

**SESSION 2010**

Concours : EXTERNE  
Section : PHYSIQUE - CHIMIE

**DEUXIEME EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE**

**Composition de chimie avec applications**

*(Coefficient 2,5 : - Durée : 4 heures)*

*Matériel autorisé : calculatrice*

*Au cours de l'épreuve, la calculatrice est autorisée pour réaliser des opérations de calcul, ou bien pour élaborer une programmation, à partir des données fournies par le sujet. Tout autre usage est interdit.*

*Le candidat est invité à répondre aux questions qui lui sont posées en rappelant leur numérotation.*

*Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.*

*Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.*

Ce sujet est constitué de deux parties indépendantes (première partie : « D'huile et d'eaux » et deuxième partie : « Quelques aspects de la chimie du glucose ») ; il est vivement conseillé aux candidats des les aborder toutes les deux.

Dans chacune de ces parties, de nombreuses sections et questions sont indépendantes.

## PREMIÈRE PARTIE : D'HUILE ET D'EAUX (13 points)

### DONNÉES

Phénolphtaléine : zone de virage incolore 8,2 – 10,0 rose fuschia

$K_e = 10^{-14}$  à 25 °C

Masses molaires :

|                                       |                                      |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Oléine :                              | $M_{ol} = 884,0 \text{ g.mol}^{-1}$  |
| Palmitine :                           | $M_{pal} = 806,0 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| Hydroxyde de potassium (ou potasse) : | $M_{KOH} = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}$  |
| Diiodure $I_2$ :                      | $M_{I_2} = 253,8 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| Chlorure de sodium :                  | $M_{NaCl} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| Eau :                                 | $M_{H_2O} = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$ |

Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C :  $I_2(aq) / I^-(aq)$  :  $E^\circ_1 = 0,62 \text{ V}$

$S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$  :  $E^\circ_2 = 0,09 \text{ V}$

$Hg^{2+}(aq) / Hg(l)$  :  $E^\circ = 0,85 \text{ V}$

Constantes d'acidité à 25°C : acide gras  $pK_A \approx 5$

relatives à l'EDTA :  $pK_{A1} = 2,0$  ;  $pK_{A2} = 2,7$  ;  $pK_{A3} = 6,2$  ;  $pK_{A4} = 10,2$

$NH_4^+ / NH_3$  :  $pK_A = 9,2$

$HCO_2H / HCO_2^-$  :  $pK_{A'} = 3,8$

$H_2O_2 / HO_2^-$  :  $pK_{A''} = 11,6$

Constantes globales de formation à 25°C :  $[HgY]^{2-}$  :  $\log \beta = 21,8$

$[CaY]^{2-}$  :  $\log \beta' = 10,6$

Potentiel de l'électrode au calomel saturé (E.C.S.) à 25°C :  $E(ECS) = 0,24 \text{ V}$

$\frac{RT}{F} \ln 10 = \alpha = 0,059 \text{ V}$

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques

| Elément | Hydrogène H | Bore B | Carbone C | Oxygène O | Phosphore P |
|---------|-------------|--------|-----------|-----------|-------------|
| Z       | 1           | 5      | 6         | 8         | 15          |

Electronégativité selon Pauling

| élément | H    | B    | O    | Cl   | I    |
|---------|------|------|------|------|------|
| $\chi$  | 2,20 | 2,04 | 3,44 | 3,16 | 2,66 |

Acide gras :

- Il existe différentes façons de désigner les acides gras. Une de ces méthodes consiste à écrire : « le nombre total de carbone : le nombre de doubles liaisons, la géométrie des doubles liaisons, la position des doubles liaisons. ».

La numérotation des positions des doubles liaisons s'effectue à partir du groupe méthyle situé au bout de la chaîne qui est, par convention, la position n. Le carbone suivant est noté n-1, etc.

Dans certains cas, on n'indique que le nombre de carbone et le nombre de double liaison.

Par exemple, l'acide  $\alpha$ -linoléique peut s'écrire : 18 : 3 cis, cis, cis, n-3, n-6, n-9.

La double liaison désignée par n-3, par exemple, se situe entre les carbones n-2 et n-3. Cet acide peut être simplement désigné par 18 : 3.



- Températures de fusion de quelques acides gras

| Acides gras | Température de fusion (°C) |
|-------------|----------------------------|
| 6 : 0       | - 3                        |
| 8 : 0       | 16                         |
| 12 : 0      | 44                         |
| 18 : 0      | 69                         |
| 20 : 0      | 75                         |
| 18 : 1      | 13                         |
| 18 : 2      | - 5                        |
| 18 : 3      | - 11                       |
| 24 : 1      | 43                         |

## A- Les corps gras (7 points)

Les lipides constituent une famille biochimique du vivant importante. Ils sont formés à partir d'acides gras, composés essentiellement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène.

