Olympiades Nationales de la Chimie 2013

Questionnaire : Corrigé

Page 2	8,0
Page 3	9,25
Page 4	12,5
Page 5	12,5
Page 6	15,5
Page 7	7,0
Page 8	16,0
Page 9	11,5
Total	92,25

Dans le barème, l'astérisque signifie « attribuer les points en tout ou rien ».

1. Polymères

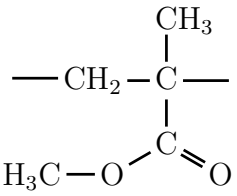
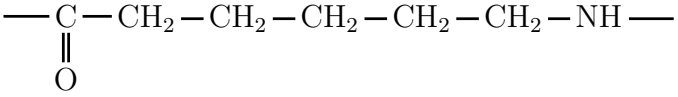
1.1.

Entourer les noms des matériaux constitués de polymères naturels ou synthétiques dans le texte suivant :

« Le golf a été créé au début du XVième siècle en Écosse. Les balles en $\boxed{\text{bois}}$ utilisées étaient difficiles à manier. À partir du XVIIième siècle, ces balles ont été remplacées par des petits sacs en $\boxed{\text{cuir}}$ remplis de $\boxed{\text{plumes}}$ de canard bouillies. Ces balles étaient chères mais permettaient d'allonger les tirs. En 1850, un professeur de l'Université de St Andrews eut l'idée de façonner la $\boxed{\text{gutta percha}}$ en balles. (La gutta percha est tirée du $\boxed{\text{latex}}$ d'un arbre de Malaisie de la famille des sapotacées). Il s'ensuivit une fabrication de balles à grande échelle en usine, donc moins onéreuses. Aujourd'hui, une balle de golf comporte plusieurs couches dont certaines sont constituées de différents $\boxed{\text{polyuréthanes}}$ et sa fabrication se fait à grande échelle à moindre coût. »

2-0,25 par oubli ou erreur

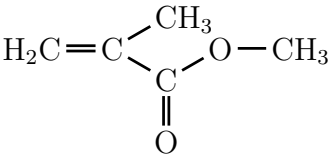
1.2.

	Oligomère	Polymère	Degré de polymérisation	Motif
F1		×	1500	$-C_6H_{10}O_5-$
F2	×		15	$-C_6H_{10}O_5-$
F3		×	10000	
F4		×	25000	

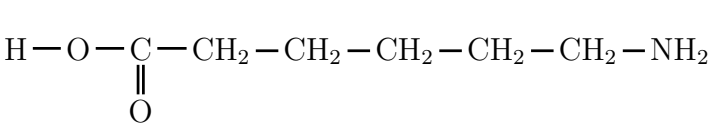
4×0,25
1
4×0,5

Monomères correspondant à la synthèse de :

F3



F4



2

Page 2 : 8

1.3. 1

1.4.
Thermoplastique / thermodurcissable : 2
Un polymère thermoplastique ramollit lors d'un chauffage, un polymère thermodurcissable durcit lors d'un chauffage.

1.5. 3× 0,25

	linéaire	ramifié	réticulé
Thermoplastique	×	×	
Thermodurcissable			×

2. Obtention d'une mousse en polyuréthane

2.1. Synthèse du toluène diisocyanate (TDI)

2.1.1. 3 × 0,5

Type de réaction	Étape 1	Étape 2	Étape 3
Oxydation			
Réduction (hydrogénation)		×	
Réaction acide-base			
Élimination			
Substitution	×		
Addition			×

2.1.2.1.
Rôle d'un catalyseur : il accélère la réaction mais n'entre pas dans le bilan. 1

2.1.2.2.
Différence entre catalyses homogène et hétérogène : 1
En catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase, en catalyse hétérogène, ils sont dans des phases différentes.

