

En schématisant à l'extrême, on peut dire que jusqu'à Robert Boyle (1627-1691), la matière est considérée comme constituée d'un ensemble restreint de propriétés élémentaires, les "éléments" sont des qualités ; jusqu'à Lavoisier (1743-1794), l'intérêt porte sur les substances élémentaires en nombre fini responsables de la diversité des propriétés sensibles de la matière, on fait l'inventaire ; à partir de Lavoisier, on s'intéresse aux lois qui régissent l'organisation des éléments en corps purs et aux transformations de la matière. Et aujourd'hui, on cherche à comprendre les relations entre l'organisation des éléments (corps purs et mélanges) et les propriétés sensibles ou pharmacologiques de la matière.

I - THÉORIES CHIMIQUES

1- L'histoire des espèces chimiques :

En utilisant le contexte et vos connaissances, indiquez la formule des corps chimiques dont les noms "historiques" sont en italique dans le texte. Écrivez les équations des réactions signalées par une lettre entre parenthèses.

"Au XIII^e siècle, on découvre l'*huile de Vitriol* qui se forme par combustion du soufre natif dans l'air humide (a), l'*eau forte*, obtenue par traitement du *nitre* ou *salpêtre* (sel de pierre) qui se forme naturellement sur les murs des étables et des porcheries par l'action de bactéries sur le fumier, et l'*esprit de sel*, obtenu par action de l'huile de vitriol sur le sel marin (b).

La chimie expérimentale fait de grands progrès au cours du XVIII^e siècle : le médecin belge van Helmont découvre le *gaz sylvestre*, il se forme par combustion du charbon de bois. Son identification définitive est faite par Black vers le milieu du XVIII^e siècle ; il s'en dégage lors du chauffage (c) ou de l'attaque acide (d) des carbonates de magnésium ou de calcium. Black l'appelle *air fixe*.

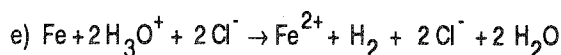
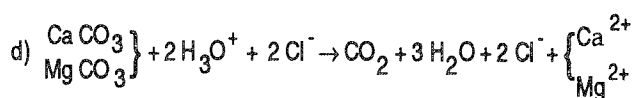
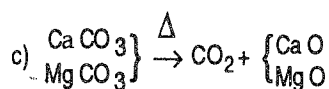
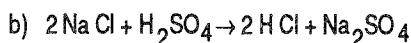
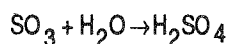
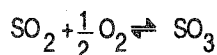
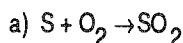
C'est en 1766 que Cavendish découvre l'*air inflammable* ; il s'en produit au cours de l'action d'un acide sur un métal tel que le fer (e) : on l'utilisera dans les aérostats. Lavoisier explique, grâce à ses recherches sur la respiration, la production de l'*air vital* par chauffage en vase clos de l'oxyde rouge de mercure".

d'après le Concours national 1989

R : 1/ formules des corps purs

<i>huile de vitriol</i>	H ₂ SO ₄	<i>gaz sylvestre</i>	CO ₂
<i>eau forte</i>	HNO ₃	<i>air fixe</i>	CO ₂
<i>nitre ou salpêtre</i>	KNO ₃	<i>air inflammable</i>	H ₂
<i>esprit de sel</i>	HCl	<i>air vital</i>	O ₂

2/ équations de réactions



* Jean-Baptiste van Helmont (1577-1644) était pharmacien près de Bruxelles. Il se considérait comme un "philosophe par le feu", c'est-à-dire chimiste professionnel ; il rejetait la théorie des quatre éléments d'Aristote ; il montra qu'il y avait plusieurs "sortes d'air", il faisait déjà des expériences quantitatives, utilisant quotidiennement la balance et appliquant la loi de conservation de la matière qui sera systématisée beaucoup plus tard par Lavoisier (1789) : ainsi il planta un arbre dans une quantité pesée de terre, il l'arrosa pendant 5 ans, l'arbre avait gagné 164 "livres" tandis que la masse de la terre était inchangée, il en déduisit que l'arbre était formé d'eau. À cause de ses travaux sur les liquides du corps humain et les fermentations (vin), il est considéré comme l'un des fondateurs de la biochimie.

* Joseph Black (1728-1799) était médecin à Edimbourg. Il fit des expériences sur les carbonates alcalins (sodium, potassium) et alcalinoterreux (magnésium, calcium), démontrant qu'un gaz (CO_2) pouvait se combiner à un solide (CaO , chaux vive), (pour donner le carbonate de calcium), et éliminant de ce fait la croyance de van Helmont selon laquelle les gaz ne prenaient pas part aux réactions chimiques. Il regardait les changements de couleur comme "preuve" d'une transformation chimique, c'est pourquoi il est considéré comme un précurseur dans le domaine de l'analyse chimique. Il se rallia aux idées de Lavoisier.

* Henri Cavendish (1731-1810) était né à Nice d'une grande famille anglaise. Disposant pour ses expériences d'un riche héritage, il étudia et identifia le dioxyde de carbone de diverses origines (décomposition des carbonates, fermentations, eaux minérales, combustion du charbon) ; il montra qu'il n'entretenait pas la respiration ; il identifia de même le dihydrogène et démontra que, mélangé à de l'air, sous l'action d'une étincelle électrique, il était remplacé par de l'eau dont la masse était égale à celles des gaz disparus (1781). Il s'occupa aussi du dioxyde d'azote. Il s'appliqua enfin à perfectionner les instruments de météorologie et d'astronomie. Un jour le gardien de ses appareils vint lui annoncer qu'un jeune "chercheur" avait cassé une précieuse machine : "Il faut, répondit-il, que les jeunes gens cassent des machines pour apprendre à s'en servir", mais lui, assuré d'une fortune confortable, pouvait ajouter "faites-en faire une autre". Il resta néanmoins fidèle aux idées inexacts de Stahl sur le phlogistique.

* Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794), né à Paris, était juriste de formation. Sa fortune familiale lui permit de consacrer son temps à suivre les cours de savants célèbres, Jussieu pour la botanique, Guettard pour la géologie, Guillaume Rouelle pour la chimie, puis de se livrer à des recherches personnelles. Nommé régisseur des poudres en 1775, il transporta son laboratoire à l'Arsenal, dans un hôtel qui fut brûlé en 1871 pendant les troubles de la Commune, il y faisait des expériences en présence d'amis scientifiques et savants étrangers de passage. Il fit l'analyse de l'air et répéta la synthèse de l'eau ; soutenu notamment par A.-F. Fourcroy (1755-1809), C.-L. Berthollet (1748-1822), L.-B. Guyton de Morveau (1737-1816) et P.-S. Laplace (1749-1827), il réussit à imposer l'abandon des idées de G.-F. Stahl (1660-1734) sur la combustion qui étaient déjà compromises par de nombreuses modifications de la théorie du phlogistique. Il démontra que l'augmentation de masse des corps (Sn, Pb, Hg) au cours de leur transformation en "chaux" (oxydes), déjà constatée par Rey (1630) et Mayow (1674), provenait du fait qu'ils fixaient un constituant de l'air. Il énonça la loi de conservation de la matière. En réalité c'est la masse qui se conserve, la matière se transforme. (On doit à R. Mayer (1814-1887) en 1842 la loi de conservation de l'énergie, et à Einstein la loi d'équivalence énergie-matière). Lavoisier utilisa les instruments de mesure, non seulement comme des outils quotidiens mais pour démontrer ses théories. Il les perfectionna (balance, calorimètre). Avec Guyton de Morveau, il proposa une nomenclature raisonnée indiquant "les parties composantes" d'un corps plutôt que son origine (inventeur, circonstances). Du même coup, cette nouvelle langue devenait une "véritable méthode analytique". Néanmoins, Lavoisier croyait que la chaleur (calorique) et la lumière étaient des éléments (impondérables) ; il pensait que tous les acides contiennent de l'oxygène ("qui engendre les acides"). C'est à Berthollet et surtout à Humphrey Davy (1778-1819) que l'on doit l'abandon de cette théorie. Pour faire fructifier son bien, Lavoisier devint fermier général en 1768 ; il eut l'idée impopulaire de faire construire un mur d'enceinte autour de Paris pour lutter contre la contrebande. Il fut le véritable directeur du Comité d'Agriculture chargé d'éclairer le gouvernement sur les innovations à soutenir dans ce domaine. À l'aide d'expérimentations méthodiques, minutieusement contrôlées du point de vue des coûts, des quantités de semences et des récoltes, il introduisit

de nouvelles productions (pomme de terre) et de nouvelles méthodes (prairie artificielle) dans le domaine de Fréchines qu'il avait acquis près de Blois. Il avait accueilli les idées révolutionnaires comme un progrès, mais il ne réussit pas à empêcher l'interdiction de l'Académie des Sciences dont il était le trésorier, et sans avoir pu être défendu comme savant par des confrères impuissants ou jaloux de sa réussite, il fut guillotiné le 8 mai 1794 avec d'autres fermiers généraux, collectivement accusés de mouiller le tabac destiné à la population de Paris.

2- Parmi les savants suivants, lesquels se sont illustrés par des travaux de chimie ?

Chadwick, Joliot-Curie, Arrhenius, Soddy, Sørensen, Maxwell.

R : Svante Arrhenius (1859-1927) est l'auteur de la théorie de la dissociation électrolytique (1883-1887). On lui doit en cinétique le concept "d'énergie d'activation". Alessandro Volta (1745-1827), professeur à Pavie, avait développé l'expérience sur le muscle de grenouille du biologiste Luigi Galvani (1737-1798), professeur à Bologne ; il parlait de théorie de "production d'électricité par contact", en ignorant totalement les phénomènes chimiques associés. Il construisit une pile sous forme d'un empilement de plaques de cuivre et d'étain, ou d'argent et de zinc, séparées par des disques de papier ou de cuir trempés dans une solution saline. J.-W. Ritter (1776-1834) établit que la série des tensions des métaux de Volta coïncidait avec la série d'oxydation de ces métaux. A. Carlisle (1768-1840) et W. Nicholson (1753-1815), à Londres, connurent la pile de Volta (1800), et réussirent à décomposer l'eau de solutions salines. A partir de là, l'électrochimie se développa dans trois directions :

- la découverte de nouveaux corps,
- l'étude de la conductivité des liquides décomposables par l'électricité,
- l'origine de l'électricité produite par la pile.

* H. Davy illustra le premier point en isolant le sodium et le potassium par électrolyse de leurs hydroxydes fondus (1807) ; plus tard R. Bunsen (1811-1899) appliqua la méthode aux halogénures fondus. En 1803, J.-J. Berzelius (1779-1848) électrolysant des sels avec W. Hisinger (1766-1852) en déduisit sa théorie électrochimique de la matière selon laquelle toute substance est constituée d'une partie électropositive et d'une partie électronégative.

* T. von Grotthuss (1785-1822) interpréta la décomposition de l'eau et l'apparition de dioxygène et de dihydrogène au contact des électrodes par un déplacement de ces constituants, électropositif (H_2) et électronégatif (O_2), en sens inverse dans la solution, en direction des électrodes.

* M. Faraday (1791-1867), successeur de Davy, établit les lois qui portent son nom (1832-1833) : il admettait que dans le liquide, l'électricité est transportée par des particules de l'électrolyte chargées qui sont arrêtées aux électrodes tandis que l'électricité continue son trajet dans les conducteurs métalliques. Berzelius confondait la quantité d'électricité (qui détermine l'équivalent électrochimique de Faraday) avec la force électromotrice (qui détermine l'affinité) ; il s'opposa vivement à Faraday.

J.-F. Daniell (1790-1845) construisit la pile Zn-Cu qui put servir d'étalon pour la mesure plus précise des f.e.m. ; il clarifia la notion d'ion, démontrant à l'appui des conceptions de Davy contre Berzelius que le sulfate de magnésium doit être constitué du "cation magnésium" et du "sulfanion SO_4 " et non de la "base MgO" et de "l'acide SO_3 " (1839). J.-W. Hittorf (1824-1914) inventa une méthode pour mesurer la vitesse des ions (1858), et F. Kohlrausch (1840-1910) trouva un moyen de mesurer la conductivité des électrolytes, démontrant que la conductivité molaire d'un sel est la somme de deux termes caractéristiques de chacun de ses ions (1876). La combinaison n'a pas d'influence sur la vitesse des ions en solution diluée. Dès 1851, A.-W. Williamson (1824-1904), et R. Clausius (1822-1888) en 1857, admettaient que par leurs chocs mutuels quelques molécules de sels se dissociaient en ions, mais Clausius ne put expliquer pourquoi la conductivité (c'est-à-dire la dissociation) augmentait avec la dilution (quand la probabilité des chocs diminue). Ce fut S. Arrhenius qui, retournant la question, expliqua qu'en solution diluée les ions isolés par les molécules de solvant avaient moins de chances de se rencontrer pour se recombinaison. La théorie d'Arrhenius vint conforter la théorie de la pression osmotique de J.-H. van't Hoff (1852-1911) qui s'appliquait très bien aux solutés organiques mais conduisait à des résultats erronés dans le cas des électrolytes. La théorie des "ions libres" d'Arrhenius expliquait que les chlorures précipitent avec n'importe quel sel soluble d'argent.

* La troisième voie fut explorée par Faraday. Il proposa (1840) deux ans avant que Mayer énonçât la loi de conservation de l'énergie, l'idée que le passage du courant fournissait du travail. W. Thomson (devenu Lord Kelvin, 1824-1907) et H. Helmholtz (1821-1894) développèrent indépendamment l'idée que l'énergie électrique est le produit de la quantité d'électricité par la tension. Les dernières explications furent fournies par W. Nernst (1864-1941) : l'énergie chimique, résultat de la transformation des ions en métal et inversement, donne naissance à l'énergie électrique fournie par la pile. La théorie des ions est à l'origine de notre compréhension du problème de l'affinité chimique, et des mécanismes réactionnels en chimie organique.

S.P.L. Sørensen était danois ; il a effectué des travaux sur les tampons acidobasiques, on lui doit la définition du pH (1909), des électrodes de mesure et une méthode de titrage des aminoacides (formol titration).

Frederik Soddy (1877-1956) travaillait au Canada. Il formula en 1904 une interprétation des phénomènes radioactifs. Il fut professeur de physique à Glasgow, Aberdeen et Oxford, après avoir été le collaborateur d'Ernest Rutherford (1871-1937). Il définit les isotopes en 1912 et reçut le prix Nobel de Chimie en 1921.

James Chadwick (né en 1891), collaborateur de Rutherford, fut professeur à Cambridge, il découvrit le neutron (1932) et reçut le prix Nobel de physique en 1935. A Washington (1942), il eut un rôle à la fois scientifique et diplomatique dans la mise au point de la bombe atomique.

En 1935 aussi, Frédéric Joliot-Curie (1900-1958), professeur au Collège de France, avait partagé le prix Nobel de Chimie avec son épouse Irène (1897-1956), professeur à la Sorbonne (fille aînée de Pierre et Marie Curie), pour leur découverte de la radioactivité artificielle.

James-Clerk Maxwell (1831-1879), physicien écossais, formula en 1873 la théorie électromagnétique de la lumière. Il fut pris pour un farceur par les scientifiques : beaucoup d'idées géniales mais nouvelles ont été, comme celle-là, d'abord mal accueillies.

3- Qu'appelait-on phlogistique ?

Qu'appelait-on mofette atmosphérique ?

Amiens, 1989.

R : George-Ernest Stahl (1660-1734) n'était pas un alchimiste. Il fut sans doute le premier à imaginer une véritable théorie chimique, préparée par J.-J. Becher (1635-1682) sur la production du feu. A l'époque de Stahl, ce sont les propriétés qui retenaient l'attention des chimistes ; ainsi les substances combustibles doivent contenir un principe de combustibilité qu'il appelle phlogistique, comme Lavoisier, croyant que tous les acides contenaient de l'oxygène, dira qu'il est le support de l'acidité. Le sel représentait la solubilité et la sapidité.

Aux 4 éléments-qualités d'Aristote, les Arabes avaient ajouté le caractère métallique représenté par le mercure et le caractère combustible représenté par le soufre. Stahl est contemporain d'Isaac Newton (1642-1727). Reconnaisant l'impuissance des méthodes analytiques de son temps, il renonça explicitement au contrôle expérimental. Il admettait l'existence de deux fluides : l'éther (impondérable) et l'eau (pesante). Ce sont deux "éléments", auxquels s'ajoutent quatre éléments terreux (la terre vitrifiable que nous pouvons assimiler à la silice, la terre calcaire, la terre saline-vitrifiable et la terre inflammable ou phlogistique). Les "mixtes", objets de la chimie, que nous pourrions assimiler à "corps purs composés" s'opposant à "mélanges", sont formés de ces éléments : la terre, l'eau, l'éther (ou air). L'élément est le concept directeur de la chimie, il n'avait pas son sens actuel quand nous disons que l'oxygène est l'élément commun à l'eau et au dioxygène. Il n'était pas caractérisé par une masse, mais il caractérisait une origine (comme on dit que la vie est née de l'eau), un état (solide, liquide, gaz), ou une propriété (chaud, froid, sec ou humide). Il n'est pas sans intérêt de remarquer que la terre, l'eau et l'air sont les "nouveaux éléments", matériels autant que philosophiques de l'écologie contemporaine. Ce sont aussi des "qualités" qu'on demande à l'industrie chimique de produire : la couleur, le parfum, le sucré, le brillant, le détergent, l'insecticide, le plastique, l'anti-inflammatoire... Au XIX^e siècle, élément prendra le sens de "corps pur simple", "indécomposable".