Parmi les lipides, on trouve les huiles et les graisses que l'on appelle corps gras.

On considérera qu'un corps gras est une substance naturelle ou élaborée, d'origine animale ou végétale, contenant principalement des triglycérides.

Un triglycéride est un triester du propane-1,2,3-triol.

### 1. Définition, structure, propriétés

**1.1** Donner la position dans le tableau périodique des trois éléments chimiques carbone, oxygène et hydrogène. Etablir la configuration électronique des atomes correspondants dans leur état fondamental.

**1.2** Définir un lipide, un acide gras, un acide gras saturé, un acide gras insaturé.

**1.3** Etablir la formule brute d'un acide gras saturé puis celle d'un acide gras mono-insaturé comportant n carbones.

**1.4** L'acide  $\alpha$ -linoléique (18 : 3 cis, cis, cis, n-3, n-6, n-9)

**1.4.1** Représenter la formule semi-développée de cet acide, en faisant apparaître clairement les positions cis.

**1.4.2** Donner son nom en nomenclature officielle.

**1.4.3** Calculer le nombre de stéréo-isomères de cet acide *a priori* possibles.

### 1.5 Les triglycérides

Les propriétés physiques des triglycérides sont importantes du point de vue technologique. Elles sont dues essentiellement aux acides gras.

**1.5.1** Préciser l'origine de l'appellation *triglycéride*.

**1.5.2** Donner la formule semi-développée générale d'un triglycéride.

**1.5.3** L'oléine est le triglycéride issu de l'acide oléique (18 : 1 cis, n - 9) et la palmitine le triglycéride issu de l'acide palmitique (16 : 0). Ecrire la formule topologique, ou à défaut la formule semi-développée, de l'acide oléique et de l'acide palmitique.

**1.5.4** A partir du tableau des températures de fusion nommer les paramètres qui ont un rôle sur la température de fusion des acides gras.

**1.5.5** Évaluer, en justifiant la réponse, l'ordre de grandeur de la température de fusion des acides suivants :

a) L'acide béhénique 22 : 0.

b) L'acide érucique 22 : 1.

**1.6** Décrire en moins de quatre lignes deux rôles majeurs des lipides.

**1.7** Citer deux familles biochimiques importantes du vivant autres que les lipides.

## **2. Caractéristiques d'une huile**

De nombreux critères de qualité permettent de caractériser les huiles et les graisses : densité, indice de réfraction, indice d'acidité, indice de saponification, indice d'iode, indice de peroxyde ...

Généralement, une huile contient des acides gras en quantité variable.

**2.1** Proposer une explication à cette présence d'acides gras non estérifiés.

L'huile considérée par la suite est un mélange de deux triglycérides, l'oléine  $C_{57}H_{104}O_6$  et la palmitine  $C_{51}H_{98}O_6$ . Il s'agit de déterminer la composition massique de cette huile. On suppose ici que cette huile contient des acides gras en quantité suffisamment faible pour pouvoir être négligés.

**2.2** L'indice de saponification est donné par la masse de potasse (exprimée en mg) qui permet de saponifier les esters présents et de neutraliser les acides également présents dans une masse de 1,00 g du corps gras. Pour déterminer cet indice, on introduit :

- dans un ballon, noté I, des volumes  $V = 20$  mL d'éthanol à 95 % et  $V' = 20,0$  mL de solution alcoolique de potasse.
- dans un ballon, noté II, une masse  $m = 0,50$  g de l'huile étudiée et des volumes  $V = 20$  mL d'éthanol à 95 % et  $V' = 20,0$  mL de la solution alcoolique de potasse.

On chauffe à reflux pendant deux heures les deux ballons.

Après avoir laissé refroidir les montages, on titre l'excès d'ions hydroxyde par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,198 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de phénolphaléine. Pour observer le changement de teinte de l'indicateur coloré, il faut verser  $V_I = 22,3$  mL de la solution d'acide chlorhydrique dans le ballon I et  $V_{II} = 13,5$  mL dans le ballon II.

**2.2.1** Avec quels instruments a-t-on mesuré les volumes  $V$  et  $V'$  ?

**2.2.2** Justifier le fait que l'on utilise de l'éthanol et une solution alcoolique de potasse.

**2.2.3** Dessiner le schéma d'un montage à reflux et en nommer les différentes parties.

**2.2.4** Écrire l'équation des réactions de saponification de l'oléine, notée (1), et de la palmitine, notée (2), en utilisant les formules semi-développées.

