OLYMPIADES NATIONALES

DE LA CHIMIE - 2004

QUESTIONNAIRE : CORRIGÉ

Page 2	5,5
Page 3	9
Page 4	9
Page 5	6,5
Page 6	10
Page 7	9
Page 8	9
Page 9	9
Page 10	9,5
Page 11	9
Page 12	9,5
TOTAL	95

1- Les matières textiles

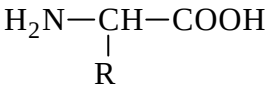
1.1 - Les fibres naturelles

1.1.1.

Origine	végétale	animale	minérale
alpaga		x	
amiante			x
angora		x	
cachemire		x	
coton	x		
chanvre	x		
jute	x		
laine		x	
lin	x		
soie		x	

10x 0,25

1.1.2. Formule générale d'un acide ? -aminé :

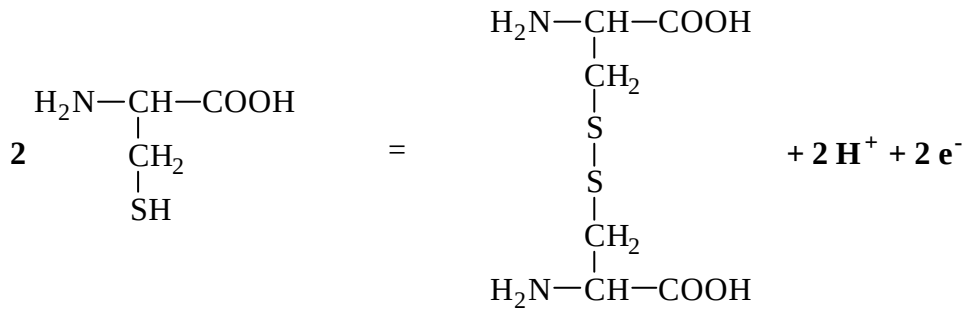


?

1

1.1.3.

Compléter la demi-équation d'oxydo-réduction :



0,5

réducteur : cystéine

oxydant : cystine

0,5

Justification : cystéine donneur d'électrons, cystine capteur d'électrons.

1

Total page 2 : 5,5

1.2 - Les fibres artificielles obtenues par transformation d'une fibre naturelle : les fibres cellulosiques modifiées

1.2.

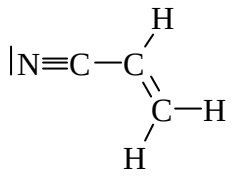
Inconvénient : obtention d'un polymère de plus bas degré de polymérisation que la cellulose. — 1

1.3 - Les fibres synthétiques

1.3.1 - Polymérisation par polyaddition

1.3.1.1.

Structure de Lewis et géométrie du propènenitrile : — 2



1.3.1.2.

Équation de la réaction :

HC?CH + HC?N = H_2C=CH-C?N — 0,5

1.3.1.3.1. — 6x0,5

Solution aqueuse d'AN à 2 à 3 % en masse	Y
Solution aqueuse d'AN à 80 % en masse	T
Eau	Z
Sous produits organiques	U
Rejets aqueux	V
Cyanure d'hydrogène et éthyne	X

1.3.1.3.2.

État physique du produit brut de réaction : gazeux — 0,5

1.3.1.3.3.

Instrument pour la décantation et la séparation liquide-liquide : ampoule à décanter. — 0,5

1.3.1.3.4. — 1,5

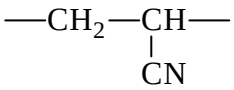
Masse de cyanure d'hydrogène : 1000?(1+12+14)/(0,90?(3?12+3+14)) = 566 kg

