OLYMPIADES NATIONALES

DE LA CHIMIE - 2003

QUESTIONNAIRE : CORRIGÉ

Pages 2 et 3	Pages 4 et 5	Pages 6 et 7	Pages 8 et 9	Pages 10 et 11	Page 12	Total
16	12	20	18	13,75	9	88,75

1 - Les cosmétiques et les savons dans l'histoire

1.1 - Les cosmétiques dans l'Égypte ancienne

1.1.1.

Nom usuel	Nom en nomenclature systématique	Formule	Ions		5x0,5 5x0,5
Galène	sulfure de plomb	PbS	Pb^{2+} S^{2-}		
Laurionite	hydroxychlorure de plomb	$PbOHCl$	Pb^{2+} OH^- Cl^-		
Phosgénite	carbonate et bis (chlorure) de diplomb	$Pb_2Cl_2CO_3$	Pb^{2+} CO_3^{2-} Cl^-		
Natron	carbonate de sodium	Na_2CO_3	Na^+ CO_3^{2-}		
Céruse	carbonate de plomb	$PbCO_3$	Pb^{2+} CO_3^{2-}		

1.1.2.1.

Intoxication par le plomb : saturnisme 0,5

1.1.2.2.

Contamination induite par le plomb 2x0,5

deux voies possibles : ingestion et inhalation

deux sources possibles :

intoxication des enfants dans les immeubles vétustes : les enfants passent leurs mains sur les peintures anciennes écaillées contenant des sels de plomb (céruse) et les portent à leur bouche, respiration des poussières provenant des peintures au plomb, eau polluée par les canalisations en plomb, plomb dans les essences, plomb présent dans les batteries abandonnées, plomb de chasse, incinérateurs vétustes, borate de plomb dans certaines vaisselles en céramique. 2x0,5

1.1.2.3.

Les sels de plomb utilisés n'étaient pas ingérés, ils n'étaient pas déposés sur les muqueuses. L'espérance de vie était courte. 0,5

Total page 2 :

Report page 2 :

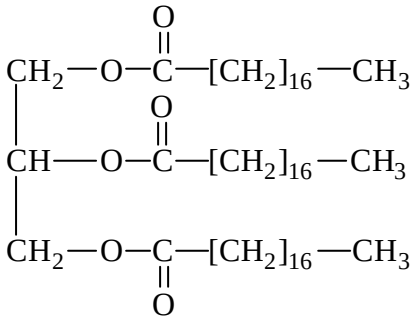
1.1.3.
Équation de la réaction :
$2\ PbO + 2\ Na^+ + 2\ Cl^- + Na_2CO_3 + 2\ H_2O = 4\ Na^+ + 4\ OH^- + Pb_2Cl_2CO_3$
ou
$2\ PbO + 2\ NaCl + Na_2CO_3 + 2\ H_2O = 4\ NaOH + Pb_2Cl_2CO_3$ — 2

1.2 - Les savons chez les Gaulois

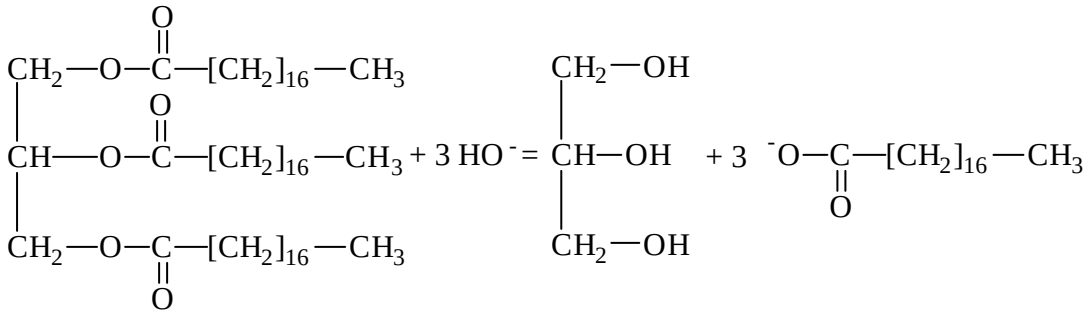
1.2.1.
Équation de la réaction entre l'eau et l'ion carbonate :
$H_2O + CO_3^{2-} = OH^- + HCO_3^-$ — 1

1.2.2.
Rôle du carbonate dans la réaction de saponification :
L'ion carbonate libère des **ions OH^-**, nécessaires à la réaction de saponification (catalyseur et maintien du milieu basique permettant l'**obtention du carboxylate**). — 2x0,5

1.2.3.
Tristéarate de glycéryle : — 2



Équation de la réaction de saponification du tristéarate de glycéryle : — 2



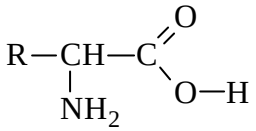
Total pages 2 et 3 :

2 - Les cheveux et leurs traitements

2.1 - Les acides ? -aminés du cheveu

2.1.1.1.