**2.2.5** On admet que les résultats relatifs aux solutions aqueuses sont transposables aux solutions alcooliques. Écrire l'équation (on pourra utiliser les formules brutes) de la (des) réaction(s) de dosage envisageable(s) lors de l'addition de la solution d'acide chlorhydrique dans :

a) le ballon I ;

b) le ballon II. Justifier que l'indicateur coloré choisi permet de doser le seul excès d'ions hydroxyde.

**2.2.6** Déterminer la concentration de la solution de potasse utilisée.

**2.2.7** Expliquer pourquoi il est nécessaire d'étalonner la solution de potasse. Quelle opération a permis de répondre à cette nécessité ?

2.2.8 Déduire des résultats des dosages réalisés la valeur de l'indice de saponification de l'huile considérée.

2.3 L'indice d'iode est donné par la masse de diiode, exprimée en g, qui pourrait se fixer, par addition, sur 100 g de corps gras. En fait, on utilise le réactif de Wijs constitué par une solution de chlorure d'iode ICl dans l'acide acétique.

Pour déterminer l'indice d'iode, on introduit :

- dans un erlenmeyer, noté I, des volumes  $V = 30$  mL de trichlorométhane et  $V' = 25,0$  mL de réactif de Wijs.
- dans un erlenmeyer, noté II, une masse  $m = 0,50$  g de l'huile étudiée et des volumes  $V = 30$  mL de trichlorométhane et  $V' = 25,0$  mL de réactif de Wijs.

On place les deux erlenmeyers à l'obscurité pendant deux heures. On ajoute ensuite, dans chacun d'entre eux, 4 g d'iodure de potassium et 140 mL d'eau distillée et on agite.

On titre ensuite les solutions obtenues par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup>.

Pour la solution de l'erlenmeyer I, le volume équivalent vaut  $V_{EI} = 23,2$  mL alors que pour la solution de l'erlenmeyer II, il est égal à  $V_{EII} = 10,8$  mL.

2.3.1 Ecrire l'équation de la réaction (a) qui a lieu entre l'oléine et le chlorure d'iode.

Justifier le fait qu'on utilise le chlorure d'iode à la place du diiode.

La palmitine peut-elle réagir avec le chlorure d'iode ? Justifier.

2.3.2 Ecrire l'équation de la réaction (b) qui se produit entre le chlorure d'iode et l'ion iodure et qui conduit à du diiode.

La masse d'iodure de potassium doit-elle être prélevée avec précision ? Justifier.

2.3.3 Ecrire l'équation de la réaction de titrage (c). Expliquer comment on peut repérer la fin de ce titrage avec précision.

2.3.4 Déterminer la quantité de diiode contenue dans chaque erlenmeyer après l'ajout de l'iodure de potassium et avant le titrage.

2.3.5 Calculer la quantité  $n_f(\text{ICl})$  de chlorure d'iode qui a été fixée par l'huile étudiée.

2.3.6 En déduire l'indice d'iode de l'huile considérée.

2.4 Soient  $n_{ol}$  et  $n_{pal}$  les quantités respectives d'oléine et de palmitine contenues dans une masse de 1,00 g de l'huile considérée.

2.4.1 Déduire de l'indice de saponification la quantité de triesters présents dans 1,00 g de l'huile considérée.

2.4.2 A partir de l'indice d'iode et du résultat précédent, déterminer les quantités respectives (en mol et en g) d'oléine et de palmitine présentes dans 1,00 g d'huile.

2.4.3 En déduire la composition massique de cette huile.

### 3. Etude cinétique d'une saponification

L'objectif est d'examiner la cinétique de la réaction de saponification d'un ester dans le cas de l'éthanoate d'éthyle.

À l'instant  $t = 0$ , on réalise un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium en solution. La température est maintenue à 25 °C.

Par un moyen approprié, non détaillé ici, on mesure au cours du temps la concentration en hydroxyde de sodium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

|   |      |      |      |      |      |     |     |
|---|------|------|------|------|------|-----|-----|
| t (s)                                   | 0    | 60   | 120  | 180  | 240  | 300 | 360 |
| [HO <sup>-</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup> | 20,0 | 16,2 | 13,5 | 11,8 | 10,3 | 9,2 | 8,3 |

3.1 Ecrire à l'aide de formules semi-développées l'équation de la réaction de saponification et nommer les produits formés.