Masse d'éthyne : 1000?(2?12+2)/(0,80?(3?12+3+14)) = 613 kg

Masse de l'ensemble des sous-produits organiques : 566 + 613 – 1000 = 179 kg

Total page 3 : 9

1.3.1.4.
Motif du polyacrylonitrile : 1



1.3.1.5.
Masse molaire moyenne du polyacrylonitrile proposé : 1
2000?(12?3+14+3?1) = 106000 g.mol^{-1}

1.3.1.6.1.
Donner la formule générale d'un alcène : $C_nH_{2.n}$ 0,5

1.3.1.6.2.
Masse molaire du monomère : M = 105,0?10^3 / 2,50?10^3 = 42 g.mol^{-1} 1

n = 42/(12 + 2) = 3 1
Formule brute du monomère : C_3H_6

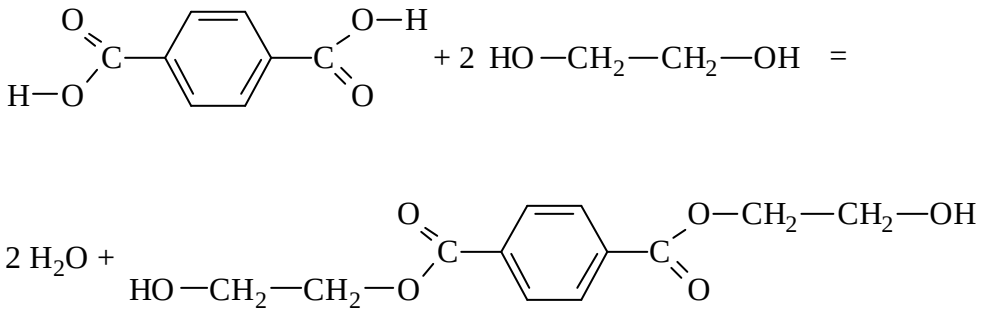
Formule semi-développée du monomère : CH_2=CH–CH_3 1

Nom du monomère : propène 0,5

1.3.2 - Polycondensation

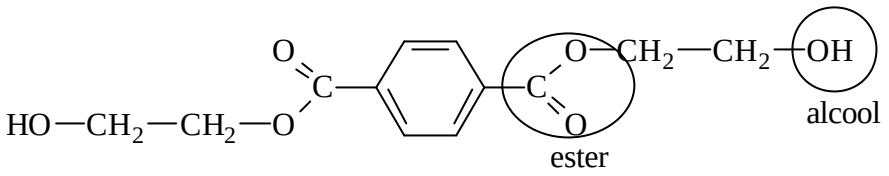
1.3.2.1 - Formation de polyester

1.3.2.1.1.
Équation de la réaction : 3

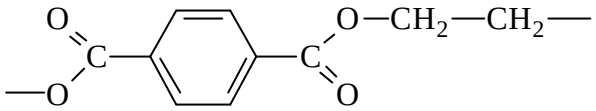


Total page 4 :	9

1.3.2.1.2.
Représentation de la formule semi-développée du prépolymère, identification des groupes fonctionnels et noms des fonctions correspondantes : 2

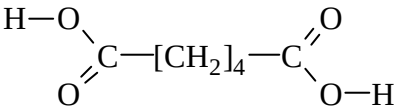


1.3.2.1.3.
Motif du téréphtalate de glycol : 2



1.3.2.2 - Formation de polyamide

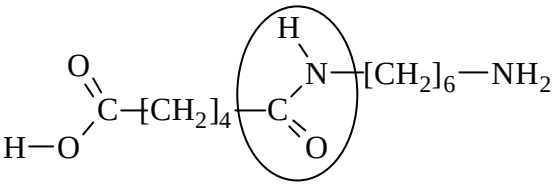
1.3.2.2.1.
Formule semi-développée de l'acide hexanedioïque : 1



1.3.2.2.2.
Équation de la réaction :
$CH_3CH_2NH_2 + CH_3CH_2COOH = CH_3CH_2NH_3^+ + CH_3CH_2COO^-$ 1,5

Total page 5 : 6,5

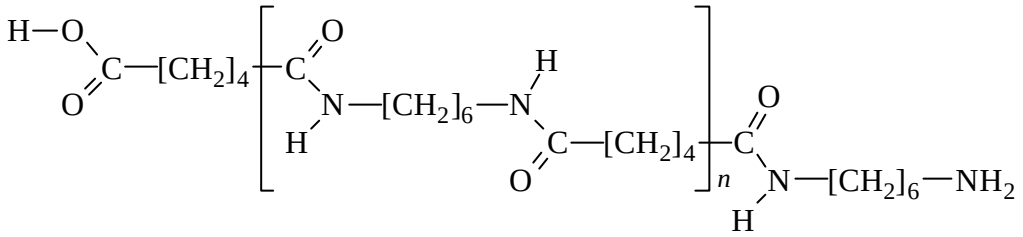
1.3.2.2.3.
Formule semi-développée et groupe fonctionnel caractéristique de la fonction amide : 2