Formule générale d'un acide-aminé : 1



2.1.1.2.

Formule brute de la cystéine : 2

Masse COOH+NH_2+S = 93 g.mol^{-1}

Il reste 28 g.mol^{-1}, c'est-à-dire C_2H_4

La formule brute est donc : $C_3H_7NO_2S$

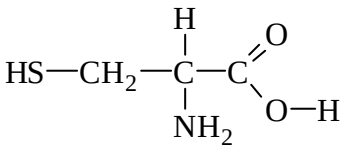
2.1.1.3.

Configuration électronique du soufre : K^2 L^8 M^6 1

Nombre de liaisons covalentes pour un atome de soufre : 2 0,5

2.1.1.4.

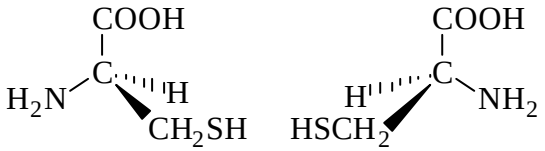
Formule semi-développée de la cystéine : 1



2.1.1.5.

La cystéine est-elle chirale ? Oui ~~Non~~ *Rayer la réponse inexacte* 0,5

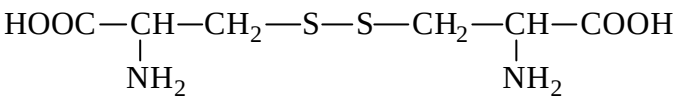
Énantiomères éventuels : 1,5



Total page 4 :

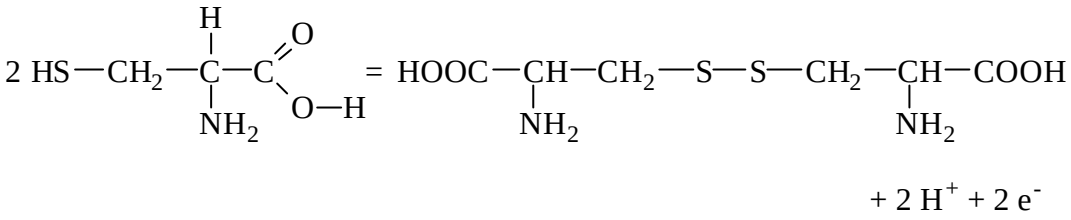
Report page 4 :

2.1.1.6.
Formule semi-développée de la cystine :



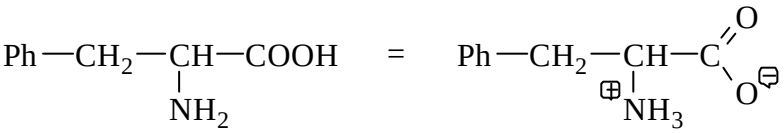
1

Équation électronique du couple oxydant-réducteur :



2

2.1.2.1.
Réaction acide-base :



1

2.1.2.2.
Particularité de l'entité obtenue : entité qui porte une charge positive et une charge négative (c'est un amphion ou zwitterion).

0,5

Total pages 4 et 5 :

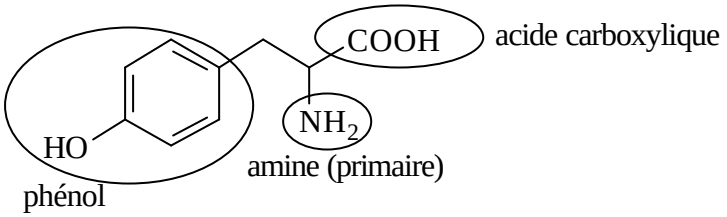
2.2 - La coloration des cheveux

2.2.1.1.

Formule brute de la molécule de tyrosine : $C_9H_{11}NO_3$ — 1

2.2.1.2.

Entourer les groupes caractéristiques présents dans la molécule de tyrosine.
Donner le nom des familles de composés correspondantes. — 6x0,5



2.2.2.