3.2 Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec un ordre global 2 pour la réaction.

3.3 En déduire la valeur de la constante de vitesse k.

## B- Les eaux (4 points)

Sur la planète Terre, plus de 97 % du volume d'eau disponible se trouve dans les mers et les océans et moins de 3% est constitué par de l'eau douce. L'eau douce disponible constitue moins de 0,02 % de l'eau totale dont dispose la planète. L'alimentation en eau est un des problèmes majeurs de la planète et des hommes. Il devient de plus en plus crucial.

### 1. Étude thermodynamique du mélange eau – chlorure de sodium

Les principales espèces ioniques contenues dans l'eau de mer sont les ions chlorure, sodium, magnésium, sulfate, calcium, potassium, hydrogénocarbonate.

Le chlorure de sodium NaCl constitue près de 86 % en masse des substances dissoutes.

**Le document n° 1** représente une partie du diagramme binaire H<sub>2</sub>O – NaCl, pour une pression de 1 bar.

Dans toute cette partie, on considère la pression constante et égale à un bar.

1.1 La grandeur physique donnée en abscisse est-elle la fraction molaire ou la fraction massique en NaCl ? Justifier.

1.2 Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme (I jusqu'à VI).

1.3 Nommer les points K et L.

1.4 Préciser le type de fusion du composé NaCl, 2 H<sub>2</sub>O (noté DI sur le diagramme). Justifier la réponse.

1.5 Soit un mélange contenant 5,0 g de chlorure de sodium pour 100,0 g de mélange.

1.5.1 Déterminer la température pour laquelle ce mélange commence à geler.

1.5.2 Donner la nature du solide qui se forme.

1.6 On réalise une solution d'eau salée, de masse 981 g, de fraction massique  $w = 12,0\%$  en NaCl, à la température de 25 °C.

1.6.1 Déterminer les quantités de chlorure de sodium et d'eau nécessaires (en mol et en g) à la réalisation de cette solution.

1.6.2 Calculer la fraction molaire en NaCl de cette solution.

1.6.3 On refroidit cette solution jusqu'à la température de - 40 °C.

a) Déterminer la nature et la masse des phases en équilibre à - 40 °C.

b) En déduire la masse de chlorure de sodium dans chacune des phases à - 40 °C.

1.7 On considère, à la température initiale de 50 °C, un mélange de fraction massique égale à 80 % en NaCl. On refroidit ce mélange jusqu'à la température de - 40 °C. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique en précisant la variance, les températures de rupture de phase et la nature des phases présentes pendant les différentes étapes du processus.

## 2. Détermination de la dureté d'une eau

L'eau des rivières, des fleuves, des lacs contient, elle aussi, des espèces ioniques telles que les ions sodium  $\text{Na}^+$ , calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ , hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ , sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Une eau dite dure contient des cations calcium et/ou magnésium à une concentration dépassant une valeur fixée par une norme. La dureté de l'eau est une caractéristique importante de l'eau de consommation dont on doit tenir compte dans la vie courante.

Elle s'exprime en degrés hydrotimétriques ( $^{\circ}\text{TH}$ ), qui correspondent aussi aux degrés français ( $^{\circ}\text{f}$ ), et elle est égale à 10 fois la valeur de la concentration en ions calcium et magnésium, lorsque celle-ci est exprimée en  $\text{mmol.L}^{-1}$ . Elle est très souvent déterminée par titrage complexométrique à l'aide d'une solution d'EDTA, suivi par colorimétrie ou par potentiométrie.

**2.1** L'acide éthylène diamine tétraacétique est un tétraacide noté  $\text{H}_4\text{Y}$ . Le dosage est réalisé en milieu tamponné de  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{A4}} = 10,2$ .

**2.1.1** Donner la définition d'une solution tampon.

**2.1.2** On dispose des solutions suivantes :

- solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  ;
- solution de soude,  $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$  ;
- solution d'acide formique  $\text{HCO}_2\text{H}$  ;
- solution d'acide chlorhydrique.

La concentration de ces différentes solutions est égale à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Expliquer comment on peut préparer  $100,0 \text{ mL}$  d'une solution tampon de  $\text{pH} = 10,2$ .

**2.1.3** Définir puis déterminer le pouvoir tampon de cette solution.

**2.2** Le titrage est suivi par potentiométrie. L'électrode de mesure est une électrode de mercure mise au contact d'une solution contenant le complexe  $[\text{HgY}]^{2-}$  à une concentration  $C_C$  considérée comme constante.