0,5

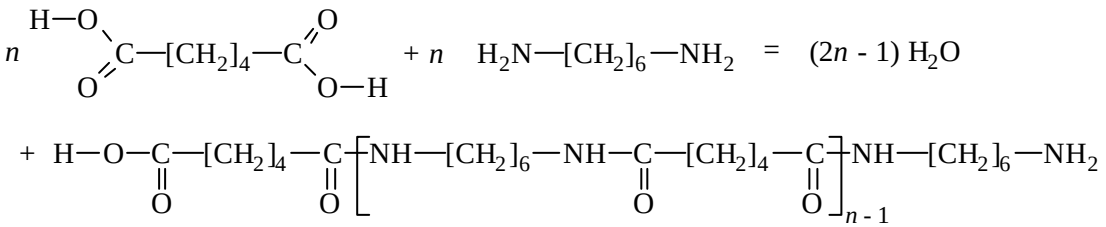
1.3.2.2.4.
Nom générique des macromolécules naturelles : protéine, polypeptide, peptide. 0,5

1.3.2.2.5.
Formule semi-développée globale d'une macromolécule de polyamide obtenue à partir d'acide hexanedioïque et d'hexane-1,6-diamine : 2



1.3.2.2.6.
Justification du nom : nylon 6-6 car 6 atomes de carbone entre deux atomes d'azote, puis encore 6 atomes de carbone entre deux atomes d'azote. Il est préparé à partir d'un diacide à 6 atomes de carbone et d'une diamine à 6 atomes de carbone. 1

1.3.2.2.7.
Équation globale de la réaction : 4



Total page 6 : 10

1.3.2.2.8.
Entourer les choix.

Année	1933	1941	1945	3x0,5
Chimiste	Hoffman	Raney	Carothers	
Société	Rhodia	Du Pont de Nemours	St-Gobain	

2 - L'ennoblissement des textiles

2.1 - Prétraitement des textiles à l'eau de Javel

2.1.1 - Utilisation de l'eau de Javel

2.1.1.1.
Deux applications ménagères : désinfectant, élimination des taches, blanchiment. 2x0,5

2.1.1.2.
Entourer les ions contenus dans l'eau de l'eau de Javel. Entourer deux fois celui qui constitue le principe actif de l'eau de Javel. :

Na^+ Cu^{2+} Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} ClO^- 4x0,5

2.1.1.3.
Formule du gaz : Cl_2 Nom : dichlore 2x0,5

2.1.1.4.
Demi-équations :
$Cl^- = 1/2\ Cl_2 + e^-$ 0,5
$ClO^- + 2\ H_3O^+ + e^- = 1/2\ Cl_2 + 3\ H_2O$ ou $HClO + H_3O^+ + e^- = 1/2\ Cl_2 + 2\ H_2O$ 1

Équation de la réaction : $2\ H_3O^+ + Cl^- + ClO^- = Cl_2 + 3\ H_2O$ 0,5
ou $H_3O^+ + Cl^- + HClO = Cl_2 + 2\ H_2O$

2.1.2 - Obtention de l'eau de Javel

2.1.2.1.
Ions se dirigeant vers l'anode : Cl^- et HO^- 1
Équation électronique à l'anode : $2\ Cl^-$? $Cl_2(g) + 2\ e^-$ 0,5

Total page 7 : 9

2.1.2.2. Équation électronique à la cathode : $2\ H_2O + 2\ e^- \ ?\quad H_2(g) + 2\ HO^-$?		1
2.1.2.3. Équation de la réaction : $Cl_2(g) + 2\ Na^+ + 2\ HO^- = Cl^- + ClO^- + 2\ Na^+ + H_2O$		2

2.1.3 - Mesure du degré chlorométrique d'une solution d'eau de Javel

2.1.3.1. Signification de $\boxed{X}$: irritant		0,5
2.1.3.2. Signification de «dosage indirect » : on fait réagir totalement l'espèce à doser avec un excès d'un réactif. Le composé formé est ensuite dosé par un titrant adapté.		1
2.1.3.3. Demi-équations et équation de la réaction ayant lieu dans le bécher : $ClO^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cl^- + H_2O$ ou $HClO + H^+ + 2\ e^- = Cl^- + H_2O$ $2\ I^- = I_2 + 2\ e^-$ $ClO^- + 2\ H^+ + 2\ I^- = Cl^- + H_2O + I_2$ ou $HClO + H^+ + 2\ I^- = Cl^- + H_2O + I_2$		 1 0,5 0,5
2.1.3.4. Couleur de la solution : brun-jaune, orangé		0,5
2.1.3.5. Rôle de l'empois d'amidon : formation d'un complexe bleu foncé avec le diiode, à l'équivalence, la solution passe du bleu à l'incolore.		1
2.1.3.6. Équation de la réaction de dosage : $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$		1
Total page 8 :		9

2.1.3.7.
C_0 = 26,8? 0,200 / (2? 10,0) = 0,268 mol.L^{-1} — 2

2.1.3.8.
Degré chlorométrique et justification : — 2
volume de dichlore libéré par 1,0 l de solution : $C_0 \,.\, R.T / P$ = 6,00? 10^{-3} m^3
donc le degré chlorométrique est égal à 6,0.