Rôle de l'ammoniac : écarter les écailles du cheveu. — 0,5

2.2.3.

Concentration de la solution d'ammoniac :
Masse d'ammoniac dans 1 L de solution : 110 g
Concentration en NH_3 : 110/17 = 6,47 $mol.L^{-1}$ — 2

2.2.4.1.

Équation de la réaction chimique mise en jeu lors du titrage :
$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$ — 1

2.2.4.2.

Caractéristiques de la transformation : totale et rapide. — 2x0,5

Total page 6 :

Report page 6 :		
2.2.4.3.		
Concentration molaire C_0 en ammoniac dans le produit de coiffure :		
concentration en NH_3 dans le prélèvement de 10,0 mL :		3
$C.V_E/V_0$ = 31,3x0,100/10 = 0,313 mol.L^{-1}		
concentration en NH_3 avant dilution : C_0 = 10x0,313 = 3,13 mol.L^{-1}		
2.2.4.4.		
Le produit est-il en accord avec la législation : oui (3,13 < 6,47)		0,5
2.2.5.		
Réaction entre l'eau et l'ammoniac : $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$		1
Constante d'équilibre : $K_e / K_A = 10^{-4,8}$		1
2.2.6.		
Calcul du pH de la solution d'ammoniac :		
$[NH_4^+]_{éq} = [OH^-]_{éq} << [NH_3]_{éq}$? C_0		1
Quotient de la réaction à l'équilibre :		
$Q_{r,éq} = [NH_4^+]_{éq}x[OH^-]_{éq}/[NH_3]_{éq} = [OH^-]_{éq}^2/[NH_3]_{éq}$		0,5
Calcul du pH :		
à l'équilibre $Q_{r,éq} = K_e/K_A$		0,5
donc $[OH^-]_{éq} = (C_0xK_e/K_A)^{1/2} = 7,04.10^{-3}$ mol.l^{-1} et pH = 11,8		1
Vérification du faible taux d'avancement final :		
le pH est nettement supérieur au pK_A, NH_3 est donc nettement prépondérant sur NH_4^+, le taux d'avancement était donc bien faible.		1
2.2.7.		
Mélange tampon :		
nature : solution d'un acide et de sa base conjuguée (en concentrations voisines pour avoir le pouvoir tampon le plus grand, le pH est alors proche du pK_A du couple).		0,5
propriétés : solution dont le pH varie peu par ajout d'acide ou de base ou par dilution.		1,5
Total pages 6 et 7 :		

2.2.8.1. Action sur la lumière blanche : composé coloré car il absorbe dans le visible. Justification de sa couleur : orange car il absorbe dans le bleu.		2
2.2.8.2. Explication : beaucoup de **liaisons conjuguées**, présence de **groupes chromophores**, la molécule absorbe des radiations du spectre visible.		1

2.3 - Utilisation de l'eau oxygénée en coiffure

2.3.1. Réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène : $H_2O_2 = H_2O + 1/2\ O_2$		1
2.3.2. Concentration en H_2O_2 de l'eau oxygénée à 20 volumes : Quantité de O_2 dégagée : $n = P.V/RT = 0{,}893$ mol $[H_2O_2] = 1{,}79\ mol.L^{-1}$		1,5
2.3.3. Obtention d'eau oxygénée à 20 volumes : Prélèvement de **50,0 mL** (mesurés à la **pipette jaugée ou à la burette graduée**) et transfert dans une **fiole jaugée de 250 mL**, **ajout d'eau** jusqu'au trait et **agitation**.		5x 0,5
2.3.4. Deux rôles de l'eau oxygénée en coiffure : -décoloration du cheveu ; -oxydant lors du couplage (pour la coloration).		 0,5 0,5
Total page 8 :		

Report page 8 :		
2.3.5.1.		
Équations électroniques :		1
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$		
$H_2O_2 = O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$		1
Équation du dosage :		
$5\ H_2O_2 + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 5\ O_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$		1
2.3.5.2.1.		
Définition de l'équivalence : le réactif limitant change à l'équivalence.		1
Repérage de l'équivalence : le permanganate est le réactif limitant avant l'équivalence, la solution est incolore, après l'équivalence, MnO_4^- est en excès, la solution prend la couleur du permanganate, il y a persistance de la coloration rose.		1,5
2.3.5.2.2.		
Relation donnant C_0 : $C_0 = 5.C.V_E/(2.V_0)$		1
$C_0 = 1{,}75\ mol.L^{-1}$		1
2.3.5.2.3.		
Comparaison du résultat du titrage et du calcul théorique : le titre mesuré est plus faible		0,5
Hypothèse expliquant la différence : H_2O_2 se décompose lentement en O_2 et H_2O		1
Total pages 8 et 9 :		