**2.2.1** Préciser la nature de l'électrode de référence que l'on peut utiliser.

**2.2.2** Montrer que, dans ces conditions, la différence de potentiel mesurée est fonction de la concentration en ion  $\text{Y}^{4-}$ . Donner son expression.

**2.2.3** Donner l'expression et la valeur du potentiel standard du couple  $[\text{HgY}]^{2-} / \text{Hg(l)}$ .

**2.3** L'eau étudiée contient des ions calcium et quasiment pas d'ions magnésium. Lors du titrage, une solution contenant des ions  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  à la concentration  $C' = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  est ajoutée progressivement dans un bécher contenant un volume  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de l'eau étudiée, un volume  $V_T = 25,0 \text{ mL}$  de solution tampon de  $\text{pH}$  égal à  $10,2$  et deux gouttes d'une solution assez concentrée du complexe  $[\text{HgY}]^{2-}$ . Soit  $V'$ , le volume de solution ajoutée.

**2.3.1** Sous quelle(s) forme(s) l'EDTA prédomine-t-il dans la solution ?

**2.3.2** Écrire l'équation de la réaction de titrage et déterminer la constante d'équilibre correspondante.

**2.3.3** Donner l'expression de la différence de potentiel  $e$  existant entre les électrodes avant l'équivalence en fonction du volume  $V'$  ajouté.

**2.3.4** Donner l'expression de la différence de potentiel  $e$  après l'équivalence en fonction du volume  $V'$  ajouté.

**2.3.5** Donner l'allure de la courbe  $e = f(V')$ .

2.3.6 Le saut de potentiel obtenu expérimentalement permet de déterminer la valeur du volume équivalent  $V'_E = 11,7$  mL. En déduire la durezza D de l'eau étudiée exprimée en degré hydrotimétrique ( $^{\circ}\text{TH}$ ). Conclure.

| Caractère de l'eau  | douce                          | mi-dure                        | dure                           |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $^{\circ}\text{TH}$ | Jusqu'à 18 $^{\circ}\text{TH}$ | De 18 à 30 $^{\circ}\text{TH}$ | Plus de 30 $^{\circ}\text{TH}$ |

## C- Les lessives (2 points)

Les lessives doivent avant tout nettoyer le linge et donc enlever des taches grasses, colorées, de sang, de fruits...Elles peuvent aussi le parfumer, l'adoucir ; elles doivent respecter l'environnement la couleur du tissu, et le tissu lui-même qu'il soit synthétique, en coton, en laine ...

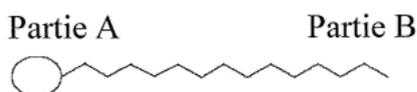
Pour répondre à ces contraintes une lessive est un mélange d'ingrédients très variés, très étudiés et de plus en plus sophistiqués : tensioactifs, agent de blanchiment, enzymes, phosphates...

Cette partie s'intéresse à quelques uns de ces ingrédients.

### 1. Elimination des salissures grasses (ou étude des tensioactifs)

Un tensioactif est un composé amphiphile. Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non-ioniques.

Souvent on les schématise ainsi :



1.1 Quel est le rôle d'un tensioactif ? Préciser ses propriétés essentielles.

1.2 Définir le terme *amphiphile*.

1.3 Donner un exemple (nom ou formule) d'un tensioactif anionique, cationique et amphotère.

1.4 Préciser la propriété chimique de la partie A d'un tensioactif non-ionique. Expliquer comment cette partie se lie avec le solvant.

1.5 Mécanisme d'enlèvement d'une tache de graisse.

1.5.1 Expliquer (schémas à l'appui) la façon dont un tensioactif anionique détache une salissure de graisse sur un tissu.

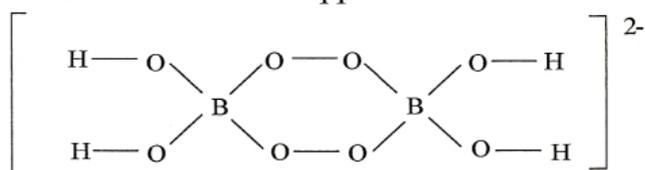
1.5.2 Les eaux dures sont néfastes à l'action d'un tensioactif anionique, notamment sur des fibres en coton (qui présentent de nombreux sites négatifs).

Expliquer pourquoi. Comment résout-on ce problème ?

### 2. Étude d'un agent de blanchiment

Les taches colorées de thé, chocolat, curry, ... ne sont pas enlevées par les tensioactifs mais sont décolorées par des agents de blanchiment tels que le perborate de sodium ou le percarbonate de sodium.