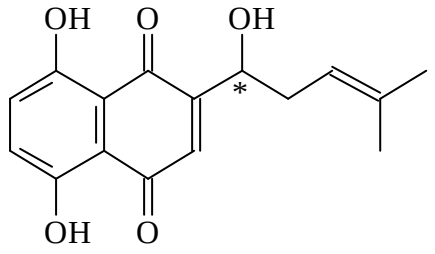
2.1.3.9.
Préparation d'un litre de solution : il faut verser un volume V du contenu du berlingot dans une **fiole jaugée** de 1,0 L et compléter avec de l'eau. — 2
V = 6/48 = 1/8 = **0,125 L**.
Il faut donc la moitié du berlingot, mesuré à la **burette graduée**.

2.2 - Teintures des textiles

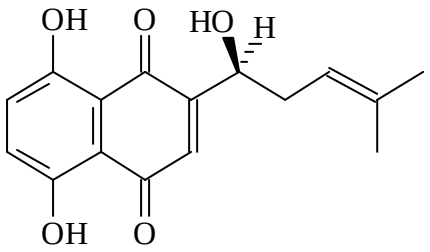
2.2.1 - Les colorants et pigments naturels

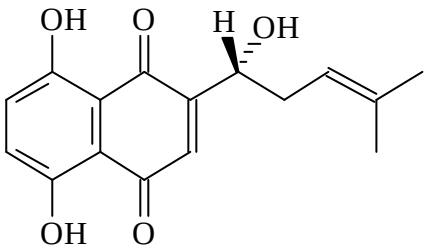
2.2.1.1.
Formule brute de l'alkannine : $C_{16}H_{16}O_5$ — 1

2.2.1.2.
Repérer le carbone asymétrique de l'alkannine par un astérisque. — 1



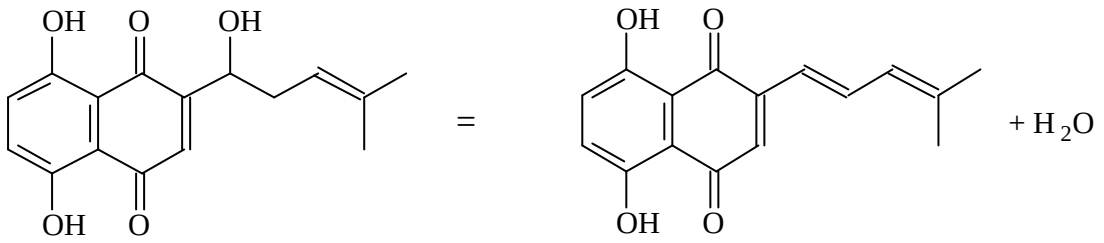
2.2.1.3.
Compléter les deux schémas indiqués pour obtenir les deux énantiomères : — 2x0,5



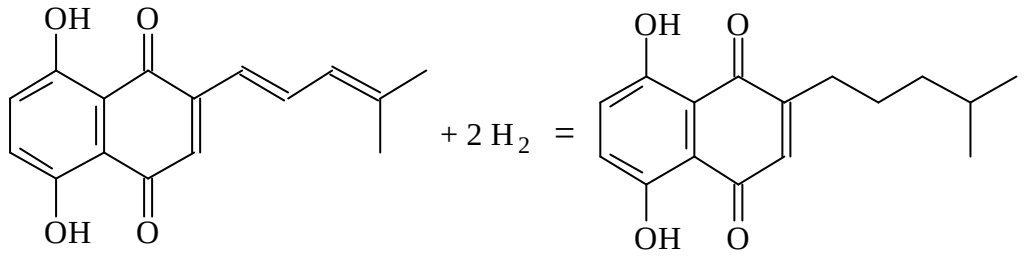


Total page 9 : 9

2.2.1.4.
Équation des deux réactions et formule topologique de l'alkannan



2



2

Alkannan

2.2.2 - Un pigment naturel aujourd'hui obtenu par synthèse chimique : l'indigo

2.2.2.1.
Toile textile : la toile de jean — 0,5

2.2.2.2.1.
Fonction(s) chimique(s) de **A** : fonction aldéhyde — 0,5

Fonction(s) chimique(s) de **B** : fonction cétone — 0,5

2.2.2.2.2.
Réactif limitant :
Quantité initiale de **A** : 1/151 = 6,62? 10^{-3} mol — 2
Quantité initiale de **B** : 0,79? 5/58 = 68? 10^{-3} mol
Quantité de HO^- : 8,0? 10^{-3} mol
Le réactif limitant est **A** ($n_{\mathbf{A}} < n_{\mathbf{B}}$ et n_{NaOH})