Pour Stahl, la combustion est une décomposition des matières complexes formées de phlogistique inflammable et d'un résidu incombustible. Le phlogistique en mouvement, c'est le feu. L'air (ou

éther) intervient dans la combustion en communiquant un mouvement au phlogistique dont les particules deviennent chaleur, et aussi lumière si le mouvement est suffisamment rapide et verticillaire. Dans ses derniers écrits, Stahl considéra le charbon pur comme le phlogistique. De nombreux chimistes auxquels on doit des découvertes fondamentales en chimie adhéraient aux idées de Stahl : Bergmann, Scheele, Rouelle, Macquer, Priestley, Cavendish et même Berthollet avant son ralliement à la théorie de Lavoisier sur la combustion en 1784. Progressivement, ils furent conduits à professer des opinions qui dénaturaient celles de Stahl : le phlogistique devint un gaz, hydrogène ou monoxyde de carbone, "véritable Protée" selon Lavoisier car Protée était un dieu de la mythologie grecque qui changeait de forme à volonté.

"Mofettes" était le nom générique donné aux émanations gazeuses nocives qui se dégageaient de la terre et interdisaient la respiration, dans les mines par exemple ; l'air privé du dioxygène, c'est-à-dire essentiellement le diazote restant, était donc appelé mofette atmosphérique.

4- Une rue de Dijon porte le nom de Chevreul. Ses travaux portaient-ils sur les corps gras, les acides aminés ou les polymères ?

Dijon, 1989.

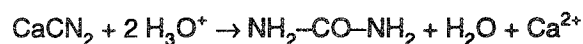
R : M.-E. Chevreul (1786-1889) a reconnu que les corps gras usuels pouvaient être des esters d'acides organiques et du glycérol. Il fut l'élève, puis le préparateur de Louis-Nicolas Vauquelin (1763-1829). Il est le fondateur de l'analyse immédiate organique (1823). Il comprit que les savons sont des sels alcalins d'acides organiques, et il relia les propriétés physiques des corps gras (odeur, fusibilité) et des savons (dureté) aux proportions des différents acides gras constitutifs (c'est ce que nous appelons la formulation). Cumulant la fonction de professeur au Muséum d'Histoire Naturelle (1830) avec celle de directeur des teintures à la Manufacture des Gobelins (1824), il isola plusieurs colorants naturels, fit des travaux sur la "vision des couleurs" et établit des cercles chromatiques pour le classement des couleurs. A l'occasion de recherches appliquées sur la photographie aux côtés d'A. Niepce de Saint-Victor (1805-1870), il observa (1857) le rayonnement radioactif de l'uranium 40 ans avant H. Becquerel (1896).

5- Dans la classification périodique illustrée par des timbres, l'élément azote est représenté par une

vignette où figure la formule de l'urée. Écrire cette formule, préciser la colonne et la période de l'azote dans la classification. La première synthèse de l'urée a une certaine importance. Pourquoi ? Comment réalise-t-on aujourd'hui la synthèse de l'urée ? A quel usage ?

Toulouse, Nancy-Metz, Dijon, 1989.

R : $\text{NH}_2\text{--CO--NH}_2$. L'élément azote de symbole N est dans la 5e colonne du tableau périodique et sur la deuxième période. L'urée a été préparée par Friedrich Wöhler (1800-1882) en 1828 par hydrolyse acide de la cyanamide calcique :



On produit l'urée aujourd'hui par déshydratation du carbamate d'ammonium formé sous haute pression par une réaction entre un excès d'ammoniac et du dioxyde de carbone :



On l'utilise comme engrais.

La synthèse de Frédéric Wöhler (1800-1882) fut exploitée, plus tard, par les tenants d'un positivisme militant, contre les adeptes de la théorie de la "force vitale" soutenue par Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), et surtout par Justus Liebig (1803-1873), comme la preuve qu'on pouvait produire in vitro un constituant de la matière vivante à partir de composés inorganiques. La théorie de la force vitale fut présentée par les premiers de façon à ridiculiser les seconds. Ce que Berzelius désignait sous le nom de force vitale, c'est le fait, écrit-il, qu'un "corps vivant ne peut se produire sans graine et sans œuf", c'est le fait inexplicable et resté inexpliqué que les mêmes éléments "communs à tous les corps vivants s'organisent de façon déterminée et différente pour chaque espèce". Louis Pasteur (1822-1895), ruinant la théorie de la génération spontanée ne dira pas autre chose que Berzelius. Que l'urée ait été "produite par une voie entièrement inorganique" n'était donc pas une nouveauté qui put ébranler les convictions de Berzelius. Réprouvant cette utilisation de son travail, Wöhler, qui avait passé un an (1823-1824) à l'Institut Karolini de Stockholm pour apprendre la chimie chez Berzelius, se détourna de la chimie organique. Il réussit le premier à obtenir de l'aluminium en réduisant le chlorure d'aluminium par le potassium (1827) ; en 1823 il avait préparé le cyanate d'argent ($\text{N} \equiv \text{C--OAg}$) ; la même année Liebig s'aperçut que le fulminate d'argent ($\text{C} \equiv \text{N}^+ \text{--O}^- \text{Ag}$) avait la même composition : ils

venaient de découvrir l'isomérisie que Berzelius attribua à des différences d'arrangement des atomes.

6- Pour quels travaux (parmi d'autres) sont connus Gay-Lussac, Nobel, Pasteur, Brønsted et Sørensen ?

1. étude de l'acide tartrique
2. définition du pH
3. dissolution de la nitrocellulose dans la nitroglycérine
4. définition des acides et des bases
5. lois de dilatation et de combinaison des gaz ?

Limoges, 1989.

R : Gay-Lussac (5), Nobel (3), Pasteur (1), Brønsted (4), Sørensen (2).

Louis Pasteur, né à Dole, fut élève de l'École Normale Supérieure. Au cours d'un premier travail de recherche en cristallographie, il distingua les acides tartriques lévogyre et dextrogyre, faisant l'hypothèse qu'une dissymétrie moléculaire était à l'origine de leurs pouvoirs rotatoires opposés. Il distinguait la dissymétrie cristalline de la dissymétrie moléculaire et émit l'hypothèse que la seconde pourrait être la véritable ligne de partage entre le vivant et le monde inorganique. Professeur à Strasbourg puis à Lille, il s'intéressa aux fermentations (jus de betterave, bière, vin). De là il passa à d'autres maladies bactériennes (maladie des vers à soie, charbon qui décimait les ovins, choléra des poules). Par des expériences irréfutables, il anéantit la théorie de la génération spontanée et démontra contre Liebig que les fermentations étaient dues à la prolifération d'êtres vivants. Il développa des méthodes de stérilisation, d'antisepsie et d'asepsie dans le traitement des plaies, et prépara le vaccin contre la rage.

7- August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) a proposé en 1865 la formule d'un hydrocarbure. Lequel ?

Nancy-Metz, 1989.

R : Le benzène. Il avait proposé d'abord quelques formules semi-développées, pour l'acide acétique par exemple ; en 1858, en même temps que Couper et Butlerow, il attribua la valence 4 à l'atome de carbone (on disait "capacité de saturation" ou "atomicité", le mot "valence" ne sera proposé que 10 ans plus tard). L'idée d'un arrangement cyclique des atomes de carbone lui

vint, dit-il, à la suite d'un rêve : des rangées d'atomes dansaient en se tordant comme des serpents. "Et là, qu'est-ce que c'est ? L'un d'eux mord sa queue...". A l'instigation de Kekulé se réunit en 1860 à Karlsruhe le premier congrès international de chimie. C'est là que Cannizzaro, professeur à Gènes, s'appuyant sur "l'atomicité" de Kekulé, et sur la loi de Dulong et Petit pour calculer les masses atomiques à partir des chaleurs spécifiques (il avait travaillé à Paris chez Regnault en 1851-1852 sur les chaleurs spécifiques), réussit à rallier les jeunes chimistes à l'hypothèse atomique contre l'avis de chimistes confirmés comme Jean-Baptiste Dumas et Henri Sainte-Claire Deville. Le premier avait écrit (1837) : "Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience...", et le second : "je n'admets ni la loi d'Avogadro, ni les atomes, ni les molécules, refusant absolument de croire ce que je ne puis ni voir ni imaginer...".

8- A.-L. de Lavoisier (1743-1794) a donné son nom à l'oxygène ("oxigène"), mais à quel chimiste doit-on sa découverte ? A. Avogadro (1776-1856) est l'auteur d'une hypothèse faite presque simultanément par A.-M. Ampère (1775-1836) et devenue la loi d'Avogadro-Ampère. Énoncez cette loi. Qui a découvert le glycérol dans les produits de saponification des huiles ? Qui lui a donné son nom ("glycérine") et fait l'hypothèse qu'il s'agissait d'un alcool ? Qui a fait la synthèse d'un glycéride confirmant l'hypothèse précédente ?

d'après Toulouse, 1989.

R : Joseph Priestley (1773-1804) était "instituteur". Une "Histoire de l'électricité" qu'il publia en 1767 lui ouvrit les portes de la Société royale de Londres. La protection et la libéralité du Comte Shelburne lui permirent de monter un laboratoire. Il a préparé et étudié de nombreux gaz : le dioxyde de carbone et ses solutions aqueuses, son rôle dans la vie des plantes vertes, l'art de recueillir les gaz sur la cuve à mercure, en 1772 le dioxyde d'azote, le diazote et le chlorure d'hydrogène, en 1773 l'hémioxyde d'azote (N_2O), puis l'ammoniac, le dioxyde de soufre, l'acétylène, le dihydrogène ; il prépara le dioxygène dès 1771. Le "Traité chimique de l'air et du feu" que le suédois Charles-Guillaume Scheele (1742-1788) publia en 1777, montre qu'il avait indépendamment analysé l'air et isolé le dioxygène à la même époque. Priestley et Scheele restèrent cependant convaincus de l'existence du phlogistique, et c'est Lavoisier qui

sut proposer une théorie rendant compte des connaissances nouvelles. Priestley professait avec conviction des idées religieuses qui lui valurent des réactions d'intolérance à la fois des catholiques et du protestantisme officiel. Il accueillit la révolution française avec ferveur et fut fait citoyen français par la Convention, s'attirant des ennemis qui mirent le feu à son laboratoire et à sa demeure. Ayant perdu dans l'incendie tous ses documents, Priestley partit pour l'Amérique en 1794.

Amedeo Avogadro (1776-1850) était professeur à l'Université de Turin. Il distinguait les "molécules intégrantes" (que nous appellerions molécules) des "molécules élémentaires" (nos atomes). En 1811, se servant des travaux de Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) sur les rapports des volumes de gaz entrant en combinaison, il formula une hypothèse reprise en 1814 par Ampère : des volumes égaux de gaz différents renferment le même nombre de molécules.

On doit à André-Marie Ampère (1775-1836) des recherches d'analyse mathématique qu'il a appliquée à la mécanique rationnelle, à l'optique, à la physique des gaz et à la chimie. Il a créé l'électromagnétisme. Il fut professeur de physique à l'École Centrale de l'Ain ; les Écoles Centrales avaient été instituées par la Convention dans chaque département ; elles ont formé la plupart des savants de la première moitié du XIXe siècle et ont été remplacées par les lycées à partir de 1804. Ampère fut ensuite professeur de mathématique au lycée de Lyon, puis professeur à l'École Polytechnique et au Collège de France, et inspecteur général de l'Université. On le décrit comme un homme passionné, souvent distrait, fidèle à ses amis, alliant une culture scientifique universelle à un esprit de synthèse remarquable ; il a laissé un ouvrage important sur la "Philosophie des sciences" (1834). Ampère distinguait les "particules" (nos molécules) des atomes. La loi d'Avogadro-Ampère s'énonce ainsi : en phase gazeuse, les molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles (du moins pour les gaz parfaits), par suite "les masses molaires sont proportionnelles aux densités gazeuses" ou $M = 29 d$. Elle n'a eu qu'une importance limitée pour le développement des théories chimiques, jusqu'à ce que Ch. Gerhardt (1816-1856) en fit une règle féconde pour le classement des molécules organiques. Elle ne devint loi qu'à la fin du XIXe siècle avec les travaux sur les gaz de J.-D. Van der Waals (1837-1923).

Les lois qui ont joué un rôle fondateur sont :

- la loi de Gay-Lussac (1808) : les gaz se combinent toujours dans des rapports de volume simples,
- la loi énoncée en 1819 par P.-L. Dulong (1785-1838) et A. T. Petit (1791-1820) : le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est une constante,
- la loi de l'isomorphisme énoncée en 1820 par E. Mitscherlich (1794-1863) : deux substances qui ont des formes cristallines semblables doivent avoir des formules analogues.

C'est Charles-Guillaume Scheele (1742-1786), pharmacien à Köping (Suède) qui a découvert la présence du glycérol ("principe doux des huiles") dans les eaux résiduaires de la saponification d'une huile d'olive par la litharge (PbO). On préparait ainsi un "emplâtre" (cicatrisant) en pharmacie. Chevreul (1786-1889) reconnut, entre 1813 et 1818, la nature des savons (sels d'acides gras), et celle des corps gras (esters) ; il fit l'hypothèse que le glycérol jouait dans les corps gras le rôle de l'éthanol dans l'acétate d'éthyle. (Évidemment, il ne s'exprimait pas avec les noms d'aujourd'hui). Vers 1850, Gélis, préparateur de Jules Pelouze (1807-1897) au Collège de France, puis Marcelin Berthelot (1827-1907) réalisèrent la synthèse de glycérides, apportant ainsi la confirmation qu'il s'agissait d'esters du glycérol.

9- Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) fut l'un des chimistes les plus influents de sa génération. Il reconnut la parenté du chlore, du brome et de l'iode qu'il appela "halogènes". Qui a découvert le chlore, le brome, le fluor ? Que signifie "halogène" ?

d'après Toulouse, 1989.

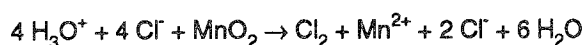
R : Comme beaucoup de chimistes à son époque (Chaptal, Berthollet), Berzelius était médecin avant de devenir chimiste. Il fut professeur de médecine et de pharmacie à Stockholm à partir de 1807, et secrétaire de l'Académie de Stockholm en 1818. Il ne conserva que cette dernière charge à partir de 1832. En 1818 il avait enthousiasmé les savants français au cours d'un voyage à Paris. Utilisant un terme proposé par W.-H. Richter (1762-1807), on appelait "équivalent chimique" la quantité d'une substance susceptible de se combiner avec une quantité donnée d'une autre choisie comme référence. Berzelius donna un tableau précis des "équivalents" en attribuant le nombre 100 à l'oxygène. Se faisant l'apôtre de la théorie

atomique (1808) de J. Dalton (1766-1844), il proposa un système de formules chimiques (1818) dans lequel les atomes sont représentés par l'initiale de leurs noms latins affectée de coefficients ; érigeant en système une idée initiale de Davy, il considérait que les corps composés étaient constitués d'une partie électropositive et d'une partie électronégative : un sel tel que le sulfate de sodium résultant de l'union d'un "acide" (l'anhydride sulfurique ou trioxyde de soufre SO_3) avec une "base" (oxyde métallique, Na_2O), en lesquels il s'attendait à le décomposer par électrolyse. Il a établi un classement électrochimique des éléments et des oxydes ; quand deux éléments s'unissaient pour former une combinaison binaire, on savait lequel était l'élément électropositif de la combinaison. Mais c'est à J.-W. Ritter (1776-1810) qu'on doit d'avoir découvert que "la série des tensions des métaux", ingénieusement établie par A. Volta (1745-1827), n'était pas différente de la série d'oxydation des métaux. Ce sont H. Davy (1778-1829), puis J.-F. Daniell (1790-1845) qui ont perfectionné ce classement. Berzelius a découvert le calcium, le strontium, le baryum, le sélénium et le thorium. Il a introduit les concepts d'isomérisie et de catalyse. Son "Traité de chimie" fut le "bréviaire" des chimistes pendant un demi-siècle. Il fut le "directeur de conscience" des chimistes européens pendant la première moitié du XIX^e siècle. H. et G. Rose, F. Wöhler, F. Mitscherlich, L. Gmelin apprirent la chimie chez lui. Il soutenait la théorie de la force vitale, selon laquelle "un corps vivant ne peut se produire sans graine et sans œuf" ; cette théorie fut mal comprise par certains qui crurent que les constituants des êtres vivants ne pourraient jamais être synthétisés in vitro.