2.1 L'anion perborate a pour formule semi-développée :



Déterminer les nombres d'oxydation des différents éléments mis en jeu.

2.2 Lorsqu'il est dissous dans de l'eau, le perborate de sodium  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se décompose à chaud, à des températures supérieures à  $60^\circ\text{C}$ , pour donner des ions tétrahydroxoborate  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  et de l'eau oxygénée.

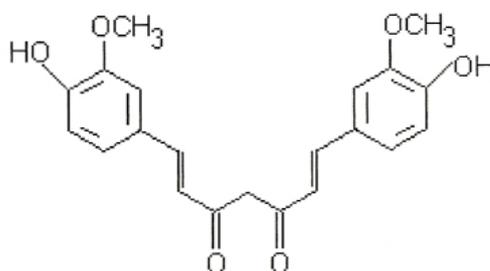
2.2.1 Écrire l'équation de cette décomposition. Justifier s'il s'agit ou non d'une réaction d'oxydoréduction.

2.2.2 Préciser sous quelle forme se trouve majoritairement l'eau oxygénée, sachant que l'eau de lessive est fortement basique.

2.3 Pour permettre de faire la lessive à température plus basse, on utilise des activateurs. C'est le cas du tétraacétyléthylènediammine, ou TAED. En réagissant avec l'eau oxygénée, il conduit à la formation d'acide peracétique. Donner les formules semi-développées du TAED et de l'acide peracétique.

2.4 La curcumine est un colorant alimentaire jaune de code E100 issu du curcuma. Il est notamment utilisé dans des glaces, des yaourts, le curry.

Sa structure est précisée ci-dessous :



2.4.1 Expliquer pourquoi cette molécule est colorée. Comment qualifie-t-on les groupes hydroxyle lorsqu'on s'intéresse à la couleur de la curcumine ?

2.4.2 L'eau oxygénée en milieu basique oxyde certaines doubles liaisons carbone-carbone. Pourquoi les lessives contenant des agents de blanchiments peuvent-elles décolorer les taches de curcumine ?

## DEUXIEME PARTIE : QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU GLUCOSE (7 points)

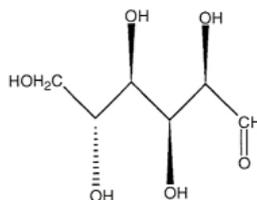
N.B. : les questions 1., 2., 3., 4. et 5. sont indépendantes.

1. Le glucose de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  est synthétisé par les plantes vertes sous l'action de la lumière, à partir de dioxyde de carbone et d'eau.

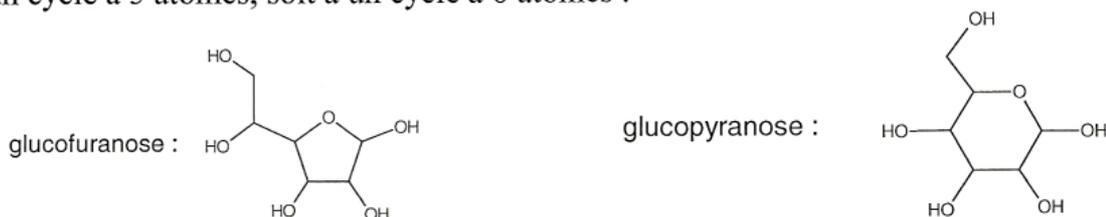
1.1 Ecrire l'équation de cette réaction.

1.2 Donner le nom usuel attribué à cette transformation.

2. Le (+)-glucose a pour structure :



- 2.1. Expliquer ce que signifie le (+), dans le (+)-glucose.
  - 2.2. Déterminer le nombre de stéréoisomères associés à la formule plane du (+)-glucose.
  - 2.3. Indiquer les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques du (+)-glucose, en justifiant (on respectera la numérotation officielle des atomes de carbone).
  - 2.4. Donner le nom du (+)-glucose en nomenclature officielle.
3. En présence d'un catalyseur, le glucose peut subir une cyclisation intramoléculaire conduisant soit à un cycle à 5 atomes, soit à un cycle à 6 atomes :



- 3.1 De quel type de catalyseur s'agit-il ? Proposer un mécanisme expliquant la formation de ces deux produits.
- 3.2 Par analogie avec les additions nucléophiles ( $A_N$ ) sur les composés carbonylés, proposer un nom pour cette réaction.
- 3.3 Le (+)-glucose conduit à 2 stéréoisomères du glucopyranose dits « formes anomères ».
  - 3.3.1 Expliquer la formation de ces 2 stéréoisomères.
  - 3.3.2 Préciser leur relation de stéréoisomérisation.
- 3.4 On constate que lorsqu'on met en solution l'un ou l'autre de ces anomères, à une concentration de  $100 \text{ g.L}^{-1}$ , dans un tube polarimétrique de longueur  $10,0 \text{ cm}$ , l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière  $\theta$  évolue dans le temps puis se stabilise, après quelques heures, à la valeur  $\theta = 5,25^\circ$ .