2.1.2.3. 2

Type de réaction	Étape 1	Étape 2
Formule du catalyseur	H_2SO_4	Ni
Catalyse homogène	×	
Catalyse hétérogène		×

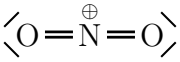
Page 3 : 9,25

2.1.3.1.
Relation d'isomérie entre les 2 produits de l'étape 1 : isomérie de position. 0,5

2.1.3.2.
Réaction régiosélective : la réaction se fait préférentiellement sur une position particulière de la molécule. 1

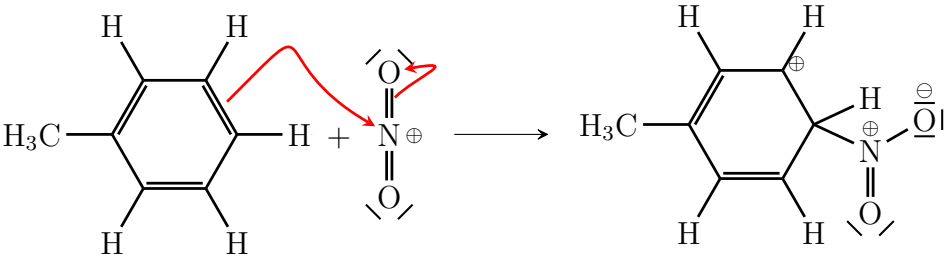
2.1.3.3.
Le 2,4-dinitrotoluène est majoritaire car l'encombrement stérique est moindre entre les deux groupes NO_2 que dans le 2,6-TDI. 1

2.1.3.4.
Structure de Lewis et géométrie de l'ion NO_2^+ : 2

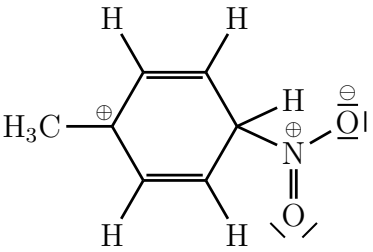


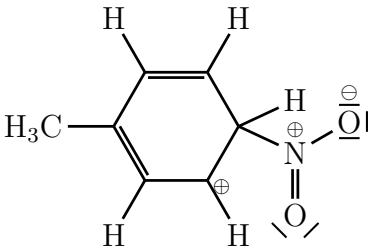
linéaire

2.1.3.5. 2



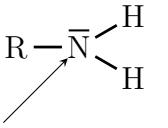
2.1.3.6.
Deux autres structures de Lewis possibles pour l'ion arénium : 2





2.1.4.1.
Fonction chimique du 2,4-diaminotoluène : amine 0,5

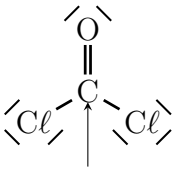
2.1.4.2.
Structure de Lewis de $R-NH_2$ et site donneur d'électrons : 1



site donneur d'électrons

2.1.4.3.

Structure de Lewis de $OC(C\ell)_2$ et site accepteur d'électrons : 1,5 1



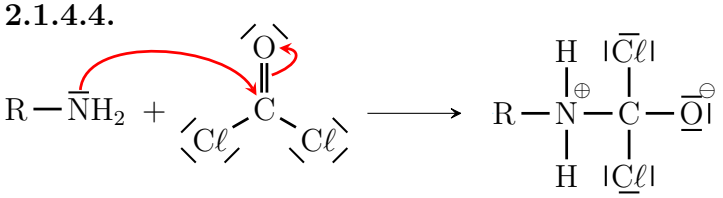
site accepteur d'électrons

Classement par électronégativité croissante et polarité de la liaison C=O :

$\chi_C < \chi_O$ donc $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$

Page 4 : 12,5

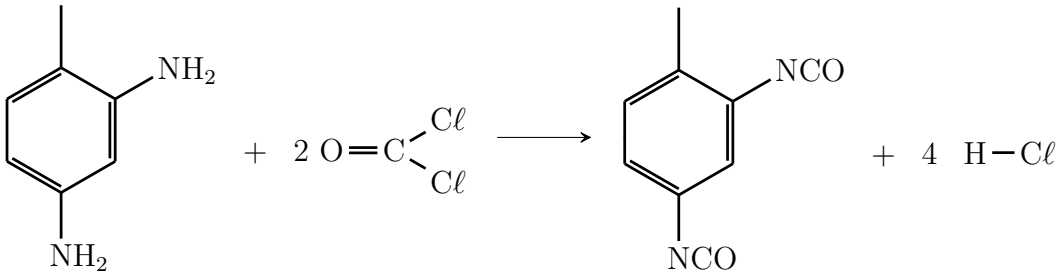
2.1.4.4.