* Le dichlore fut découvert par Charles-Guillaume Scheele (1742-1886), le dibrome par Antoine-Jérôme Balard (1802-1876), et le fluor par Henri Moissan (1852-1907).

Scheele (1742-1786) était pharmacien à Köping (Suède) ; excellent expérimentateur et analyste, il isola le dioxygène à peu près en même temps que Priestley et Lavoisier ; il l'appelait "air de feu", et l'obtenait notamment en chauffant du dioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique ; il signala que la lumière faisait noircir les sels d'argent, il découvrit l'acide citrique (citron), l'acide malique (pomme), isola l'acide oxalique de l'oseille, découvrit l'acide lactique (lait), l'acide gallique (noix de galle), le glycérol ("principe doux des huiles"), distingua la baryte (BaO , "terre pesante")

de la chaux (CaO), isola l'acide molybdique, reconnut que le graphite était du carbone, isola l'acide arsénique, l'acide tungstique et l'acide cyanhydrique. On croit qu'il mourut empoisonné par ce dernier. Il obtint le "vert de Scheele", matière tinctoriale, en traitant une solution de sulfate de cuivre (II) par une solution d'arséniate de potassium, et le "caméléon minéral" (permanganate de potassium) en chauffant le dioxyde de manganèse avec du nitrate de potassium ; il obtint l'acide méthanoïque en distillant du sucre avec de l'acide sulfurique et du dioxyde de manganèse ; il découvrit surtout le dichlore par action du dioxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique. Il l'appelait "acide muriatique déphlogistiqué". Néanmoins, il resta fidèle aux idées de Stahl sur le phlogistique.



Il revenait à Davy, interprétant des expériences de Gay-Lussac et Thénard, de démontrer que le dichlore est un corps pur simple contre l'avis de Berthollet.

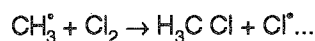
* Balard (1802-1876) était préparateur de chimie à la faculté des sciences de Montpellier. En 1826, il découvrit le brome qu'il appela "muride", dans les eaux-mères des marais salants : de ces eaux riches en sulfate de magnésium, il avait déjà extrait du sulfate de sodium (cher) à un haut degré de pureté, en leur ajoutant du chlorure de sodium (meilleur marché) et en laissant reposer la solution en couches minces, en dessous de 0 °C. Dans ces conditions, le sulfate de sodium cristallise. L'évaporation des eaux résiduaires au soleil laissait déposer des sulfates de potassium et de magnésium. Ce sont Gay-Lussac et Thénard qui proposèrent le nom de "brome" (qui signifie "puant"). Balard obtint le diplôme de pharmacien la même année. En 1834, il remplaça son maître Anglada à Montpellier, puis en 1842, Thénard à la Sorbonne, avant de devenir professeur au Collège de France en 1851.

H. Moissan (1852-1907) fut professeur à l'École de Pharmacie de Paris en 1886, puis à la Sorbonne (1900) ; outre sa découverte du fluor par électrolyse d'un mélange fondu anhydre d'acide fluorhydrique HF et de fluorure de potassium KF (qu'on appelait "bifluorure de potassium"), il est connu pour avoir inventé le four électrique et tenté de produire des diamants artificiels ; il a eu le prix Nobel de chimie en 1906.

* L'iode fut découvert en 1811 par J.-B. Courtois (1777-1838), "salpêtrier" originaire de Dijon, dans

étape d'initiation : $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^\bullet$

étapes de propagation : $\text{Cl}^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HCl}$



étape de rupture : $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3 + \text{M}^*$

M est une molécule quelconque, *M*^{*} est la molécule *M* à l'état excité qui emporte l'excès d'énergie née de la combinaison des deux radicaux $\text{CH}_3^\bullet$.

Liebig est connu pour ses travaux de chimie analytique élémentaire. L'oxyde de Cu (II) transforme le carbone et l'hydrogène des corps organique en CO_2 et H_2O qui sont ensuite fixés par la potasse caustique (K_2O) ou la chaux (CaO) et par l'acide sulfurique ou le chlorure de calcium. On détermine leurs masses par pesées. Il découvrit le "radical" (groupe) benzoyle avec Wöhler (1832) et l'acétaldéhyde (1834). Recommandé par A. de Humbolt (comme J.-B. Dumas), il était venu étudier la chimie à Paris en 1823 au laboratoire de Vauquelin. Il connut Thénard, Dulong et Gay-Lussac. A l'Université de Giessen, à partir de 1824, il avait fondé un enseignement expérimental de chimie. Puis il fut professeur à Heidelberg (1850) et à Munich (1852). Il a formé la plupart des savants et industriels allemands auxquels on doit les progrès de la chimie dans la seconde moitié du XIX^e siècle : Hofmann, Erlenmeyer, Kolbe, Kekulé ; Wurtz, Gerhardt, Regnault sont passés dans le laboratoire de Liebig. En France, Edmond Frémy (1814-1894), auteur d'une encyclopédie chimique, avait créé au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris un laboratoire-école sur le modèle de celui de Liebig en 1864 ; faute de moyens il dut le fermer en 1893. Seule l'École de Pharmacie posséda un laboratoire d'enseignement, à partir de 1831. On pouvait apprendre la chimie dans des laboratoires d'enseignement privé : c'est dans celui qu'avaient ouvert Fourcroy et Vauquelin que Chevreul apprit la chimie. Pelouze eut le sien qui accueillit Berthelot, Gerhardt. Mais aucun n'eut l'ampleur de celui de Liebig.

Malheureusement, Liebig utilisa son influence à défendre aussi quelques idées fausses : la théorie de la force vitale, celle des équivalents contre la théorie atomique et l'assimilation de l'azote atmosphérique par les plantes ; il recusa aussi, contre Pasteur, l'origine biochimique des fermentations et il prit parti contre le concept de catalyse introduit par Berzelius, bloquant malheureusement ainsi les recherches sur le sujet.

En réalité, le chloroforme fut découvert en 1831 par Eugène Soubeiran (1792-1858), auteur d'un remarquable "traité de pharmacie" ; Soubeiran fut directeur de la pharmacie centrale des hôpitaux civils et professeur à l'École de pharmacie, puis à la faculté de médecine de Paris. Il traitait l'éthanol par l'hypochlorite de calcium, puis il distillait le mélange avec une grande quantité d'eau. C'est Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) qui a déterminé la composition élémentaire du chloroforme en 1835 et qui lui a donné ce nom rappelant une analogie de formule de composition avec l'anhydride méthanoïque ("acide formique anhydre"). On écrivait alors Cl pour Cl_2 :



$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ ou $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{C} \end{array}$ pour l'anhydride méthanoïque

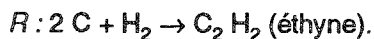
et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$ pour le chloroforme (au lieu de $\text{CHCl}_3 \times 2$)



Ce sont Liebig et Dumas, en 1837, oubliant un moment leur "concurrence", qui démontrèrent que les "acides polybasiques" (polyacides) pouvaient se représenter de façon plus simple et plus générale dans la conception des hydracides de Davy que dans celle des acides oxygénés de Berzelius héritée de Lavoisier. En 1830, on considérait qu'un sel était le produit de la combinaison d'un "acide" et d'une "base" : le nom d'acide s'appliquait à ce que nous appelons aujourd'hui anhydride (CO_2 , SO_3 ...), et nos acides portaient le nom d'hydrates d'acides ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Les bases correspondaient à nos oxydes métalliques. Les sels tels que l'hydrogénosulfate de potassium étaient considérés comme des composés de l'acide et du sel neutre [$1/2 (\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)$]. La théorie des polyacides fut faite en 1833 par Thomas Graham (1805-1869) à propos des phosphates et des arsénates. Graham était professeur à Glasgow, puis il alla à Londres où il fit à partir de 1860 des travaux magistraux sur l'osmose et la diffusion.

12- Marcelin Berthelot (1827-1907) réalisa la synthèse de l'acétylène en faisant passer un courant de dihydrogène gazeux dans une enceinte où se produisait un arc électrique. L'enceinte porta le nom "d'œuf électrique" à cause de sa forme. Quel est le nom de l'acétylène dans la nomenclature recommandée par l'UICPA ? quelles sont ses formules, brute, moléculaire et développée plane ?

d'après Toulouse, 1989.



On appelle formule brute d'un corps pur, une formule qui traduit sa composition élémentaire, ici $(CH)_n$. Lorsqu'on connaît la masse molaire moléculaire, on peut fixer la valeur de n et écrire la formule moléculaire C_2H_2 . La formule développée plane précise la place des liaisons interatomiques : $H-C \equiv C-H$, sans prétendre donner des indications sur la forme de la molécule dans l'espace. La molécule d'éthyne est linéaire.

Ce fut J. Dalton (1766-1844) qui associa le premier aux éléments des symboles circulaires représentant une masse de matière (1803), en référence à $\odot = 1$ pour l'hydrogène ; il les groupa en formules stoechiométriques pour les corps composés : $\emptyset$ pour l'azote, O pour l'oxygène, $\odot$ pour l'hydrogène, $\odot O$ pour l'eau. Reprenant l'idée, Berzelius proposa un système de formules qui exprimait la composition élémentaire (1818) par des lettres et des exposants, il se basait sur des considérations expérimentales et prenait pour référence l'oxygène avec $O = 100$. Rapprochant la loi des volumes de Gay-Lussac et l'hypothèse de Dalton, il attribuait à l'eau la formule H^2O , à l'oxyde de carbone CO , et au gaz carbonique CO^2 . En 1826, il révisé sa notation, il prend pour base l'hydrogène avec $H = 1$, il barre les lettres horizontalement pour exprimer leur doublement et il remplace les oxygènes par des points, ainsi il écrit $\overline{H}_2$ pour H_2O ; cette révision tient compte des lois récentes de Dulong et Petit (1819) ("la chaleur spécifique des corps multipliée par le poids atomique donne le plus souvent le même nombre"), et de Mitscherlich qui fut son élève ("les corps contenant le même nombre d'atomes reliés de la même manière prennent la même forme cristalline ; il s'ensuit que dans une série de corps isomorphes, la formule de composition doit être analogue"). Il s'appuie surtout sur le résultat d'analyses et sur des analogies chimiques expérimentales.

Dumas, essayant de construire le système atomique sur la loi d'Avogadro-Ampère, se heurta à des anomalies, il n'imaginait pas que les corps simples pussent être polyatomiques ; les densités de vapeur de certains corps, parce qu'ils se dissocient à l'état gazeux, changeaient avec la température (c'est A. Cahours (1813-1891) qui donnera cette explication (1845) en étudiant la dissociation du pentachlorure de phosphore). En 1836, il renonça à tenir pour vraies la loi d'Avogadro et l'hypothèse atomique, s'en tenant à la doctrine des équivalents qu'il imposera aux

chimistes français jusque dans les années 1880. Néanmoins, par son *Traité de chimie*, il a contribué plus que Berzelius à répandre l'usage des formules et il est l'un des premiers à mettre les réactions en équations : A. Laurent (1808-1853), Ch. Gerhardt (1816-1856) et Cahours généraliseront cet usage.

Les premières formules développées sont dues à A. Kekulé (1829-1896) vers 1865. Les formules stéréochimiques ont été introduites en 1874 par J. H. van't Hoff (1852-1911), et par J. A. Le Bel (1847-1930). La question de l'arrangement des atomes préoccupait les chimistes depuis longtemps (Dalton écrivait : "quand trois particules (atomes) ou plus d'un fluide élastique (gaz) sont combinées en une, il est à supposer que les particules de même genre se repoussent mutuellement et prennent une position en conséquence" ; Chevreul, 1823 ; Berzelius et l'isomérisation, 1830).

M. Berthelot réalisa la synthèse de glycérides (1854), généralisant celle de la butyrine par Gélis, et vérifiant l'hypothèse de Chevreul (1816) selon laquelle le glycérol était un alcool. Il fit la synthèse du benzène, refit celle de l'éthanol (Hennel, 1828) ; vantant les mérites de la synthèse contre l'analyse, et passant sous silence ou caricaturant les travaux de ses prédécesseurs ("la force vitale" de Berzelius), en synthèse organique ou en histoire des sciences, pour mieux exalter sa propre contribution aux développements de la chimie, Berthelot fut professeur à l'École de pharmacie (1859), puis au Collège de France (1865). Il fut ministre de l'Instruction publique (1886-1887) et des Affaires étrangères (1895-1896). Personnage influent, ce docteur savait mettre en valeur ses travaux, reléguant loin de Paris ceux qui ne partageaient pas sa philosophie, comme Duhem. Il porte une part de responsabilité dans le retard mis à enseigner en France l'hypothèse atomique. En 1840, G. H. Hess (1802-1856) à Saint-Petersbourg, énonçait la loi selon laquelle le dégagement total de chaleur qui accompagne un phénomène chimique ne dépend pas des étapes intermédiaires. J. Thomsen (1826-1902), de Copenhague, en déduisait que de toutes les réactions possibles, c'est la plus exothermique qui se produit. Berthelot reprit l'idée et s'en fit l'ardent diffuseur ("Principe de Berthelot"). C'était oublier C.-L. Berthollet (1748-1826) qui avait montré que le résultat d'une réaction dépend des concentrations aussi bien que de la nature des réactifs, au moment même (1867) où ses idées étaient remises à jour à Christiania (Suède) par

M. Guldberg (1836-1902) et P. Waage (1833-1900). Ces derniers leur donnèrent la forme mathématique de la "loi d'action de masse". J. Thomsen l'adopta en 1869, contrairement à Berthelot qui s'en tint à son "principe".

13- En 1865, un chimiste allemand proposa deux représentations de la molécule de benzène. Lesquelles ? Qui était-il ?

Toulouse, 1989.

R : August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) fut l'élève de Liebig à Giessen, puis de J.-B. Dumas à Paris. Il travailla ensuite en Suisse, puis à Londres, acquérant une culture et des relations internationales. Il enseigna à Heidelberg (Allemagne), puis à Gand (Belgique) entre 1858 et 1867, avant de se retrouver à Bonn. C'est à Gand qu'il accomplit ses travaux les plus remarquables. Mais c'est à Londres où il s'inspira de discussions avec Odling et Müller, élèves de Williamson, qu'il eut l'idée de l'enchaînement et du groupement des atomes.

Le terme "équivalent" s'appliquait à des poids de matière susceptibles de se combiner au même poids d'une autre prise comme référence. On obtenait ainsi des tables de nombres proportionnels. 8 g était "l'équivalent" de l'oxygène pour 1 g d'hydrogène (dans l'eau), 6 g était "l'équivalent" du carbone (dans l'éthène). Ce sont A. Laurent (1808-1853) et Ch. Gerhardt (1816-1856) qui établirent clairement la distinction entre le poids atomique d'un corps et son "équivalent", en remarquant qu'on ne peut fixer ou enlever du carbone à une combinaison que par quantités multiples de 12. En 1856, seuls Williamson et Gerhardt adoptaient 12 pour le poids atomique du carbone. Partant de là, Williamson suggéra de considérer comme équivalents les atomes ou les groupes susceptibles de se remplacer. Reconnaisant ce qu'il devait aux idées de Williamson et Odling, Gerhardt et Wurtz, Kekulé classa (1858) les éléments et les groupes d'atomes d'après leur "atomicité" (que nous appelons "valence"). Couper (qui travaillait à Paris au laboratoire de Wurtz) présenta en même temps que Kekulé l'hypothèse de l'enchaînement du carbone avec lui-même ; il considérait que c'était une caractéristique de la chimie organique. La tétra-atomicité du carbone (1858) permit d'expliquer la constitution d'un grand nombre de substances organiques que Kekulé désigna sous le nom de "substances grasses" (les composés aliphatiques sont toujours désignés par le nom de "série grasse").

En 1865, il l'appliqua aux composés aromatiques ; il établit une formule en chaîne carbonée fermée à doubles liaisons alternées, puis en 1866 la formule hexagonale du benzène. D'autres formules furent proposées (Dewar, Claus, Ladenburg), elles furent contestées par Baeyer sur la base des produits de substitution qu'elles faisaient prévoir. Finalement Baeyer proposa une formule qu'il appela "idéale" dans laquelle tous les carbones sont égaux.



Dewar



Claus



Ladenburg

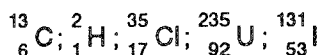


Baeyer

Aujourd'hui, on admet que ni l'une, ni l'autre formule de Kekulé ne représentent bien le benzène : celle-ci est "entre les deux". On dit que ce sont des "formules limites" ou des "formes mésomères", et pour signaler le fait, on écrit :



14- Henri Becquerel (1852-1908) a redécouvert la radioactivité de l'uranium en 1896. Parmi les isotopes suivants, lesquels sont radioactifs ?

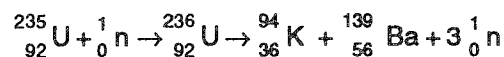


d'après Toulouse, 1989.