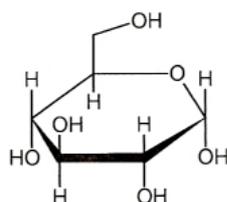
On supposera que chaque anomère est en équilibre avec la forme ouverte, présente en proportion négligeable.

On donne les pouvoirs rotatoires spécifiques suivants :

$$\alpha\text{-}(+)\text{-glucopyranose} : [\theta]_{\alpha} = 112,1^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$$

$$\beta\text{-}(+)\text{-glucopyranose} : [\theta]_{\beta} = 19,1^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$$

- 3.4.1 Ecrire la loi de Biot, en explicitant tous les termes intervenant.
  - 3.4.2 Donner le principe de la mesure d'un pouvoir rotatoire spécifique.
  - 3.4.3 Déterminer les proportions de ces deux anomères en équilibre.
- 3.5 Un de ces deux stéréoisomères a pour représentation de Haworth :



- 3.5.1 Représenter la conformation chaise la plus stable de ce stéréoisomère.

3.5.2 Procéder de même pour l'autre stéréoisomère.

3.6 Par analogie avec les conformations du cyclohexane, préciser quel est l'anomère le plus stable et indiquer quel est le composé  $\alpha$  et quel est le composé  $\beta$ . Les réponses devront être justifiées.

3.7 Une autre façon d'étudier les proportions de ces deux anomères est de réaliser une substitution de tous les hydrogènes labiles des fonctions alcools par le groupe triméthylsilyle ( $-\text{SiMe}_3$ ). Ainsi, les dérivés du glucose peuvent être analysés en CPG (chromatographie en phase gazeuse) car la protection des sites hydrophiles diminue le temps de rétention sur la colonne et la température d'analyse. La CPG permet de réaliser la séparation des dérivés silylés des deux isomères et d'en donner par intégration des pics du chromatogramme, les proportions respectives.

3.7.1 Quel est l'état physique le plus fréquent de la phase stationnaire ?

3.7.2 La réaction de silylation se fait en présence de triméthylchlorosilane  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , dans la pyridine.

a) Proposer un mécanisme général, avec une molécule notée ROH.

b) Indiquer le rôle de la pyridine.

c) Proposer un réactif pour régénérer les fonctions alcools.

4. Le (+)-glucose peut réagir avec  $\text{Na}^+$ ,  $\text{BH}_4^-$ , dans un solvant mixte éthanol – eau.

4.1 Nommer le composé  $\text{Na}^+$ ,  $\text{BH}_4^-$ .

4.2 Donner un schéma de Lewis pour  $\text{BH}_4^-$ .

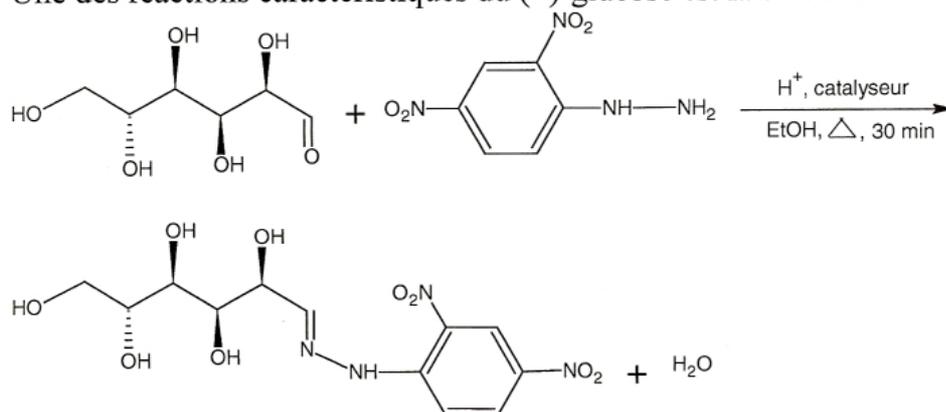
4.3 Indiquer la géométrie de cet anion.