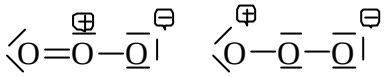
3 - La peau et sa protection

3.1 - Le rayonnement ultraviolet

3.1.1.
Domaine d'énergie des radiations UV : $E = h?c/?$
$4{,}97.10^{-19}$ J = E = $10{,}5.10^{-19}$ J — 2

3.1.2.1.
Formule brute de l'ozone : O_3 — 0,5

3.1.2.2.
Structure de Lewis de l'ozone :



1

3.1.2.3.
UV courts : B

UV longs : A
Les plus courts sont les plus énergétiques. — 0,5

3.2 - UV et isomérisation *Z*/*E*

3.2.1.
Configuration des doubles liaisons CC du Mexoryl SX® : *E* — 1

3.2.2.
Justification quantitative de la dissociation partielle et momentanée de la double liaison CC :
Il faut fournir une énergie égale à 615–345 = 270 kJ par mole de liaison.
c'est-à-dire $270.10^{3}/6{,}02.10^{23} = 4{,}49.10^{-19}$ J pour dissocier partiellement une double liaison C=C. — 1,5

Total page 10 :

Report page 10 :

3.2.3.

Formes d'énergie échangées successivement

au cours du processus d'isomérisation de la molécule : absorption de rayonnement ; 0,5

puis de retour à l'état initial de la liaison C=C : libération d'énergie sous forme de chaleur. 0,5

3.3 - UV et isomérisation impliquant une liaison hydrogène intramoléculaire

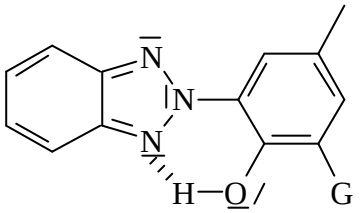
3.3.1.1.

Conditions d'établissement d'une liaison hydrogène : un atome d'hydrogène lié par liaison covalente à un atome très électronégatif (oxygène) et un atome très électronégatif (azote) portant un doublet non liant sont suffisamment proches pour interagir et former la liaison hydrogène. 1

3.3.1.2.

Compléter la formule en indiquant les doublets non liants et la liaison hydrogène

5x 0,25 0,5



3.3.1.3.

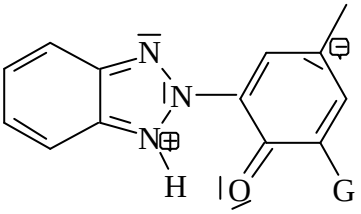
L'énergie de la liaison covalente O–H est 0,5

inférieure ~~égale~~ ~~supérieure~~ à 462 kJ.mol^{-1}

Rayer les adjectifs inexacts.

3.3.2.1.

Structure de Lewis possible 2



3.3.2.2.

Justification de la stabilité relative :

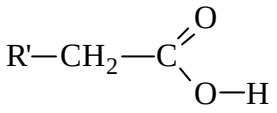
Délocalisation des charges sur plusieurs atomes (plusieurs structures de Lewis possibles). 1

Total pages 10 et 11 :

4 - La cosmétologie au XXIème siècle : une chimie bioinspirée

4.1.1

Formule semi-développée de l'acide gras linéaire qui a réagi sur la sphinganine : 1



Nom : acide octadécanoïque 1

4.1.2.

Groupe caractéristique dans le céramide 5 : amide 0,5

Nom de la liaison formée : liaison peptidique 0,5

4.2.1.

Nature chimique d'une enzyme : protéine 0,5

Rôle d'une enzyme : catalyseur 0,5

4.2.2.

Justification du changement de réactif : l'acide gras conduit à une **transformation non totale**. Le chlorure d'acyle est **plus réactif** et conduit à une transformation **rapide** et **totale**. 4x0,5

4.3.1.

Principe de l'analyse utilisant du carbone 14 : **marquage** des molécules de céramide avec du carbone 14, **localisation** des molécules marquées par des mesures d'activité (nombre de désintégrations par seconde) car le carbone 14 est un **isotope radioactif** du carbone. 3x0,5

4.3.2.

Nature de la réaction de coupure du céramide R® : hydrolyse de la fonction amide en amine et acide. 1,5

Total pages12 :