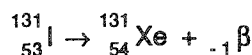
R : Röntgen venait de découvrir les rayons X. S'inspirant des expériences faites en 1857 par Abel Niepce de Saint-Victor (1805-1870), "sous le regard de Chevreul" (1786-1889), H. Becquerel constata que des sels d'uranium impressionnent, à distance et dans l'obscurité, une plaque photographique. Il montra que c'était une propriété de l'élément uranium et qu'il n'était pas nécessaire d'avoir exposé au préalable le sel d'uranium à la lumière, ce que croyaient Niepce de Saint-Victor et Chevreul.

Sont radioactifs : ${}^{235}_{92}\text{U}$ et ${}^{131}_{53}\text{I}$

L'uranium 235 constitue 0,72 % de l'uranium naturel, il capte un neutron pour donner l'uranium 236 qui subit la fission :



L'iode 131 émet des rayons β avec une période (temps de demi-vie) de 8 jours :



Le carbone 13 présente le phénomène de résonance magnétique nucléaire, ce qui permet

d'étudier le squelette carboné des molécules organiques par RMN. Il n'est pas radioactif, le deutérium non plus ; ce dernier sert dans les études de mécanismes réactionnels : la rupture d'une liaison C-¹H étant environ 7 fois plus rapide que celle d'une liaison C-²H, on peut savoir si la rupture d'une telle liaison C-H intervient ou non dans l'étape cinétiquement déterminante d'une réaction. En outre, la RMN du deutérium est utilisée pour détecter des fraudes (procédé Martin) : les rapports isotopiques ¹H/²H des différents groupes hydrogénés des produits (arômes, alcool) varient avec leur origine (éthanol de raisin ou de betterave, arômes naturels ou de synthèse, schémas de synthèse...).

15- Prenant la suite des travaux de Becquerel, une chimiste d'origine polonaise obtiendra deux fois le prix Nobel. Qui est-elle ?

d'après Toulouse, 1989.

R : Marie Curie-Sklodowska (1867-1934) partagea avec Pierre Curie (1859-1906) et Henri Becquerel (1852-1908) le prix Nobel de Physique en 1903 pour la découverte du radium. Elle reçut le prix Nobel de Chimie en 1911 pour l'étude de cet élément.

16- Parmi les prix Nobel suivants, lesquels sont des chimistes ? Marie Curie, Ziegler, Lorentz, Lehn, Néel.

d'après Versailles, 1989.

R : Marie Curie découvrit le radium ; elle eut le prix Nobel de Physique avec Pierre Curie et Henri Becquerel en 1903 pour cette découverte, et le prix Nobel de Chimie en 1911 pour l'étude de cet élément.

Ziegler et Natta eurent le prix Nobel de Chimie en 1963 pour la découverte de catalyseurs organométalliques permettant d'obtenir des polymères stéréoréguliers.

Jean-Marie Lehn partagea le prix Nobel de Chimie en 1987, avec Cram et Pedersen, pour avoir préparé des molécules cycliques capables d'enfermer sélectivement d'autres molécules ou des ions en formant avec eux des complexes. Ces macrocycles sont utilisés pour éliminer des ions toxiques tels que Pb²⁺ et Hg²⁺.

Hendrick Antoon Lorentz (1853-1928) eut le prix Nobel de Physique en 1902 pour son interprétation de l'effet observé en 1896 par Pieter Zeeman (1865-1943) qui partagea ce prix avec Lorentz : lorsqu'un gaz est soumis à un champ d'induction

magnétique intense, chacune de ses raies spectrales est remplacée par plusieurs raies. Lorentz fut professeur à Leyde (Pays-Bas) à partir de 1878, puis directeur de l'Institut Teyler d'Harlem (1912). Zeeman fut professeur à Leyde de 1890 à 1900, puis à Amsterdam où il dirigea l'Institut de Physique à partir de 1908.

Louis Néel (né en 1904) eut le prix Nobel de Physique en 1970 pour ses travaux sur le ferrimagnétisme.

17- Qui a découvert la chiralité de l'acide tartrique ?

d'après Aix-Marseille, 1990.

R : Par un examen minutieux des cristaux de tartrate double de sodium et d'ammonium doué de pouvoir rotatoire et de paratartrate inactif (racémique), Louis Pasteur (1822-1895) établit que la chiralité est associée à une dissymétrie moléculaire.

18- Associer les noms des découvreurs, leur découverte et l'année où on leur a attribué le prix Nobel pour ces travaux.

- Rutherford (1), Pauling (2), Altman et Cech (3)
- modèle de l'atome (a), propriétés catalytiques de l'ARN (b), structure des molécules (c)
- 1989, 1908, 1954.

Aix-Marseille, 1990.

R : (1) (a) 1908 – (2) (c) 1954 – (3) (b) 1989.

19- Qui a découvert l'asymétrie moléculaire ? Lavoisier, Pasteur, Berthelot ou van't Hoff ?

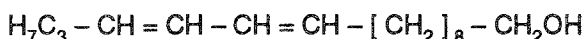
d'après Clermont-Ferrand, 1990.

R : Louis Pasteur (1822-1895), sur les tartrates (acide tartrique HOOC-CHOH-CHOH-COOH). Jacobus van't Hoff en Hollande a fait l'hypothèse que les assemblages d'atomes sont tridimensionnels et le carbone tétraédrique, en même temps que Joseph Le Bel en France.

20- Le bombykol est la première phéromone à avoir été isolée : il a fallu 500 000 femelles de ver à soie pour obtenir 6 ng (1 ng = 10⁻⁹ g) de bombykol ou hexadéca-10, 12-diène-1-ol. Qui a réussi cette extraction ? Quand ? Quelle est la formule du bombykol ? Quel(s) type(s) d'isomérisation présente-t-elle ? combien d'isomères peut-on prévoir ?

Poitiers, 1990.

R : Butenandt de 1959 à 1962



Cette formule présente deux cas de stéréoisomérisie géométrique et correspond à 4 stéréoisomères ZZ, EE, ZE et EZ. Le bombykol est le stéréoisomère de configuration 10-E, 12-Z.

21- Un grand savant français (1822-1895) commença sa carrière par des travaux sur la dissymétrie des cristaux. Pour quels travaux est-il plus connu ?

Rennes, 1990.

R : Louis Pasteur découvrit que le tartrate double de sodium et de potassium présentait deux types de cristaux non superposables les uns aux autres, il attribua l'existence du pouvoir rotatoire des tartrates à une dissymétrie moléculaire qui est à l'origine de leur dissymétrie cristalline.

Il est plus connu pour ses travaux sur les fermentations, le vaccin antirabique et la fondation de l'Institut Pasteur.

22- Quels étaient les 4 éléments d'Aristote ? A quelle période les alchimistes exerçaient-ils leur "art" ? Quel but poursuivaient-ils ? Quelles matières premières utilisaient-ils ?

Bordeaux, 1991.

R : Selon Berthelot (1827-1907) ("Les origines de l'Alchimie", 1884), c'est Empédocle (484-424 avant J.-C.) qui "est le fondateur de la doctrine des 4 éléments". Ils correspondaient aux apparences et aux états physiques de la matière : la terre comme symbole de l'état solide et de la sécheresse ; l'eau symbole de l'état liquide et du froid ; l'air symbole de l'état gazeux et de la volatilité ; le feu, support de la lumière, de la chaleur et des phénomènes électriques. Cette conception sera reprise par l'école d'Aristote (384-324 avant J.-C.), elle dominera jusqu'à la fin du Moyen Age dans le monde occidental chrétien et aura beaucoup d'influence au XVIIe siècle après un développement dans le monde arabe.

L'alchimie est une philosophie assortie de pratiques qui va de la fin du IIIe siècle au XVIIe siècle. Selon Chevreul (1786-1889) ("Résumé d'une histoire de la matière depuis les philosophes grecs jusqu'à Lavoisier inclusivement", 1877), les motifs des alchimistes furent "de satisfaire l'amour de la richesse en cherchant la transmutation des métaux communs en or et en argent et celui des pierres communes en pierres précieuses ; plus tard ce fut celui de combattre la maladie en assurant la longévité au moyen des panacées, des élixirs, etc.". Chaptal (1756-1832) ("Eléments de

Chymie", an III de la République) est plus concis : "faire de l'or" et "prolonger ses jours".

Ils utilisaient le soufre, le charbon, le mercure, mais aussi le cuivre, le plomb, l'étain, la chaux, l'alun...

23- Gay-Lussac (1778-1850) fut préparateur de Berthollet (1748-1822) ; il fit des travaux sur la dilatation des gaz après plusieurs ascensions en ballon ; il étudia les métaux alcalins (découverts par Humphrey Davy (1778-1829) en Angleterre), l'iode et les composés oxygénés du chlore. Où se trouvent les alcalins dans le tableau périodique, citer 3 éléments alcalins, à quelle famille appartient l'iode ?

Bordeaux, 1991.

R : Les alcalins sont dans la première colonne ; il s'agit du lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), mais aussi rubidium (Rb), césium (Cs) et Francium (Fr, radioactif). Leur nom rappelle une plante salée des bords de mer (*Salsola kali*) dont les cendres servaient à préparer la soude pour la savonnerie et la verrerie. "Al kali" est un mot arabe signifiant "le sel".

L'iode est un halogène comme le fluor (F), le chlore (Cl) et le brome (Br). Leur nom signifie "qui engendre le sel", il a été donné à cette famille d'éléments par Berzelius (1779-1848).

24- Barton a partagé le prix Nobel de chimie avec Hassel en 1969. Pour quels travaux ?

d'après Orléans-Tours, 1991.

R : Barton a contribué au développement de la stéréochimie. O. Hassel a le premier étudié la géométrie du cyclohexane par diffraction électronique, démontrant que cet hydrocarbure avait la conformation d'une chaise aplatie avec des angles C-C-C de 111°.

25- Un prix Nobel de médecine a le même nom qu'un détective célèbre. Quels travaux lui ont valu le prix Nobel ?

Caen, 1991.

R : J.D. Watson partagea le prix Nobel de médecine avec E. Crick et M. Wilkins en 1962 pour leurs travaux sur la structure en double hélice de l'ADN.

26- Qu'est-ce que le nombre d'Avogadro ? A quelle époque vivait Avogadro ? Quels savants se sont occupés de nomenclature chimique :

Lavoisier, Dewar, Avogadro, Sabatier, Berzelius ?

d'après Rouen, 1991.

R : C'est le nombre d'atomes contenus dans une mole de l'isotope 12 du carbone. $N = 6,023 \cdot 10^{23}$.

En 1811, Amedeo Avogadro (1776-1856) a formulé l'hypothèse que des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contenaient le même nombre de molécules. Cette hypothèse fut reprise par André Ampère (1775-1836) en 1814. Lavoisier, avec Guyton de Morveau qui avait fait une première proposition, Fourcroy et Berthollet sont les auteurs de la Nomenclature chimique. Berzelius a proposé un système de formules chimiques et Dewar une formule développée du benzène.

27- La classification périodique des éléments que nous utilisons, provient d'une autre, proposée par un chimiste russe. Quel était le principe de classement ? Quel est celui du classement actuel ?

Versailles, 1989.

R : Dans le tableau de Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907), les éléments étaient classés par ordre de masse atomique croissante, en respectant des analogies de propriétés. On dut ainsi laisser des places vides pour que les éléments apparentés se trouvent dans la même colonne. Aujourd'hui le principe de classement est le numéro atomique (nombre de protons du noyau), et on place sur une même ligne les éléments qui ont la même couche électronique externe. Les éléments de la première colonne sont les alcalins, ceux de la deuxième colonne sont les alcalino-terreux, ceux de l'avant-dernière colonne sont les halogènes, ceux de la dernière colonne sont les gaz rares.

L'idée de trouver un fil conducteur entre les éléments n'était pas nouvelle. Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) avait classé les métalloïdes en 1827 en fonction de leur "capacité" pour l'hydrogène (valence). W. Prout (1785-1850) en 1815-1816 avait émis l'hypothèse que les masses atomiques des éléments pourraient être des multiples de celle de l'hydrogène. Le belge Jean-Servais Stas (1813-1891), sous la conduite de Dumas entreprit des mesures très précises pour vérifier cette hypothèse. La masse atomique du chlore en particulier fit abandonner l'hypothèse (on ignorait l'existence et le concept d'isotopes).

J.-W. Dobereiner (1780-1849) avait entrepris de classer les éléments connus dès 1829, il les groupait par triades de propriétés voisines : Cl, Br, I, ou Ca, Sr, Ba...

Les controverses au sujet des atomes vinrent compliquer ces tentatives :

J. Dalton (1766-1844) est l'auteur de la théorie atomique (1803-1808), à son époque l'hypothèse relevait d'une conception "a priori" sans support expérimental. Dalton ne distinguait pas la molécule de l'atome. la nouveauté fut d'attribuer une masse à un symbole et à un élément. Ses formules stoechiométriques pour les "atomes" des corps composés sont conçues selon un principe de simplicité. Berzelius voit un lien avec la loi des volumes de Gay-Lussac ("les gaz se combinent toujours dans des rapports de volume simples") ; il distingue des atomes simples élémentaires et des atomes composés, sur des bases expérimentales (lois de Gay-Lussac, de Dulong et Petit, et de Mitscherlich). Dumas distinguait l'atome chimique (atome) de l'atome physique (molécule), sans bien saisir leur relation. C'est V. Gaudin (1804-1880) qui différencia avec le plus de clarté l'atome indivisible de la molécule (groupe isolé d'atomes) en 1833. S'appuyant sur les travaux de Gay-Lussac, dès 1811, Avogadro distinguait la molécule intégrante (molécule) des molécules élémentaires (atomes), suivi par Ampère (1814) qui reconnaissait des particules (molécules) et des atomes.

C'est Chevreul (1786-1889) qui semble avoir eu les idées les plus nettes. En 1823, il définissait "l'espèce chimique" (corps pur) comme une "collection de corps (molécules) identiques par la nature, la proportion et l'arrangement de leurs éléments (atomes)". Cette définition prévoit l'isomérisie avant que Berzelius lui donne un nom (1832). Les travaux de Liebig et de Dumas sur les "radicaux" organiques (groupes d'atomes) (1837), ceux de Cahours sur les densités de vapeur anormales (1844), sur les dérivés hydrocarbonés du phosphore (1856) et du soufre (1865), et sur les organométalliques (1860), les théories de Dumas sur la substitution (1835), d'A. Laurent sur les "noyaux" et de Ch. Gerhardt sur les types, ont progressivement contribué à distinguer l'atome de l'équivalent.

Après le congrès de Karlsruhe (1860) qui entérine cette distinction, le géologue A.F. Béguyer de Chancourtois (1819-1886) classa les éléments par masses atomiques croissantes sur une hélice (1862-1863) de façon à faire apparaître sur une

même génératrice les éléments analogues. John Alexander Newlands (1837-1898) avec le même principe, classait les éléments en colonne et il changeait de colonne tous les huit éléments ; il constata que les éléments d'une même ligne présentaient des analogies de propriétés. L. Meyer (1830-1895) fit paraître sa table (1870) presque en même temps que Mendeleïev.

Relativement au principe du classement par masses atomiques croissantes, des inversions s'imposèrent. Il fallut attendre les interprétations de la radioactivité pour donner un sens physique au rang d'un élément dans la classification périodique basée sur les analogies de propriétés. C'est Jean Perrin qui mesura le nombre d'Avogadro. Son ouvrage ("Les atomes", 1913) vient d'être réédité par Flammarion (1991).

II – INVENTIONS ET DÉCOUVERTES

1- Les noms de chimistes (désignés par une lettre) sont associés à ceux de produits (désignés par un chiffre) qu'ils ont fait connaître. Établir les associations qui conviennent :

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| (1) chlorure d'aluminium | (A) Deacon |
| (2) fluor | (B) Solvay |
| (3) carbonate de sodium | (C) Chaptal |
| (4) pénicilline | (D) Moissan |
| (5) chlore | (E) Friedel et Crafts |
| (6) nickel | (F) Fleming |
| (7) vin | (G) Sabatier et Sanderens |
| (8) glycol | (H) Wurtz |

d'après Concours national 1989.

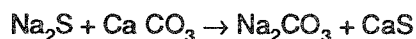
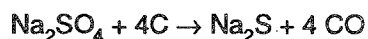
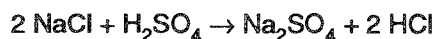
R : 1-E ; 2-D ; 3-B ; 4-F ; 5-A ; 6-G ; 7-C ; 8-H.

* Le chlorure d'aluminium AlCl_3 sert de catalyseur (acide de Lewis) dans les substitutions électrophiles aromatiques de Friedel et Crafts (alkylation, acylation). A Strasbourg, Charles Friedel (1832-1899) fut l'élève de Pasteur. Il fit progresser la connaissance des composés carbonylés et la synthèse du pentylbenzène catalysée par AlCl_3 (1877) ouvrit la voie à celle de colorants et de nombreux produits pharmaceutiques. Il succéda à Adolphe Wurtz (1817-1884), protestant et strasbourgeois comme lui, et devint professeur de chimie organique à la Sorbonne. L'américain James-Mason Crafts (1839-

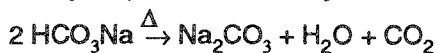
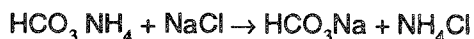
1917), qui avait travaillé au laboratoire de Wurtz (Sorbonne), avait assisté Friedel dans ces travaux.