2

2.1.4.5.
Structure de Lewis de **B** : H−$\underline{\overline{\text{Cl}}}$| 1

2.1.4.6.
Équation de la réaction : 1



2.1.5.1.
Transvasement quantitatif du filtrat : on verse tout son contenu dans le bécher utilisé pour le titrage, puis on rince plusieurs fois, à l'eau, l'erlenmeyer et on récupère les eaux de rinçage dans le bécher. 1

2.1.5.2.
Deux autres méthodes de dosage : 2×1,5

- dosage colorimétrique avec un indicateur coloré acido-basique, le virage est repéré par le changement de couleur de l'indicateur coloré judicieusement choisi ;
- dosage conductimétrique, l'équivalence est donnée par l'intersection des droites-supports de la courbe entre avant et après l'équivalence.

2.1.5.3.
Équation de la réaction de dosage, constante d'équilibre et conclusion :

$\text{Ph}-\text{NH}_3^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{PhNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \qquad K^\circ = \dfrac{K_\text{A}}{K_\text{e}} = 10^{9,37}$ 1

1

La constante d'équilibre est très grande, la réaction est quasi-totale, la réaction peut être utilisée pour un dosage. 0,5

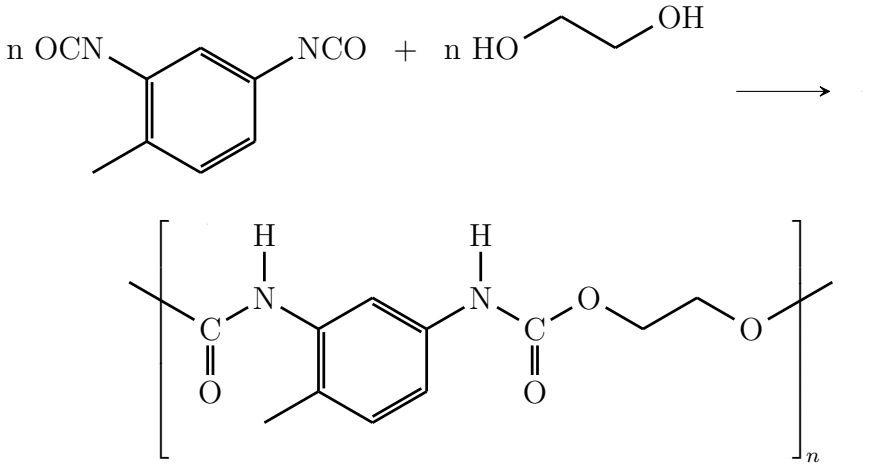
2.1.5.4.
Volume à l'équivalence : $V_E = 21{,}0\,\text{mL}$ 1
Quantité d'ions anilinium : $n_A = C\,V_E = 21{,}0\,\text{mmol}$ 1