Masse attendue d'indigo : 6,62? 10^{-3}? 262 / 2 = 0,867 g — 1
Rendement : 0,58 / 0,867 = 67 % — 1

Total page 10 : 9,5

2.2.2.2.3.
Opération d'extraction du solide :
Filtration sur **büchner ou fritté** sur une **fiole à vide** reliée à une **trompe à vide**. 4x0,5

2.2.2.3.1.
Justification : le leucodérivé est ionique, il se forme des interactions favorables avec les molécules d'eau. 1

2.2.2.3.2.
Rôle de l'air : l'air contient du dioxygène, qui oxyde le leucodérivé. 1

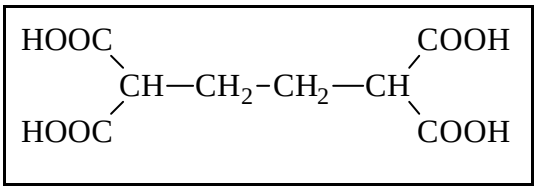
2.2.2.4.
Justification de l'allure du spectre : l'absorbance est maximale dans le jaune orangé, la couleur de l'indigo (bleu foncé) correspond au mélange de toutes les autres radiations du visible. 2

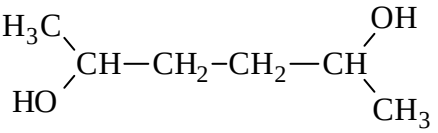
2.3 - L'infroissabilité

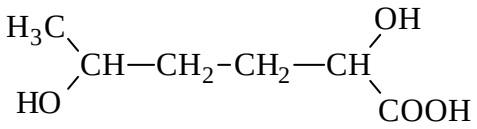
2.3.1.
Classement des fibres selon son pouvoir d'absorption de l'eau de la moins à la plus absorbante : 1
nylon 6, soie, coton.

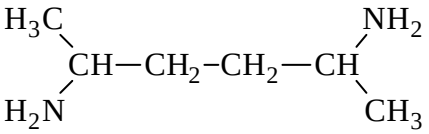
Justification : l'absorption de l'eau se fait grâce à la formation de **liaisons hydrogène**. 1
Plus il y a de groupes susceptibles de former des liaisons H (tels que OH, NH, CO,..) avec H_2O, plus le pouvoir absorbant de l'eau est grand.

2.3.2.1.
Entourer la molécule convenable : 1









Total page 11 : 9

2.3.2.2. Justification du choix : la molécule possède au moins **deux groupes COOH** qui peuvent faire une réaction d'**estérification** avec les groupes OH. On réalise des **ponts** entre macromolécules de cellulose.		2

3 - Les textiles innovants : la microencapsulation

3.1. *Compléter le texte ci-dessous avec les mots proposés.* La fabrication de microcapsules utilise des méthodes nécessitant ***une émulsion*** d'un principe actif dans un liquide ***porteur***. Le monomère capable de se polymériser pour constituer la coque doit être ***soluble*** soit dans la substance à encapsuler, soit dans le milieu d'encapsulation. La réaction de polymérisation s'effectue ***à l'interface*** entre les gouttelettes de substances à encapsuler et le milieu d'encapsulation. Elle a lieu grâce à l'adjonction d'***un catalyseur***. Les microcapsules ainsi produites ont ***un diamètre*** de l'ordre de 5 ? m. Dans le cas d'un collant hydratant la peau des jambes, le principe actif est ***une crème hydratante*** et le polymère constituant la coque est ***un aminoplaste***, c'est-à-dire un polymère ***réticulé***.		9x0,5
3.2. Définition de « émulsion » : deux phases, l'une continue, l'autre dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase continue.		1
Exemple : vinaigrette, lait, crème		0,5
3.3. Les aminoplastes sont thermodurcissables ~~thermoplastiques~~. *Rayer l'adjectif inapproprié.*		0,5
3.4. Libération du principe actif : la microcapsule est cassée par frottement mécanique, il y a alors libération du principe actif.		1
Total page 12 :		9,5