* Henri Moissan (1852-1907) a isolé le fluor (1886), il est l'inventeur du four électrique qui lui a permis de produire des diamants artificiels (1893), et le carbure de calcium qui donne de l'acétylène par réaction avec l'eau. Ainsi Moissan a ouvert la voie à la chimie dérivée de l'acétylène (aujourd'hui supplanté par l'éthylène), après que Georges Claude (1870-1960) eut découvert que ce gaz explosif se transporte sans danger en solution dans la propanone (acétone). Moissan fut distingué par le prix Nobel de chimie en 1906.

* L'industriel Ernest Solvay (1838-1922) établit en Belgique une usine de production de carbonate de sodium ("cristaux de soude") (1865) par le procédé "à l'ammoniac" qui avait déjà été proposé par Schloesing et Rolland en 1860. Auparavant la "soude" du commerce était fabriquée par le procédé Leblanc (breveté en 1791) : on traitait le chlorure de sodium par l'acide sulfurique, puis on calcina le sulfate de sodium en présence de carbonate de calcium. La dernière soudière Leblanc française ferma ses portes en 1910 à l'Estaque près de Marseille.

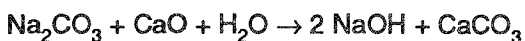


Dans le procédé Solvay, on fait passer un courant froid de dioxyde de carbone dans une solution de chlorure de sodium saturée d'ammoniac. L'hydrogénocarbonate d'ammonium réagit sur le chlorure de sodium ; l'hydrogénocarbonate de sodium, peu soluble, se dépose et on le décompose par la chaleur :



Les soudières Solvay s'installèrent dans l'est de la France à proximité des mines de sel gemme. Ce fut la principale méthode de fabrication de la soude pendant la première moitié du XXe siècle.

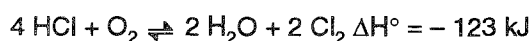
On passait à l'hydroxyde de sodium en ajoutant de la chaux à des lessives de carbonate de sodium :



Aujourd'hui on fabrique l'hydroxyde de sodium principalement par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

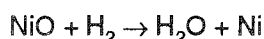
* En 1928 Alexander Fleming (1881-1955), médecin bactériologiste, découvrit que la culture d'une variété de *Penicillium* (moisissures) inhibait le développement de staphylocoques (bactéries). Il revenait à Ernst Boris Chain (1906-1979) (biochimiste allemand qui avait fui en 1933 le régime nazi) et à Howard Florey (1898-1968) (physiologiste d'Oxford), qui partagèrent avec Fleming le prix Nobel de Médecine en 1945, d'isoler la pénicilline et de démontrer son intérêt thérapeutique.

* Deacon est l'inventeur (1868) d'un procédé abandonné de préparation du dichlore par oxydation (air) du chlorure d'hydrogène :



La réaction industrielle fut catalysée par le dioxyde de manganèse, puis par le chlorure de cuivre (II).

* Dès 1897, avec la collaboration de J.-B. Senderens (1856-1937), Paul Sabatier (1854-1941), à Toulouse, mit au point l'hydrogénation directe par catalyse de composés organiques (hydrocarbures insaturés, composés carbonylés, composés nitrés). Le catalyseur qui porte leur nom était du nickel obtenu par calcination du nitrate et réduction de l'oxyde vers 300° C. La réaction a de nombreuses applications, notamment dans l'industrie des corps gras pour l'hydrogénation des huiles. Pour ces travaux, Sabatier eut le prix Nobel en 1912 (en même temps que Grignard, inventeur à Lyon, des organomagnésiens).



* Jean-Antoine Chaptal (1756-1832) fut médecin et professeur de chimie "docimastique" (analyse) à Montpellier (1781), et à l'École Polytechnique. Ministre de l'Intérieur de Bonaparte (1800-1804), il s'efforça de développer l'industrie chimique naissante. Pour améliorer les vins, il reprit, dès 1787, l'idée d'ajouter une certaine quantité de sucre au moût : c'est le sucrage ou chaptalisation. C'est un autre chimiste, Pasteur ("Études sur le vin", 1875, réédité par J. Lafitte, Marseille, 1985), qui étudiera les techniques de fabrication et de conservation du vin. De 1782 à 1786, Chaptal avait installé à la Paille (Languedoc) une fabrique d'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb pour les besoins de l'industrie textile, la manufacture produisait aussi des acides nitrique, chlorhydrique, oxalique et surtout de l'alun (sulfate double de potassium et d'aluminium) employé comme mordant en teinturerie ; il développa la

culture de la betterave à sucre et celle du pastel pour pallier la pénurie de sucre et d'indigo d'importation pendant le blocus continental imposé par l'Angleterre à la France de Napoléon. Il fit connaître des procédés industriels de teinture du coton en rouge. Il créa et présida la Société d'encouragement à l'industrie nationale. Il créa les canaux de France, les chambres de commerce, la première école des arts et métiers...

* Adolphe Wurtz (1817-1884) était fils de pasteur luthérien. Né à Strasbourg, il devint médecin, puis étudia la chimie chez Liebig (1803-1873). Il devint ensuite préparateur de Dumas à Paris ; il fut professeur à la faculté de médecine (1853), puis à la Sorbonne (1874). Il découvrit les amines (1849), le glycol et d'autres diols (1856). Il fut un fervent partisan de la théorie atomique, contre Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) et Marcelin Berthelot (1827-1907). Il répandit les idées de Gerhardt auxquelles il adhérait. Il est l'auteur d'un "dictionnaire de chimie pure et appliquée".

2- Le DDT (Dichloro-Diphényl-Trichloréthane) permet d'enrayer de grandes épidémies (typhus, malaria). Cependant, il est très rémanent et constitue un risque à long terme ; dans certains sols, on a retrouvé 39 % du DDT épandu, 17 ans après l'épandage. L'homme aussi recèle l'insecticide : dans les années 1960-1970, les graisses d'un habitant des USA contenaient en moyenne 12,9 ppm de DDT, et celles d'un Français 5,2 ppm. Dans la plupart des pays industrialisés, son utilisation est désormais interdite (depuis 1972 en France).

Que signifie ppm ? A quelle époque le DDT fut-il utilisé pour la première fois : 1874, 1926, 1942 ou 1966 ?

Amiens, 1989.

R : ppm : partie par million, soit 1 mg/kg ; 1942. Le DDT fut synthétisé par Othmer Zeidler (1874) à Strasbourg ; ses propriétés insecticides ne furent reconnues par Paul Müller qu'en 1939, au sein de la firme Geigy à Bâle (Suisse). Paul Müller eut le prix Nobel de Médecine en 1948 pour cette découverte. Après des essais de laboratoire, le DDT fut utilisé par les armées alliées pour limiter la transmission du typhus par la puce du rat dès 1942. C'est l'industriel américain Franck Mayo qui fabriqua le premier du DDT pour des usages civils en 1945. En 1971 l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estimait qu'il avait sauvé 25 millions de vies humaines en les préservant de la malaria

ou du typhus. Le DDT reste actuellement préconisé contre les insectes vecteurs de ces maladies en zones tropicales, faute de produits d'efficacité comparable des points de vue du spectre d'activité et du prix de revient. Le DDT est liposoluble, il s'accumule dans les organes adipeux : le foie, les reins, les tissus nerveux et le lait. Il serait responsable de la fragilisation des coquilles d'œufs et aurait ainsi contribué à la raréfaction d'oiseaux rapaces.

3- L'un de ces savants n'a jamais eu le prix Nobel. Lequel ? Pourquoi ? Citer pour l'un des lauréats la nature de ses travaux : Victor Grignard, Louis Pasteur, Paul Sabatier, Irène et Frédéric Joliot-Curie, Pierre-Gilles de Gennes.

d'après Bordeaux, 1989.

R : Louis Pasteur (1822-1895), connu pour ses travaux sur l'asymétrie moléculaire et les fermentations, était mort avant l'institution des prix Nobel (1901). Né à Dôle, normalien, il fut professeur à Strasbourg, puis à Lille, avant de revenir à l'École Normale Supérieure. Il démontra que la théorie de la génération spontanée des microbes était sans fondement (1861), fit des travaux appliqués sur les maladies du vin, celles du ver à soie, trouva les vaccins contre le charbon (maladie des ovins) et contre la rage. Victor Grignard (1871-1935) reçut le prix Nobel de Chimie en 1912 pour ses travaux sur les organomagnésiens. Paul Sabatier (1854-1941) partagea le prix Nobel de Chimie avec Grignard en 1912 pour ses travaux sur l'hydrogénation par catalyse hétérogène. Irène (1897-1956) et Frédéric Joliot-Curie (1900-1958) eurent le prix Nobel de Chimie en 1935 pour leurs travaux sur la radioactivité artificielle. Pierre-Gilles de Gennes (né en 1932), a reçu le prix Nobel de Physique en 1991 pour ses travaux sur la matière molle (organisation des polymères, cristaux liquides).

4- Thomas Midgley (1880-1944) avait inventé en 1921 le "PTE", et en 1930 le "Fréon 12". Ces deux produits font aujourd'hui l'objet de débats. Le PTE est un additif des essences commercialisé en 1923 par General Motors. Sa toxicité est reconnue. Que signifie l'abréviation PTE ? Est-ce un catalyseur de combustion, un inhibiteur de combustion, un antidétonant, un colorant ?

Le Fréon 12 appartient à la famille des CFC. Que signifie l'abréviation ? Citer un domaine de la vie courante où on utilise les CFC.

Clermont-Ferrand, 1989.

R : Le plomb-tétraéthyle $Pb(C_2H_5)_4$ libère des radicaux C_2H_5 qui captent d'autres radicaux (intervenant comme intermédiaires réactionnels) pendant la combustion de l'essence. Ils diminuent ainsi la concentration des espèces réactives et, par suite, la vitesse de la combustion. C'est donc un antidétonant.

CFC signifie "chlorofluorocarbones". Ce sont des dérivés fluorés et chlorés d'hydrocarbures. On les utilise (de moins en moins) comme gaz propulseurs des aérosols et dans les circuits des systèmes frigorifiques. Ayant la propriété de dissoudre le dioxygène, ils commencent une nouvelle "carrière" pour remplacer l'hémoglobine dans des substituts du sang.

5- Qui a créé les prix Nobel ? Quelle invention l'a rendu célèbre ?

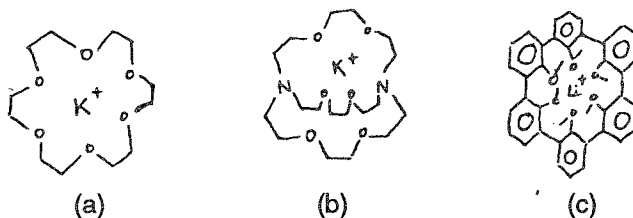
Rennes et Créteil, 1989.

R : Industriel suédois, Alfred Nobel (1833-1896) trouva en 1867 le moyen de stabiliser la "nitroglycérine" (trinitrate de glycérol), avec de la terre de diatomées. Il obtint la dynamite qui fut utilisée comme explosif dans les grands travaux de génie civil (routes, tunnels, carrières...). Il légua son immense fortune à la fondation des prix Nobel.

6- Le chimiste français J.-M. Lehn (né en 1937) a obtenu le prix Nobel en 1987. Est-ce pour ses travaux sur les chlorofluorocarbones, l'ozone ou les molécules-cages ?

R : Les molécules-cages ou cryptates.

Il a partagé le prix Nobel de chimie avec Charles Pedersen (né en 1905) et Donald Cram. Ils ont ouvert la voie à des molécules cycliques capables d'interagir sélectivement avec certains ions. Pedersen introduit les éthers-couronnes (a) ; Lehn a inventé les cryptates (b) ; Cram a préparé des sphérates (c) :



Ces molécules permettent de disperser des substances ioniques dans des solvants non polaires. Ce sont des modèles pour comprendre le mécanisme de certaines réactions biologiques.

7- Un polymère a pour masse moyenne 87 500 g mol^{-1} et pour degré moyen de polymérisation

environ 1400. Son analyse chimique élémentaire montre qu'il contient 56,8 % de chlore, 38,4 % de carbone, le reste étant de l'hydrogène.

1/ déterminer la formule et le nom du monomère.

2/ donner le nom et la formule du polymère.

3/ en quelle année ce dernier a-t-il été inventé, 1918, 1931, 1942, 1950 ?

Grenoble, 1989.

R : $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ chlorure de vinyle (2-chloroéthène)

$\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - [\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}]_n - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ polychlorure de vinyle PVC

pour $n = 1398$, $M = 87\,502 \text{ g mol}^{-1}$.

C'est Victor Regnault (1810-1878) qui, en 1835, a observé la polymérisation du chlorure de vinyle à la lumière. Il fut professeur à l'École Polytechnique, perfectionna les manomètres et définît le domaine de validité des lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; en 1840, il vérifia la loi de Dulong et Petit (1819) (le produit de la chaleur spécifique d'un gaz par le poids atomique est sensiblement constant). Ses travaux constituent un relais important dans l'étude des gaz et pour l'adoption de la loi d'Avogadro-Ampère. Comme beaucoup de savants à partir de 1839, il fut passionné par la photographie naissante : il laisse une œuvre technique et artistique importante.

Le premier procédé industriel de polymérisation du chlorure de vinyle date de 1912 (F. Klatte, pour la Griesheim-Elektron). Il fallut améliorer la stabilité et la mise en forme pour rendre le produit concurrentiel par rapport aux polymères celluloses ; il fut commercialisé en 1918.

8- Depuis la création des prix Nobel en 1901, celui de Chimie est revenu à plusieurs Français. Pour quels travaux ?

1/ Henri Moissan (1906)

2/ Marie Curie (1911)

3/ Victor Grignard et Paul Sabatier (1912)

4/ Jean-Marie Lehn (1987).

a/ isolement d'éléments radioactifs

b/ étude du radium

c/ préparation du fluor

d/ élaboration de molécules sélectives

e/ hydrogénations en chimie organique.

d'après Limoges et Orléans-Tours, 1989.

R : 1c, 2b, 3e, 4d.

9- Pendant longtemps on n'a disposé que de colorants naturels. Par qui fut réalisée la synthèse de la mauvéine ? quand ?

Lyon, 1989.

R : William Perkin (1838-1907), en 1856. Alors qu'il était assistant de A.-W. Hofmann (1818-1892) qui, à Londres, enseignait la chimie au "Royal College of Chemistry" (étant lui-même élève de J. von Liebig), Perkin s'était mis en tête de synthétiser la quinine en oxydant l'allyltoluidine par le dichromate de potassium ; recommençant avec l'aniline en milieu sulfurique concentré, il obtint un colorant direct de la laine et de la soie. Cette invention trouva sa consécration à la grande exposition de Londres en 1862 quand la reine Victoria apparut vêtue d'une toilette mauve. Le colorant de Perkin fut appelé mauvéine, il suscita l'invention rapide de nombreux autres et l'essor de la chimie organique de synthèse à partir des goudrons de houille (source d'aniline et autres produits aromatiques).

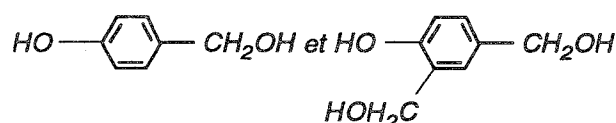
10- La bakélite est la première résine de synthèse (1909). Elle est encore très utilisée. A partir de quels produits la fabrique-t-on ?

Citez une application ménagère courante.

Quelle est l'origine de son nom ?

Rouen et Nancy-Metz, 1989.

R : résine phénoplaste. Le phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ et le méthanal CH_2O (autrefois appelé formol) s'additionnent pour donner



qui se condensent en conduisant à un polymère tridimensionnel thermodurcissable.

L.-H. Baekeland (1863-1944), aux USA, a le premier indiqué les conditions à respecter pour obtenir, à partir de ces matières premières, un produit dur, infusible, et homogène. On chauffait un mélange de phénol et de méthanal à reflux en présence d'une base (5 % d'hydroxyde de sodium). On obtenait un liquide huileux qu'on déshydratait par chauffage sous vide au-dessous de 100°C . On coulait le liquide dans des moules où il durcissait par refroidissement lent. Les boutons de couvercles et poignées de casseroles sont en bakélite.

11- Le celluloïd, première matière plastique industrielle, a été inventé en 1870, 1890 ou 1905 ? était-ce par W.-H. Bell, J.-W. Hyatt ou D.-J. Cramer ?

Pau, 1989.