4.4 Proposer un mécanisme pour la réaction et donner le produit obtenu.

4.5 On fait réagir une mole de glucose avec 0,4 mole de  $\text{NaBH}_4$  pour avoir une réaction totale. Justifier.

4.6 Pourquoi n'utilise-t-on pas ici  $\text{LiAlH}_4$  ?

5. Une des réactions caractéristiques du (+)-glucose est la suivante :

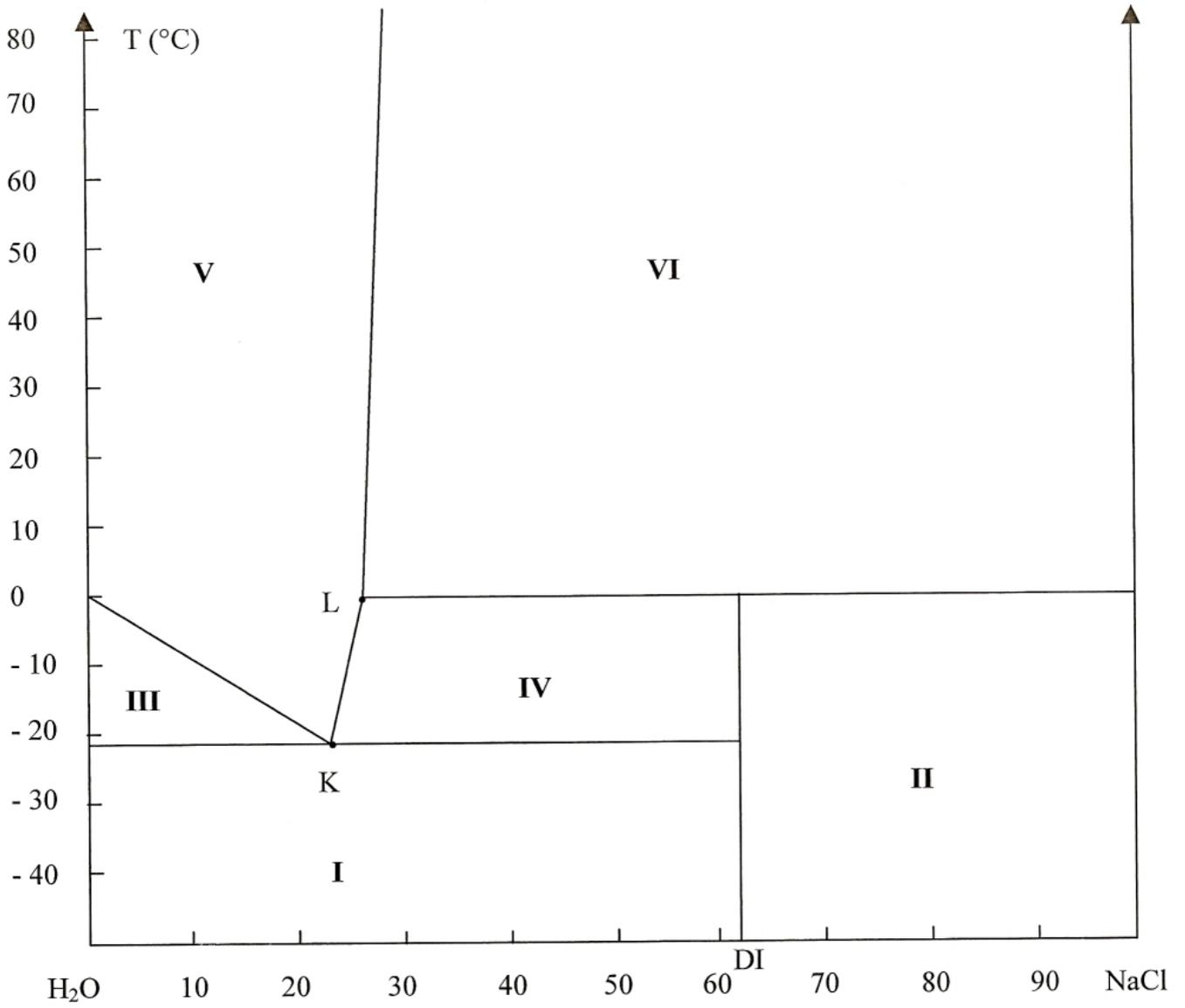


5.1 Nommer ce test et préciser la fonction qu'il caractérise.

5.2 Proposer un mécanisme pour cette réaction catalysée par les ions  $\text{H}^+$ .

DOCUMENT N° 1

Diagramme binaire H<sub>2</sub>O - NaCl



Remarque : DI correspond à NaCl, 2 H<sub>2</sub>O.