Page 5 : 12,5

2.1.5.5. L'incertitude-type u_V prend en compte toutes les sources d'incertitude pour V_E : OUI $\boxed{\text{NON}}$ (entourer la réponse correcte). Si non, sources non prises en compte : • incertitude sur le repérage de V_E	0,5 1	
Incertitude-type sur n_A : $u_{n_A} = 2{,}3 \times 10^{-1}$ mmol Intervalle pour n_A correspondant à un niveau de confiance de 95 % : $[20,5; 21,5]$ en mmol. (n_A(calculé) $\pm 2 \times u_{n_A}$)	1 1	
2.1.5.6. Masse de N-phényléthanamide correspondant à la quantité dosée d'ions anilinium : $m = n_A M = 2{,}84$ g Explication de la différence avec la masse pesée : on perd une partie du produit lors des opérations de filtration et de lavage du solide.	1 1	
2.1.5.7. pH différent de p$K_A$en $V_E/2$ car, dans le filtrat dosé, il reste de l'aniline qui n'a pas réagi (l'aniline est introduite en excès), à la demi-équivalence, on n'a pas autant d'aniline que d'ions anilinium.	2	
2.1.5.8. Le dosage pH-métrique réalisé permet de mettre en évidence la présence d'acide éthanoïque : VRAI $\boxed{\text{FAUX}}$ (entourer la réponse correcte). Justification : le pK_A de l'acide éthanoïque est très voisin de celui de l'ion anilinium, les deux acides sont dosés en même temps. Conclusion : le dosage des ions anilinium conduit à un résultat incorrect s'il y a de l'acide éthanoïque.	1(∗) 1	
2.1.5.9. Rôle d'une recristallisation : purification d'un produit solide et obtention de cristaux mieux cristallisés.	1	
2.1.5.10. Entourer le solvant choisi : $\boxed{\text{eau}}$ éthanol Justification : le solide à recristalliser est très soluble à chaud et très peu soluble à froid dans l'eau.	2(∗)	
2.1.5.11. Entourer la verrerie à utiliser pour la recristallisation : $\boxed{\text{ballon}}$ colonne Vigreux ou de distillation $\boxed{\text{réfrigérant}}$ ampoule à décanter $\boxed{\text{chauffe-ballon}}$	1	
2.1.5.12. Rendement de la synthèse : le réactif limitant est le chlorure d'éthanoyle, au maximum, on peut obtenir 21 mmol de N-phényléthanamide, c'est-à-dire 2,81 g, on en obtient 2,50 g, le rendement est $r = \dfrac{2,50}{2,81} = 88,2\,\%$.	2	
Page 6 :	15,5	

2.2. Obtention de la mousse

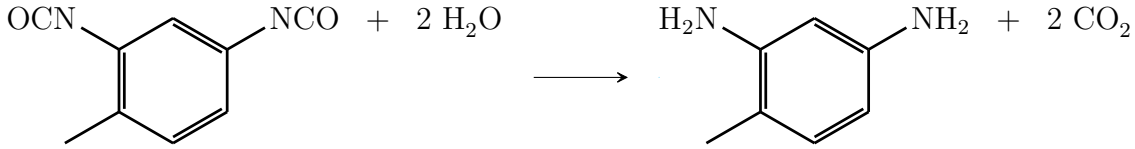
2.2.1.
Équation de la réaction de polymérisation : 1



2.2.2.
Utilité du propane-1,2,3-triol : sa fonctionnalité de 3 permet de créer un réseau pour obtenir un polymère réticulé. 1

2.2.3.1.
G : CO_2 0,5

2.2.3.2.
Équation de l'hydrolyse du 2,4-TDI : 1



2.2.4.

	Mousse rigide	Mousse souple	Isolant thermique	Isolant phonique
Cellules ouvertes		×		×
Cellules fermées	×		×	

4×0,25

3. Synthèse d'un polyuréthane bactéricide

3.1. Préparation de l'oligomère

3.1.1.1.1.
- Grandeur portée en abscisse : nombre d'onde de la radiation
- Grandeur portée en ordonnée : transmittance

1

3.1.1.1.2.
La première étape est achevée si la bande correspondant à l'époxyde (850 - 910 cm^{-1}) a disparu. 1

3.1.1.2.1.
Entourer la molécule choisie comme référence : **A** **B** **C** 0,5

Page 7 : 7

3.1.1.2.2.
Signal dû aux protons du groupe méthyle : δ_8 — 1
Justification : accord avec la table et 2 CH_3 donc 6 H — 1
Multiplicité : pas de H sur les carbones immédiatement voisins, donc pas de couplage visible, singulet. — 1

3.1.1.2.3.
Protons sur le noyau aromatique : δ_1 et δ_2. — 1

On peut s'attendre à des signaux analogues sur le spectre du DGEBA aminé :
$\boxed{\text{OUI}}$ NON (entourer la réponse correcte). — 1

3.1.1.2.4.
Estimation du taux d'avancement final : on recherche des signaux qu'on peut attribuer soit au DGEBA, soit au DGEBA aminé et on mesure les hauteurs des courbes d'intégration respectives. Celles-ci sont proportionnelles au nombre de protons qui résonnent et donc à la quantité du produit correspondant. — 2

3.1.2.1.