R : en 1848, Pierson découvrit le celluloïd à base de cellulose nitrée et de camphre (Nouvelle-Orléans, USA). Mais il fallut attendre John Wesley Hyatt et son frère Smith qui, vers 1863, étaient imprimeurs à Albany (État de New-York) pour une application industrielle du procédé. Une question était mise au concours et dotée d'un prix de 10 000 dollars par deux industriels américains. Il s'agissait de trouver une matière remplaçant l'ivoire dans la fabrication des boules de billard. Une des idées de Hyatt fut d'utiliser la pulpe de papier comprimé. Le vernissage superficiel de ces boules était fait à l'aide d'une solution de nitrocellulose dans un mélange d'éther diéthylique et d'éthanol (2/1). Puis, en 1870, reprenant une idée de Parkes (Birmingham), les deux frères réalisèrent le mélange à chaud de deux parties de nitrocellulose et d'une partie de camphre. Sous pression à chaud, ils obtinrent une matière dure : le celluloïd. Hyatt prit 238 brevets d'invention et fonda plusieurs sociétés pour exploiter ses recherches.

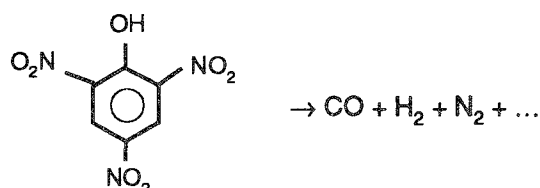
12- Quelle relation y a-t-il entre Chevreul, Gay-Lussac et les corps gras ?

d'après Toulouse, 1989.

R : Chevreul (1786-1889) avait isolé l'acide stéarique en acidifiant par HCl (appelé alors acide muriatique) des produits de saponification des graisses, puis réalisé l'extraction des acides gras à l'aide de solvants sélectifs. Gay-Lussac (1778-1850), qui fut son collègue au Muséum d'Histoire Naturelle à partir de 1832, prit avec lui (1824) un brevet pour exploiter l'acide stéarique dans la confection de bougies. Il fallut encore résoudre d'autres questions relatives à la mèche. Elles le furent par d'autres (de Milly), et les deux savants ne retirèrent aucun bénéfice de leur invention, si

ce n'est, en 1851, le prix d'Argenteuil de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, décerné à Chevreul. La bougie fut une révolution dans l'histoire de l'éclairage. Auparavant on s'éclairait avec une chandelle de suif malodorante et fumante (ou une bougie de cire, très coûteuse, dans les grandes occasions). L'industrie des bougies était en tête de nos productions en 1872. L'acide oléique qui restait comme sous-produit de cette fabrication fut employé dans les savonneries, modifiant les procédés de cette autre industrie.

13- Le premier colorant synthétique fut probablement l'acide picrique ou 2,4,6-trinitrophénol, pour la teinture de la soie. L'acide picrique se décompose violemment. Compléter l'équation :



Calculer le volume gazeux libéré par la décomposition d'un gramme d'acide picrique (H = 1 ; C = 12 ; N = 14 ; O = 16). Pourquoi dit-on que c'est un acide ?

d'après Toulouse, 1989.

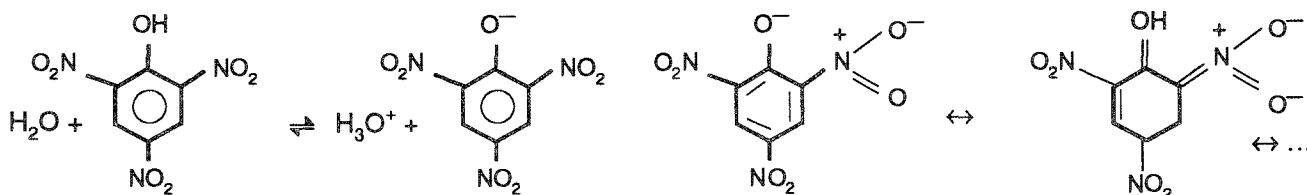
R : une molécule d'acide picrique $\rightarrow$
 $6 \text{ CO} + 1/2 \text{ H}_2 + 3/2 \text{ N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

La décomposition libère 9 moles de gaz par mole d'acide picrique de masse molaire 229, le volume gazeux libéré par gramme est donc 0,88 l.

L'acide picrique est un phénol, les groupes NO₂ désactivent le noyau aromatique par effet mésomère et stabilisent le phénolate.

L'équilibre de dissociation ionique du phénol est donc déplacé vers la droite. Le pK de l'acide picrique est 0,3.

Il était connu au XVIII^e siècle. Ce fut Jean-Michel Haussmann qui le prépara en 1788 en traitant l'indigo par l'acide nitrique, et l'utilisa dans son



atelier d'impression du Logelbach. Puis Jean-Joseph Welter le décrit en 1799 : ce collaborateur de Gay-Lussac faisait des expériences dans sa fabrique de produits près de Valenciennes. Michel-Eugène Chevreul l'utilisa pour teindre la soie, ainsi que Guinon l'aîné, chimiste coloriste lyonnais qui le préparait industriellement depuis 1845 par nitration du phénol brut. C'est Thénard qui lui donna son nom, il s'était appelé "amer d'indigo", "amer au maximum de Welter", "amer de Chevreul" et "acide carbazotique". F.-F. Verguin, condisciple de Guinon, professeur au lycée de Lyon, établit une fabrique au Péage de Roussillon en 1855. L'entreprise de P.-J. Robiquet avait cherché à fabriquer l'acide picrique avant 1840 : elle eut comme chef de fabrication Grace-Calvert, élève de Chevreul, qui transmet en Grande-Bretagne une importante observation de Guinon selon laquelle l'acide picrique teignait aussi la laine. Poursuivant ce transfert de technologie chimique, Grace-Calvert monta une fabrique de phénol, puis d'acide picrique en 1847, à Manchester. Il utilisait l'acide picrique en chimie analytique industrielle comme moyen de reconnaître la laine dans les tissus mélangés, il améliora les procédés de teinture de la laine par l'acide picrique. Enfin, on utilisait un colorant naturel très cher en provenance d'Extrême-Orient pour teindre la soie en vert. Grace-Calvert obtint la même nuance de façon très économique en teignant avec l'acide picrique la soie préalablement teinte avec du Bleu de Prusse.

14- Fehling, Millon, Tollens ont donné leurs noms à des réactifs. Qui étaient-ils ?

R : Herman von Fehling (1812-1885), professeur à Stuttgart, perfectionna les analyses d'eaux. En 1850, il découvrit que le tartrate de cuivre (II) en solution dans l'hydroxyde de sodium laisse précipiter par réduction l'oxyde rouge brique de cuivre (I) (Cu_2O) lorsqu'on le chauffe avec un aldéhyde. A la fin de sa vie il s'intéressa au coton-poudre.

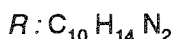
Eugène Millon (1812-1867), médecin, chirurgien, puis professeur de chimie au Val de Grâce, fut envoyé à Lille pour raisons disciplinaires en 1847. Il fit ensuite un long séjour à Alger à partir de 1850, comme chef de la pharmacie militaire centrale ; il a le premier défini la chimie organique comme "chimie du carbone". On lui doit une méthode d'extraction par l'éther diéthylique de produits responsables du parfum de fleurs, des mémoires intéressants sur les composés oxygénés de l'azote, les halogénures d'azote et diverses

questions de physiologie. En 1849 il découvrit que les protéines se colorent en rouge brique lorsqu'on les chauffe en présence d'une dissolution de nitrate mercurique dans l'acide nitrique (réactif de Millon).

Bernard-Christian Tollens (1841-1918) fut successivement pharmacien, puis chimiste à Göttingen dans une entreprise où on coulait le bronze, et assistant d'Erlenmeyer à Heidelberg. En 1869-70, il est assistant à l'Université de Coïmbra au Portugal. Puis il fait des études avec Wöhler avant de devenir professeur de chimie agricole à Göttingen en 1873, et de se spécialiser dans l'étude des sucres et du méthanal : il a étudié la dégradation des premiers, les condensations du méthanal avec l'urée, les aldéhydes et les cétones, la caractérisation des pentoses et la réduction en argent du nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens) par les aldéhydes. C'est lui qui a proposé une structure cyclique d'hémiacétal interne pour le glucose. Il est le promoteur d'un procédé de récupération du dextrose à partir de la cellulose qui servira à produire du miel synthétique pendant la seconde guerre mondiale.

15- La nicotine, constituant du tabac, est formée de carbone (74,07 % en masse), d'hydrogène (8,64 %) et d'azote. Sa masse molaire est 162 g mol^{-1} ; quelle est sa formule moléculaire ? Le nom de la nicotine provient-il de la plante d'où on l'extrait, du catalyseur Ni-Co utilisé pour sa synthèse ou du diplomate français Jean Nicot (1530-1600) ?

Amiens et Pau, 1990.



Nicot était né à Nîmes ; ambassadeur de France au Portugal, il en rapporta la semence de tabac reçue d'un Flamand arrivant de Floride en 1650, qu'il offrit à la reine Catherine de Médicis. La formule de constitution de la nicotine a été établie par Pinner en 1893 et la synthèse totale fut réalisée par Pictet et ses collaborateurs en 1904.

16- Le ricin, arbuste tropical, fournit une huile à partir de laquelle on peut fabriquer l'acide 11 - amino-undécanoïque. Ce composé donne une macromolécule par condensation, qui fut brevetée en France en 1946. Donner son nom et son motif.

On appelle pétrochimie la chimie dérivée du pétrole. Comment appelle-t-on celle qui dérive des huiles ?

d'après Amiens, 1990.

R : $n \text{NH}_2 - [\text{CH}_2]_{10} - \text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2 - [\text{CH}_2]_{10} - (\text{CO} - \text{NH} - [\text{CH}_2]_{10})_{n-1} - \text{COOH}$;
nylon 10 ; lipochimie

17- La théobromine et la caféine appartiennent à la famille des alcaloïdes. Quelle est l'origine de ce nom ?

Besançon, 1990.

R : Les alcaloïdes sont des amines, souvent tertiaires et cycliques, primitivement extraites de plantes et dotées de propriétés pharmacologiques ; comme ce sont des amines, elles sont basiques. "Al Kali" est un mot arabe signifiant "le sel" qui a donné son nom d'abord à l'une des plantes dont les cendres fournissaient les "cristaux de soude et de potasse" (*Salsola kali*, carbonates de sodium et de potassium), puis à la soude et à la potasse (alcalis, NaOH et KOH) fabriquées à partir de ces sels, et enfin aux métaux alcalins. On a donné le nom d'alcaloïdes qui signifie "comme l'alcali" aux "bases organiques" d'origine végétale.

18- Lesquels de ces chimistes sont Français ? Lesquels ont eu le prix Nobel ? Quelles découvertes les ont fait connaître ? Lavoisier (1) ; Emil Fischer (2) ; Cavendish (3) ; van't Hoff (4) ; Lehn (5) ; Solvay (6) ; Grignard (7) ; Joliot-Curie (8) ; Mendeleïev (9) ; Pasteur (10) ; Le Châtelier (11) ; Moissan (12).

Bordeaux, 1991.

R : sont Français : 1, 5, 7, 8, 10, 11, 12.

Ont eu un prix Nobel : 2, 5, 7, 8, 12.

Lavoisier est connu pour sa théorie de la combustion, Emil Fischer pour ses études des sucres, Cavendish pour la synthèse de l'eau et l'étude de nombreux gaz, van't Hoff pour son hypothèse du carbone tétraédrique et des études de cinétique, Lehn pour les cryptates et des études en chimie supramoléculaire, Solvay pour un procédé de fabrication du carbonate de sodium qui fournit l'essentiel de la production de soude pendant la première moitié du XXe siècle, Grignard pour les synthèses mettant en jeu des organomagnésiens, Frédéric et Irène Joliot-Curie pour la découverte de la radioactivité artificielle, Mendeleïev pour la classification périodique des éléments, Pasteur pour la découverte de l'asymétrie moléculaire et ses travaux sur les fermentations et les vaccins, Le Châtelier pour la loi de modération sur les équilibres chimiques, Moissan pour la préparation du difluor.

19- Qui a donné son nom au cholestérol ?

R : C'est Michel-Eugène Chevreul (1786-1889). Il a isolé le cholestérol de calculs biliaires après Pouletier de la Salle et Fourcroy (1755-1809). Ni Pouletier, ni Fourcroy n'avaient reconnu qu'il s'agissait d'un nouveau corps pur.

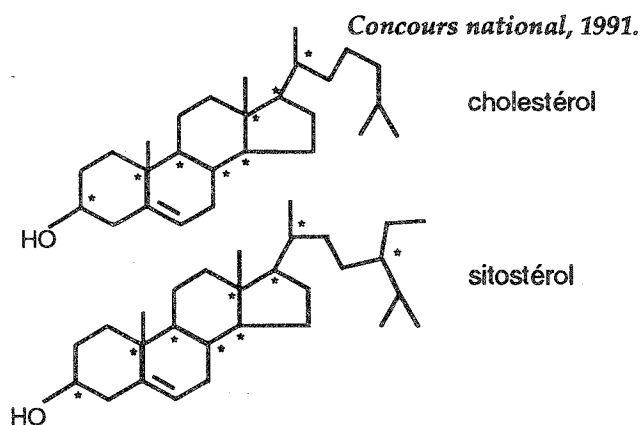
20- En 1812, Chevreul isola la cholestérine que nous appelons maintenant cholestérol. Il fit l'hypothèse qu'il intervenait dans les corps gras en tant qu'alcool formant des esters d'acides gras. En 1859, la synthèse d'esters du cholestérol confirmait ces vues. Compléter l'équation de la réaction d'estérification du cholestérol par l'acide éthanóïque :



En 1903, on identifia la classe de l'alcool par l'étude du produit de l'oxydation ménagée du cholestérol. Est-ce un alcool, un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique ou un phénol ? La structure du cholestérol ne fut définitivement connue qu'en 1955 lorsque sa stéréochimie fut élucidée. Indiquer par un astérisque les atomes de carbone asymétriques présents dans la formule du cholestérol. Quel est le nombre de stéréoisomères prévisibles : 2, 8, 16, 128 ou 256 ? Le sitostérol est une molécule voisine du cholestérol : est-ce un stéréoisomère, un isomère ou ni l'un ni l'autre ? Sa formule moléculaire, établie en 1888 est $\text{C}_{29} \text{H}_{51} \text{O}$. En 1859, on lui avait attribué une formule inexacte ($\text{C}_{26} \text{H}_{44} \text{O}$). Quel est le pourcentage en masse de l'élément carbone dans cette formule inexacte ? Exprimer le résultat avec 4 chiffres significatifs. On donne les masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C = 12, H = 1,0079 O = 15,9994

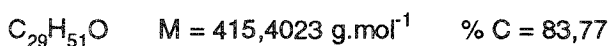
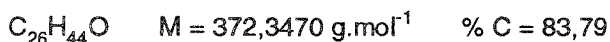
Calculer le pourcentage en masse de l'élément carbone dans la formule corrigée.





Possédant une fonction alcool secondaire, le cholestérol donne une cétone par oxydation ménagée ; il a 8 C*, donc 256 stéréoisomères possibles.

Le sitostérol n'est ni un isomère, ni un stéréoisomère du cholestérol, sa formule moléculaire est $C_{29}H_{51}O$. Ils diffèrent par le nombre de carbones et la ramification de la chaîne alkyle qui substitue le cycle pentagonal, ce sont donc des analogues.



21- Associer les chimistes et les corps qu'ils ont contribué à faire connaître.

Chlorure d'aluminium (1), fluor (2), carbonate de sodium (3), aspirine (4), pénicilline (5), chlore (6), corps gras (7), nickel (8), vin (9), chrome (10).

Chevreul (a), Solvay (b), Chaptal (c), Moissan (d), Deacon (e), Friedel et Crafts (f), Bayer (g), Fleming (h), Sabatier et Senderens (i), Vauquelin (j).

d'après Dijon, 1990.

R : 1f, 2d, 3b, 4g, 5h, 6e, 7a, 8i, 9c, 10j.

Louis-Nicolas Vauquelin (1763-1829) est né en Normandie ; sa mère l'envoyait à l'école dans l'espoir qu'il devienne domestique du château voisin. Il fut garçon de courses chez un apothicaire de Caen, puis à Paris chez un apothicaire parent d'Antoine-François Fourcroy (1755-1809). Fourcroy remarqua sa passion pour la chimie, dirigea ses études et s'en fit un collaborateur exceptionnel. Introduit par Fourcroy, Vauquelin fut professeur à l'École des Mines (1795), à l'École Polytechnique (1795), au Collège de France (1801), directeur de l'École de pharmacie (1803), professeur au Muséum d'Histoire Naturelle (1809) et à la Faculté de médecine (1809). Il découvrit le chrome et la glucine (oxyde de béryllium), qui furent la source de pigments. Chevreul, à qui il avait appris la chimie, lui succéda au Muséum et Thénard au Collège de France. Liebig et Kulhman furent ses élèves. Il fit l'analyse de nombreuses substances végétales et animales.

22- Friedel-Crafts, Sabatier-Senderens, Ziegler-Natta, Diels-Alder, Gay-Lussac, Lothar-Meyer, où est l'erreur ?