	Addition	Élimination	Substitution
Réaction 1			×
Réaction 2		×	

— 1

3.1.2.2.
Intérêt du lavage : l'ion ammonium tertiaire est déprotoné pour former une amine secondaire tandis que l'ion ammonium quaternaire ne subit aucune évolution. La quantité d'ions ammonium déterminée à la fin du protocole correspond donc exclusivement à la quantité d'ions ammonium présente dans le DGEBA quaternisé, ce qui permet d'estimer le rendement de la réaction. — 2

3.2. Formulation d'un vernis polyuréthane

3.2.1.
Fonctionnalité du diol : 2 — 0,5

3.2.2.
Fonctionnalité minimale pour avoir un réseau tridimensionnel : 3 — 0,5

3.2.3.
Isocyanate conduisant à un vernis polyuréthane résistant à la lumière : — 1
I **J** $\boxed{\textbf{K}}$ (entourer la réponse correcte).

Justification : **K** n'est pas aromatique et a une fonctionnalité supérieure à 3.

3.2.4.1.

	Polyéther polyol	Polyester polyol	Monomère(s)
A		×	**M5** et **M4**
B	×		**M1**

— 2× 1,5

3.2.4.2.
- Le plus résistant à la lumière est : $\boxed{\textbf{UA}}$ **UB** — 1
- Le plus résistant à l'hydrolyse est : **UA** $\boxed{\textbf{UB}}$

(Entourer les réponses correctes)

Page 8 : 16

4. Le polycarbonate

4.1.1. 1

matériau du récipient		local	
fer		aéré	
acier		confiné	
acier inoxydable	×	sec	×
aluminium		légèrement humide	
verre		très humide	
		exposé au soleil	
		fermé	
		fermé avec détecteurs de gaz	×

4.1.2. 0,5

Refroidissement des récipients avec :

eau	
dioxyde de carbone	×
dioxygène	

4.2. 8×0,25

	1	2	3	4	5	6	7	8
Dichlore				×				
Évaporation et concentration								×
Monoxyde de carbone				×				
Phénol (hydroxybenzène)		×						
Propanone		×						
Solution de polycarbonate							×	
Soude (hydroxyde de sodium)		×						
Synthèse du polycarbonate						×		

4.3. 2

Constituant	Spectre 1	Spectre 2	Bande caractéristique
Bisphénol A		×	élongation O−H à $3300\,\mathrm{cm}^{-1}$
Polycarbonate	×		élongation C=O à $1700\,\mathrm{cm}^{-1}$

4.4.1. 2

	A	**B**	**C**	**D**	**E**
Molécules de dégradation possibles	×	×		×	

Justification : dans la partie « nouvelle » de la molécule formée doivent apparaître H−O ou C=O puisque l'absorbance augmente au niveau des radiations absorbées pour la vibration de ces liaisons.

4.4.2. 1

Relation entre A, $[\mathbf{F}]$: $A = \ell\,\varepsilon_F\,[\mathbf{F}]$

ℓ : longueur de la solution traversée par la radiation

ε_F : coefficient d'absorption molaire de **F**

4.4.3. 1

La dégradation est pratiquement maximale : $\boxed{\text{VRAI}}$ FAUX (entourer la réponse correcte).

Justifier : A est presque stabilisée.

2

Temps de demi-réaction : quand A se stabilise, la concentration en **F** n'évolue plus, elle a atteint sa valeur maximale. Quand $A = \dfrac{A_{max}}{2}$, on a obtenu la moitié de la quantité maximale de **F**, ceci correspond au temps de demi-réaction.

On repère $T_{1/2} \simeq 300\,\mathrm{h}$

Page 9 : 11,5