R : Exceptés Gay-Lussac qui est un nom composé, et Lothar-Meyer (ou Lothaire Meyer), il s'agit de l'association de deux chimistes qui ont travaillé ensemble : Friedel et Crafts sur les alkylations du benzène catalysées par le chlorure d'aluminium, Sabatier et Senderens sur l'hydrogénation catalytique directe des composés organiques insaturés catalysée par le nickel divisé, Ziegler et Natta sur la synthèse des polymères stéréoréguliers catalysée par le triéthylaluminium associé au chlorure de titane (III), Diels et Alder sur la synthèse de composés polycycliques à partir de composés diéniques.

Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850) découvrit la loi de dilatation des gaz et le bore ; il montra que les volumes de gaz qui réagissent ensemble sont dans un rapport simple, ce qui justifie l'hypothèse atomique de Dalton (1766-1844) ; Lothar Meyer (1830-1895) proposa en 1869 une classification périodique des atomes contemporaine de celle de Dimitri Mendeleïev (1834-1907).

23- L'un des quatre chimistes suivants a eu le prix Nobel en 1912, lequel ? Les travaux de deux d'entre eux se rapportent à un élément métallique. S'agit-il de Lavoisier, Héroult, Berthelot ou Grignard ?

R : Victor Grignard (1871-1935) est né à Cherbourg. Après des études de mathématiques à la faculté des Sciences de Lyon, il y fut affecté en 1894 comme préparateur au laboratoire de Barbier ; professeur de chimie générale, Barbier lui proposa un sujet de thèse sur des hydrocarbures qu'il ne put mener au bout, puis un autre en 1899 sur l'utilisation du magnésium métallique dans l'éther auquel il ajoutait de l'iodure de méthyle pour préparer un alcool à partir d'une cétone. Grignard modifia le procédé de Barbier et annonça le 14 mai 1900, la préparation de l'organomagnésien mixte CH_3-Mg-I . Il s'ensuivit une compétition effrénée des "grands" laboratoires, qui contraignit Grignard à travailler jour et nuit pour ne pas "se voir dépouiller dès le début du fruit de ses recherches". Dans sa thèse soutenue le 18 juillet 1901, il avait réussi à accumuler un grand nombre de résultats démontrant les utilisations en synthèse des organomagnésiens mixtes. C'est par leur action sur $SiCl_4$ qu'ont été découverts et fabriqués (1940) les silicones aux remarquables propriétés hydrofuges. Grignard devint académicien et directeur de l'École Supérieure de chimie industrielle de Lyon, il a rédigé un important "traité de chimie organique" en 30 volumes. En

1954, Henri Normant renouvelait le sujet en remplaçant l'éther par le tétrahydrofur et en opérant à très basse température.

Le nom de Paul Héroult (1863-1914) est lié à l'aluminium.

L'alun, sulfate double de potassium et d'un autre métal était connu depuis longtemps, notamment comme mordant en teinture. Davy, Berzélius et Ørsted avaient essayé de décomposer l'alumine par l'énergie électrique en vain ; Ørsted avait réussi à préparer le chlorure d'aluminium mais ne parvint pas à le réduire par les alcalins (Na, K). En 1827, c'est Wöhler qui réussit à obtenir une poudre grisâtre qui ne ressemblait guère à un métal, par réduction chimique (K) du chlorure d'aluminium. Il fallut attendre 1854 pour que Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) mit au point à l'École Normale Supérieure un procédé de laboratoire qui fournissait de l'aluminium à peu près pur. Il eut les moyens de transposer son procédé au plan industriel dans une usine installée à Javel (1855), en effet, Napoléon III pensait à utiliser le nouveau métal pour alléger les casques militaires. A l'exposition de 1855, on put voir un lingot d'aluminium. A cette occasion, Faraday, Liebig, Wöhler rendirent visite à Sainte-Claire Deville. En 1859, une fabrication commerciale commença à Salindres (Gard) à partir de bauxites rouges ; en 1879, la société Pechiney qui l'exploitait fusionne avec la Société "L'Aluminium de Nanterre". Sainte-Claire Deville avait commencé sa carrière de chercheur par des travaux sur l'essence de térébenthine, les baumes et résines (terpènes), il était docteur en sciences physiques (1841) et en médecine (1843). Élève de Thénard, il fut professeur à la faculté des sciences de Besançon ; la ville lui demanda d'analyser les eaux du Doubs destinées à l'alimenter en eaux potables. A partir de là, il devint "le chef incontesté de la chimie minérale". Il élaborait une méthode d'analyse chimique. En 1851, il remplace à l'École Normale Supérieure Balard, qui est nommé au Collège de France ; il remplace aussi Dumas à la Sorbonne (1852). A partir de 1857, il étudie la métallurgie du platine, du palladium, du rhodium... Il entretient des relations amicales avec Louis Pasteur (1822-1895) directeur de l'École, beaucoup d'autres savants (Claude Bernard), l'historien Victor Duruy (ministre de l'instruction publique en 1863). Il entretient aussi des querelles avec des professeurs du Conservatoire des Arts et Métiers et de l'Observatoire. Il a joué un rôle important dans le développement de la chimie minérale, il a

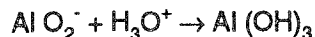
aussi étudié des pétroles et huiles minérales. Privilégiant l'expérience et la mesure sur la théorie, il rejeta l'hypothèse atomiste, comme Jean-Baptiste Dumas qu'il admirait, et comme Marcelin Berthelot.

En 1886, Paul Toussaint Héroult (1863-1914) déposa un brevet pour extraire l'aluminium par électrolyse. A peu près en même temps, Charles Hall (1863-1914) aux USA imaginait un procédé analogue. En 1887, Héroult mit au point le sien à Gentilly, dans la tannerie de son père, et le proposa à l'industriel Pechiney qui le repoussa, persuadé que l'aluminium n'avait pas grand avenir. Mais Minet qui était ingénieur finit par installer une usine à Creil (1889) avec le concours des frères Bernard. Cette usine était dirigée par Tristan Bernard qui devint un écrivain humoriste de talent après avoir été un directeur d'usine peu motivé. En 1889, on inaugurait les premiers fours Héroult en Isère (Froges). La production française qui était la première du monde passait de 2 tonnes en 1888 à 175 tonnes en 1890. En 1925 apparut le montage des électrodes continues, et en 1933 l'usine de Saint-Jean de Maurienne fournit de l'aluminium pur à 99,99 %. Pendant la seconde guerre mondiale, les Allemands s'intéressèrent aux usines françaises. En 1944 on expérimentait à Argentières la première cuve à 100 000 ampères. En 1950, deux sociétés contrôlaient 11 usines dans les Alpes et les Pyrénées, la production dépassait 15 000 tonnes par an et on cherchait des matières premières en Guinée.

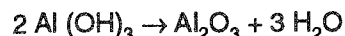
L'histoire industrielle de l'aluminium du dernier demi-siècle reste à écrire. Actuellement la production s'est déplacée vers les régions où l'on trouve à la fois les ressources en énergie et en matières premières (Gabon, Australie).

On partait de bauxite rouge (Al_2O_3 hydraté, contenant des oxydes de fer (III), de titane et de silicium). La bauxite est purifiée par le procédé Bayer. On la traite par une solution concentrée de soude : $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{AlO}_2^-$ (soluble).

Les impuretés restent à l'état solide et sont séparées par filtration (boues rouges). Un excès d'eau fait diminuer le pH et l'hydroxyde précipite :

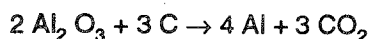


On le déshydrate dans de grands fours rotatifs à 1 200 °C.



On fait un mélange de cette alumine purifiée (10 %) et de cryolithe ($\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$), jouant le rôle

de solvant. Le mélange fond vers 950 °C (l'alumine ne fond pas encore à 2 000 °C). On l'électrolyse sous forte intensité dans une cuve dont le fond en graphite constitue la cathode, avec plusieurs anodes de graphite. Le bain fondu a une densité de 2,1, l'aluminium liquide de densité 2,7 reste au fond tandis que le dioxygène dégagé sur les anodes les brûle.



24- En 1886, Paul Héroult et Charles Hall, tous deux nés en 1863 et décédés en 1914, inventèrent un procédé d'électrolyse pour préparer l'aluminium. On trouve plusieurs usines dans les Pyrénées. Quelle est la formule de l'alumine ? On trouvait aussi des usines dans les Alpes, pourquoi ? A quel élément est dû le risque principal de pollution autour de ces usines ?

d'après Toulouse, 1989.

R : Al_2O_3 . Les usines sont installées à proximité des sources d'énergie électrique. On utilise un fondant, la cryolithe (AlF_3 , NaF) d'où un risque de pollution par le fluor.

25- En 1985, on a fêté le centenaire de la bouillie bordelaise. De quoi est-elle faite ? Par qui fut-elle mise au point ? Pour quoi faire ?

d'après Toulouse, 1989.

R : $\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$; la bouillie bordelaise fut mise au point par deux professeurs de la faculté des sciences de Bordeaux, Millardet était biologiste et Gayon chimiste ; les vignes étaient atteintes d'une maladie fongique* (mildiou) ; or les vignerons bordelais avaient l'habitude de badigeonner les vignes en bordure de leurs propriétés de sulfate de cuivre, purgatif, destiné à décourager les maraudeurs. Millardet s'aperçut que les vignes traitées résistaient bien au mildiou et l'attribua au traitement. Gayon et lui mirent ensuite au point la formule de la bouillie bordelaise, la chaux corrigeant l'acidité agressive pour les vignes du sulfate de cuivre (II).

* une maladie fongique est due à un champignon (souvent microscopique) et un fongicide est un produit qui permet de protéger les plantes contre ce type d'atteinte.

26- En 1897, Paul Sabatier (1854-1941) et l'abbé Senderens (1856-1936) découvraient un procédé d'hydrogénation catalytique des doubles liaisons. Où ? Quel est le catalyseur en cause ?

Quelle récompense reçut Sabatier pour cette découverte ? Avec qui partagea-t-il ce prix ?

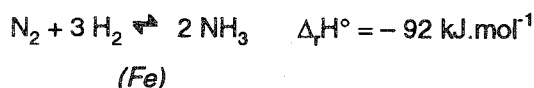
d'après Toulouse, 1989.

R : Sabatier, assisté par Senderens puis par Mailhe à partir de 1905, travaillait à la faculté des sciences de Toulouse. Ils expérimentèrent avec plusieurs catalyseurs métalliques, le plus efficace fut le nickel divisé ; préparé selon le procédé indiqué par Sabatier et Senderens, il porte leur nom. Sabatier eut le prix Nobel de chimie en 1912, il le partageait avec Victor Grignard qui, à Lyon, avait découvert l'intérêt en synthèse organique des organomagnésiens. Le procédé catalytique de Sabatier et Senderens reçut une application dans l'hydrogénation des huiles : les esters provenant d'acides gras insaturés sont transformés en composés saturés. Pour des raisons d'encombrement stérique, leurs configurations cis ou Z les rendent moins compacts que les esters de configuration E ou les esters sans motifs éthyléniques. Ils sont donc moins fortement associés entre eux et plus volatils. Ainsi l'hydrogénation augmente le point de fusion (ou température de fusion), les huiles sont transformées en graisses "solides", elle les rend aussi insensibles à l'oxydation par le dioxygène de l'air (rancissement).

27- Fritz Haber (1868-1934) réalisa en laboratoire la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote de l'air. Quels étaient les enjeux de cette synthèse ?

d'après Toulouse, 1989.

R : On cherchait à rendre l'azote de l'air utilisable par les plantes. La liaison $\text{N} \equiv \text{N}$ est l'une des plus fortes ($940,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ; certaines bactéries qui vivent en symbiose avec les légumineuses et dans le sol disposent de systèmes enzymatiques capables, comme le catalyseur d'Haber, de préparer la rupture de cette liaison. Directeur de l'Institut Kaiser Wilhem à Berlin de 1911 à 1933, Haber eut la responsabilité de l'utilisation de gaz de combat lors de la première guerre mondiale. Il reçut le prix Nobel de chimie en 1918 pour sa synthèse de l'ammoniac. Il dut fuir l'Allemagne nazie parce qu'il était juif et mourut à Bâle (Suisse).



28- La synthèse chlorophyllienne : indiquez les numéros des propositions exactes.

Les premières études sur la synthèse (ou assimilation) chlorophyllienne :

- 1- ont été faites à l'époque des travaux des Encyclopédistes (1750-1770) ;
- 2- sont contemporaines de Lavoisier (1743-1794) ;
- 3- sont une conséquence de la première révolution industrielle (applications de la machine à vapeur entre 1770 et 1830) ;
- 4- ont été entreprises à la suite de l'énonciation du principe de conservation de l'énergie par Robert v. Mayer en 1842 ;
- 5- sont l'œuvre de Joseph Priestley (décédé en Amérique en 1804) ;
- 6- datent de l'époque des "grandes synthèses de la chimie organique" (1870-1910) ;
- 7- ont été publiées en 1788 par le philosophe genevois Jean Senebier et ont été confirmées en 1798 par le naturaliste Nicolas Théodore de Saussure ;
- 8- ont été introduites dès 1951 par les actions de groupes écologistes (Green peace tient son nom de la chlorophylle) ;
- 9- montrent que l'assimilation chlorophyllienne et la respiration sont des processus inverses l'un de l'autre.

d'après Nice-Toulon, 1990 et 1991.

R : 1, 2, 5, 7, 9.

29- L'acide salicylique, comme d'autres principes actifs de médicaments, a d'abord été extrait de plantes. Était-ce la salicorne, la salsola, la sauge ou le saule ?

Orléans-Tours, 1990.

R : L'acide salicylique était extrait du saule (en latin *Salix*) dont l'écorce était connue dans la pharmacopée pour lutter contre les fièvres. *Salsola soda* (soude commune) et *Salsola kali* (soude épineuse) sont des plantes des bords de la Méditerranée et de l'océan, dont les cendres fournissaient l'hydrogénocarbonate de sodium et potassium utilisé pour saponifier les graisses en savonnerie, pour blanchir les textiles, et en verrerie. Les salicornes sont des plantes des bords de mer au goût salé, elles ont eu les mêmes usages que les salsola, l'une d'elle fait l'objet d'une préparation dans le vinaigre comme les capres. La

sauge de Provence est utilisée comme plante aromatique en cuisine : on lui reconnaissait de nombreuses propriétés pharmacologiques.

30- Jusqu'à la fin du XVIIIe siècle, l'acide sulfurique était préparé par décomposition thermique du vitriol vert, minéral naturel de formule $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; par condensation des gaz on obtenait un produit d'aspect huileux (visqueux) d'où le nom d'huile de vitriol donné à l'acide sulfurique. Compléter l'équation de réaction :



Orléans-Tours, 1990.



31- En 1666, deux chimistes français obtinrent de l'huile de vitriol en faisant brûler du soufre dans un ballon de verre de grande capacité, ouvert, en présence d'eau et de salpêtre. Le procédé devint industriel au XVIIIe siècle. L'un des chimistes s'appelait Nicolas Le Febvre. Quel est le nom de l'autre beaucoup plus connu ?

Nicolas Lémery, Jean Rey, Geoffroy l'Aîné, Daniel Sennert ou François Rouelle ?

Orléans-Tours, 1990.

R : Nicolas Lémery (1645-1715).

Jean Rey était un médecin de Périgueux qui avait signalé l'augmentation de masse des métaux au cours de la combustion. C'est la confirmation de cette observation qui conduira Lavoisier à réfuter la théorie du phlogistique de Stahl.

32- A la fin du XVIIIe siècle, parmi les savants qui contribuèrent à créer des industries chimiques, cinq sont nés ou ont résidé dans la région Centre. Ce sont Jean-Antoine Chaptal (1756-1832), Jacques Charles, Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), Nicolas Leblanc (1742-1806) et Jean-Baptiste Meusnier. Lequel, né près de Sancerre, mit au point un procédé de fabrication du carbonate de sodium ? Lequel a installé une entreprise d'extraction du sucre de betterave, à proximité d'un château de la Loire et d'une pagode ? Deux d'entre eux, en 1784, réalisèrent un générateur de dihydrogène à marche continue, en faisant réagir la vapeur d'eau sur le fer.

Orléans-Tours, 1990.

R : Nicolas Leblanc était médecin du duc d'Orléans. Avec son aide financière, il fonda la première fabrique de "soude artificielle" (Na_2CO_3) à Saint-Denis. Il fut entraîné dans la chute de la Maison d'Orléans et contraint à rendre public son procédé par le Comité de Salut public, "pour la patrie", que la guerre privait de la soude importée d'Espagne. Après la Révolution, il ne réussit pas à relever son affaire et il se suicida.

Chaptal, ministre de l'Intérieur sous le consulat de Bonaparte, développa l'industrie du sucre de betterave.

Lavoisier et Meusnier décomposèrent la vapeur d'eau par le fer en 1783 en vue de produire l'hydrogène nécessaire aux aérostats. Le physicien Charles (1746-1823) était doté d'une intelligence encyclopédique ; il perfectionna les montgolfières, fit une ascension fameuse en aérostat (1783), inventa un appareil d'optique qui préfigurait notre appareil photographique ("mégascope solaire") et s'intéressa à l'impression des sels d'argent par la lumière. Sa jeune femme inspira "Elvire" à Lamartine.

33- Quelles associations peut-on établir entre les éléments de ces deux listes :

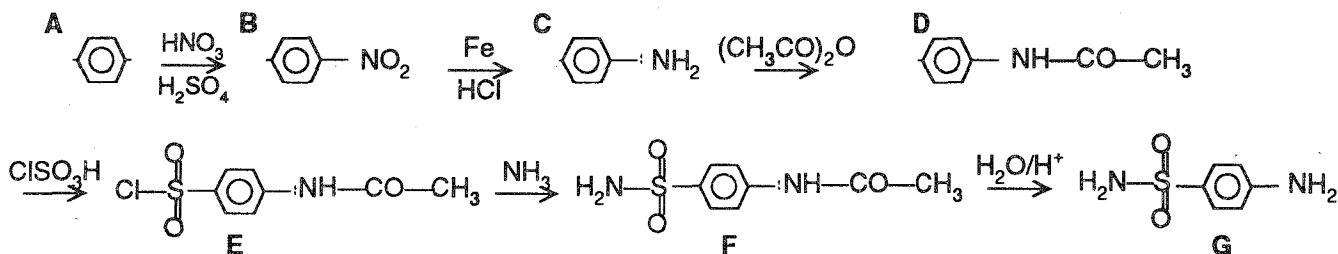
Nobel (N), Brønsted (B), Faraday (F), Sabatier (S), Moissan (M).

Électrolyse (1), hydrogénation de composés organiques en présence de métaux (2), dynamite (3), théorie des acides et des bases (4), isolement du fluor (5).

Paris, 1990.

R : N 3, B 4, F 1, S 2, M 5.

34- Les sulfonamides, découverts en 1935, ont trouvé des applications dans la chimiothérapie bactérienne. Ce sont des bactériostatiques qui prennent la place de l'acide 4-aminobenzoïque dans la biosynthèse de l'acide folique indispensable à la croissance des bactéries. Donner les noms des intermédiaires dans la synthèse d'une sulfonamide à partir du benzène (ci-dessous) :



Paris, 1990.

R : benzène, nitrobenzène, aniline ou aminobenzène, acétanilide, 4-chlorosulfonylacétanilide, 4-aminosulfonylacétanilide, 4-aminosulfonylaniline (sulfamide).

35- Associer l'inventeur et son invention :

- 1- Dom Perignon (1688).
- 2- François-Louis Cailler (Suisse) (1819).
- 3- Mèges-Mouriès (1869).
- 4- Nicolas Appert (1805).
- 5- Charles Tellier (1828-1913).
- 6- Louis Pasteur (1865).

- a) pasteurisation
- b) champagne
- c) chocolat
- d) congélation
- e) margarine
- f) conserves.

Pau, 1990.

R : 1b, 2c, 3e, 4f, 5d, 6a.

36- L'utilisation de racines et d'herbes réduites en poudre, comme agents médicamenteux, est décrite par les Chinois 2 700 ans avant J.-C. ; ils rapportent les effets stimulants de la plante "ma huang" qu'on attribue maintenant à la présence d'éphédrine. A l'exception de quelques composés inorganiques, tels que les sels de mercure (Hg) et d'antimoine (Sb), les plantes contenant des alcaloïdes furent l'unique source de produits pharmaceutiques jusqu'à l'introduction en 1880 de l'acide salicylique et de l'acétanilide comme agents doux réduisant la douleur et la fièvre (analgésique et antipyrétique). Donner les formules de ces deux produits ; quel nom courant porte l'acide acétylsalicylique ?

d'après Rouen, 1990.

R : acétanilide :  $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

acide salicylique : 

acide acétylsalicylique ou aspirine : 

37- Les propriétés décolorantes de l'eau de Javel furent découvertes en 1789 par un chimiste français. Était-ce Gay-Lussac, Pasteur ou Berthollet ?

Versailles, 1990.

R : Claude-Louis Berthollet (1748-1822). Pasteur n'était pas né (1822-1895) ; Gay-Lussac (1778-1850) fut l'élève de Berthollet.

38- Associer le nom d'un chimiste aux produits qu'il a étudiés, au procédé ou à la théorie qui l'ont fait connaître :

Pasteur (a), Moissan (b), Marie Curie (c), Kekulé (d), Nobel (e), Fleming (f), Sabatier (g), Berthollet (h), Mendeleïev (i), Berthelot (j).

radium (1), classification des éléments (2), pénicilline (3), nitroglycérine (4), chiralité des molécules (5), fluor (6), estérification (7), structure du benzène (8), hydrogénation catalytique (9), eau de Javel (10).

d'après Lille et Aix-Marseille, 1991 et Créteil 1989.

R : a5, b6, c1, d8, e4, f3, g9, h10, i2, j7.

Fleming n'était pas chimiste mais médecin bactériologiste. Il découvrit qu'une variété de moisissure inhibait le développement de staphylocoques (bactéries). C'est Ernst Boris Chain (1906-1979) (biochimiste) et son équipe, travaillant avec Howard Florey (1898-1968) (physiologiste), qui isolèrent la pénicilline, en 1940, indépendamment de Fleming ; pour ce travail, Chain partagea le prix Nobel de médecine en 1945 avec Florey et Alexander Fleming (1881-1955). En 1929, Fleming avait chargé deux de ses assistants, F. Ridley, ophtalmologiste connaissant la biochimie pratique, et S. R. Craddock de chercher le moyen de produire un jus très actif de la moisissure et d'en étudier les propriétés chimiques. Ré-examinés à la lumière de ce que l'on sait aujourd'hui, leurs travaux ne manquent pas d'intérêt ; mal soutenus au sein d'un groupe axé sur la bactériologie, ils ne furent pas publiés et rapidement abandonnés.

39- Associer le produit à la date de sa découverte :

nylon (1), aspirine (2), sulfamide (Prontosil) (3).
1936 - 1899 - 1930.

Bordeaux, 1991.

R : 1- 1936 ; 2- 1899 ; 3- 1930

40- Associer les éléments de ces deux listes :

Chaptal (1) ; Fleming (2) ; Chevreul (3) ; Thénard (4) ; Pasteur (5) ; Röntgen (6).

pénicilline (a) ; corps gras (b) ; eau oxygénée (c) ; vin (d) ; chiralité des tartrates (e) ; rayons X (f).

Caen, 1991.

R : 1d, 2a, 3b, 4c, 5e, 6f.

41- En quelle année a vu le jour la première fabrique de soude Solvay, la première synthèse de l'ammoniac, la fabrication d'acide sulfurique par le procédé de contact, la préparation de tranquillisants ? 1868 - 1900 - 1914 - 1959 ?

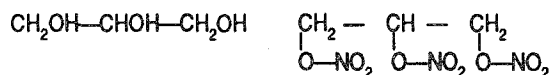
Champagne-Ardenne, 1991.

R : soude Solvay 1868 ; ammoniac 1914 ; acide sulfurique 1900 ; tranquillisants 1959.

42- Par action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur la glycérine, on prépare un explosif connu : la nitroglycérine. Donner sa formule et le nom du chimiste suédois qui en fit un explosif utile.

Dijon-Fontaine, 1991.

R : glycérol nitroglycérine



La glycérine ou glycérol fut identifié par Scheele dans les eaux résiduelles de la saponification d'une huile d'olive par la litharge (dioxyde de plomb) destinée à la préparation d'un emplâtre en pharmacie, il l'appela "principe doux des huiles". Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) reconnut ce "principe" dans les produits de saponification de toutes sortes de corps gras par de nombreux oxydes métalliques en présence d'eau, il l'appela glycérine (d'un mot grec signifiant "sucré"), nous en avons fait "glycérol" (propane-1,2,3-triol). Chevreul soupçonna sa parenté avec l'alcool. Ce fut Jules Pelouze (1807-1867) qui l'établit avec Gélis. La nitroglycérine est un liquide explosif qui fut préparé pour la première fois par Sobrero, professeur à Turin, en 1847. Après de nombreux essais (et des accidents), en 1865, l'industriel suédois Alfred Nobel réussit en la mélangeant à une substance poreuse (terre de diatomées) à en faire une pâte dont l'explosion n'est plus spontanée mais doit être provoquée par une mèche ou une étincelle électrique. Il donna à la préparation le nom de dynamite qui vient d'un mot grec signifiant "force".

43- Associer savant et découverte :

Fleming (a) ; Hofmann (b) ; Jenner (c) ; Salk (d) ; Pasteur (e).

Pénicilline (1) ; vaccin antirabique (2) ; aspirine (3) ; vaccin contre la poliomyélite (5).

Nice-Toulon, 1991.

R : a1, b3, c4, d5, e2.

44- Quel chimiste a eu le prix Nobel en 1990 ?
Quelle est sa spécialité : synthèse organique, polymères, supraconducteurs ?

d'après Orléans-Tours, 1991.

R : E.J. Corey pour ses travaux de méthodologie en synthèse organique. Corey est le promoteur de la rétrosynthèse : méthode de découpage mental d'une molécule permettant d'imaginer les précurseurs à partir desquels elle pourrait être construite.

III - DIVERS

1- 1989 est une date "anniversaire". Est-ce :

- le 10e anniversaire des olympiades
- le 100e anniversaire de la Tour Eiffel
- le 300e anniversaire de la mort de Buffon
- le 300e anniversaire de la mort de Montesquieu
- ou une autre commémoration ?

Bordeaux, 1989.

R : Les premières Olympiades Nationales de la Chimie ont eu lieu en 1985.

1989 est, en effet, le 100e anniversaire de l'inauguration de la Tour Eiffel (31 mars).

Le célèbre naturaliste Buffon (1707-1788), ennemi de Voltaire et de Condorcet, était mort un an avant le déclenchement de la révolution de 1789.

Montesquieu était né en 1689 et disparut en 1755. Il est l'auteur des "Lettres persanes" et de "L'esprit des lois".

En 1889 disparaissait Michel-Eugène Chevreul (né en 1786). Il est considéré comme le fondateur de la chimie organique, ayant établi les principes de l'analyse immédiate organique (1824), la nature des corps gras et des savons et isolé de nombreuses matières colorantes naturelles. Il est connu des peintres et coloristes comme auteur des lois du contraste simultané des couleurs et il avait observé les effets du rayonnement radioactif d'un composé d'uranium sur la plaque photographique 40 ans avant Henri Becquerel.

En 1789, Martin Heinrich Klaproth (1743-1817), l'un des premiers chimistes allemands à avoir adopté la doctrine anti-phlogistique de Lavoisier, découvrit l'uranium et le zirconium. On lui doit

aussi la découverte du cérium en 1803 et de nombreux procédés d'analyse. Il démontra que les végétaux n'étaient pas la source exclusive du potassium et que l'aragonite et la calcite sont deux variétés cristallines de carbonate de calcium.

Eilhard Mitscherlich (1794-1863) lui succéda à l'Université de Berlin, il établit la relation qui porte son nom : "les corps de natures différentes qui prennent la même forme cristalline (isomorphes), quelle que soit la nature de leurs éléments, sont composés du même nombre d'atomes". Cette relation joua un grand rôle dans la fixation des formules de composition. Klaproth et Mitscherlich se passionnèrent pour les langues orientales.

2- Le nom du minerai contenant principalement du sulfure de fer est-il la blende, le cinabre ou la pyrite ?

Dijon, 1989.

R : La pyrite contient du sulfure de fer (II), la blende contient le sulfure de zinc, le cinabre contient le sulfure de mercure (II).

3- En 1794, un célèbre chimiste a été guillotiné. Était-ce Antoine Caritat de Condorcet (1743-1794), André Chénier (1762-1794), Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) ou Maximilien de Robespierre (1758-1794) ?

Limoges, 1989.

R : Condorcet (1743-1794) était mathématicien et philosophe, il est l'auteur de l' "Esquisse des progrès de l'esprit humain". Il ne fut pas guillotiné mais périt en prison, entraîné dans la chute des Girondins.

André Chénier (1762-1794) était poète, il blâma courageusement les excès de la Révolution dans ses articles du "Journal de Paris" et fut guillotiné. Son poème le plus connu est peut-être Myrto, "la jeune Tarentine". Son frère Marie-Joseph (1764-1811) fut le chantre des fêtes officielles de la Révolution, auteur du "Chant du départ", il laisse une œuvre littéraire plus conventionnelle.

Maximilien-Marie de Robespierre fut un homme politique, il exerça une sorte de dictature sous la Terreur et fut guillotiné le 10 thermidor.

Lavoisier, chimiste, fut guillotiné le 8 mai 1794 avec d'autres fermiers généraux, accusés d'avoir mouillé le tabac destiné au peuple de Paris.

4- En 1799, lors de l'expédition d'Égypte, un Français a fait une découverte qui a eu un grand retentissement. De qui s'agit-il ? et de quoi ?

Bonaparte ; Champollion ; Championnet ; Kléber.

Le sphinx de Giseh ; les manuscrits de la mer morte ; la pierre de Rosette ; la Vénus de Milo.

Qui avait reçu la charge de préparer l'expédition scientifique ?

Limoges, 1989.

Jean-Etienne Championnet (1762-1800), soldat de métier, se distingua à Fleurus (1794) et participa aux campagnes d'Italie.

La pierre de Rosette fut découverte au cours de l'expédition d'Égypte (du 2 septembre 1798 au 2 septembre 1801). Le général Kléber commanda seul l'armée d'Égypte après le retour en France de Bonaparte accompagné de Monge, Berthollet et Denon, les trois savants les plus actifs de la Commission des Sciences et des Arts. L'histoire a gardé la mémoire du capitaine de génie Pierre Bouchard : son cheval aurait buté contre une pierre qui dépassait du sol, il aurait alors fait dégager un bloc de basalte couvert de signes, à moins qu'il eût aperçu cette pierre dans un mur en démolition en surveillant ses sapeurs qui travaillaient à la construction du fort Julien destiné à protéger la ville de Rosette, en juillet 1799. Il soupçonna son intérêt, l'envoya au général Menou qui la fit parvenir aux membres de l'Institut d'Égypte. Le 23 mars 1801, Menou fut battu devant Canope par l'anglais Abercrombie. Abercrombie fut tué et remplacé par Hutchinson. Après diverses négociations, la capitulation d'Alexandrie (8 septembre 1801) permit aux Anglais de saisir la pierre de Rosette (ramenée au British Museum). Kléber, général alsacien, pressera les savants de réunir leurs travaux dans un ouvrage commun : ce sera la "Description de l'Égypte". La préface fut rédigée par l'ancien secrétaire général de l'Institut Français en Égypte, Joseph Fourier, grand physicien et préfet de l'Isère, qui se fit aider à Grenoble par le bibliothécaire de la ville, Jacques-Joseph Champollion-Figeac accompagné de son jeune frère Jean-François Champollion. Au terme de longues études historiques et linguistiques et de dures rivalités politiques et scientifiques (en

France avec les savants en place, Sacy, Jomard... et à l'étranger, avec l'Anglais Thomas Young (1773-1829) et l'Allemand Martin Heinrich Klaproth (1743-1817). Young fut médecin, égyptologue, linguiste et physicien ; on lui doit la découverte des interférences lumineuses et d'importants travaux sur la perception de la couleur ; Klaproth, pharmacien et chimiste, découvrit l'uranium et le zirconium en 1789 et le cérium en 1803), travaillant sur des copies, J.-F. Champollion découvrit que les hiéroglyphes étaient une combinaison de phonogrammes et d'idéogrammes (14 septembre 1822).

Kléber (1753-1800) qui s'était illustré pendant les guerres de la Révolution (Mayence, 1792 ; Fleurus, 26 juin 1794) et pour réduire la résistance vendéenne (Savenay, 23 décembre 1793) fut assassiné au Caire le 14 juin 1800. C'est Claude-Louis Berthollet (1749-1822), chimiste, qui fit partie de l'expédition. Avec Guyton de Morveau, Fourcroy et Lavoisier, il est l'auteur de la Nomenclature chimique. On lui doit l'application du chlore dans le blanchiment. Dans l' "Essai de statique chimique", conçu pendant l'expédition d'Égypte ; il pose les bases des lois sur les équilibres chimiques.

5- Que signifient les termes "saturnisme", "vitriol", "esprit de sel", "calomel", "mercaptan" ?

Pau, 1989.

R : Le saturnisme est une maladie professionnelle due au plomb. Les autres termes sont les anciens noms de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, du chlorure de mercure (I) et des thiols.

"Saturnisme" vient d'une très ancienne dépendance entre l'alchimie et l'astrologie, les chaldéens assimilaient le plomb à la planète Saturne.

"Calomel" signifie "joli noir", ce nom a été donné au chlorure de mercure (I) qui est blanc, par un savant médecin chimiste du XVII^e siècle, Turquet de Mayerne, en l'honneur dit-on, du jeune préparateur de race noire qui l'assistait dans son travail. Mercaptan est une contraction du latin "mercurium captans" (qui prend le mercure), il désigne les thiols (RSH) qui forment des combinaisons (RS)₂Hg.

