
	<p style="text-align: center;">ACADEMIE DE BORDEAUX</p> <p style="text-align: center;">EPREUVE THEORIQUE DE SELECTION REGIONALE DE NOUVELLE AQUITAINE Chimie verte</p> <p style="text-align: center;">42^{ème} OLYMPIADES DE LA CHIMIE</p>	 <p style="text-align: right;">SESSION 2026</p> <p style="text-align: right;">04 MARS 26</p> <p style="text-align: right;">Durée de l'épreuve 2h</p>
---	---	---

- Pas de feuilles simples ni doubles, vous répondez directement sur ce document, avec soin et de façon lisible;
- La calculatrice est autorisée ;

Table des matières

I. Synthèse de la dihydropyrimidinone	1
II. Chimie verte et développement durable	4
III. Titre alcoolique d'un vin	7
IV. Les polymères ou bioplastiques	10
V. Synthèse d'un biodiesel	14
A. Synthèse de l'ester méthylique de colza (EMC).....	15

I. Synthèse de la dihydropyrimidinone

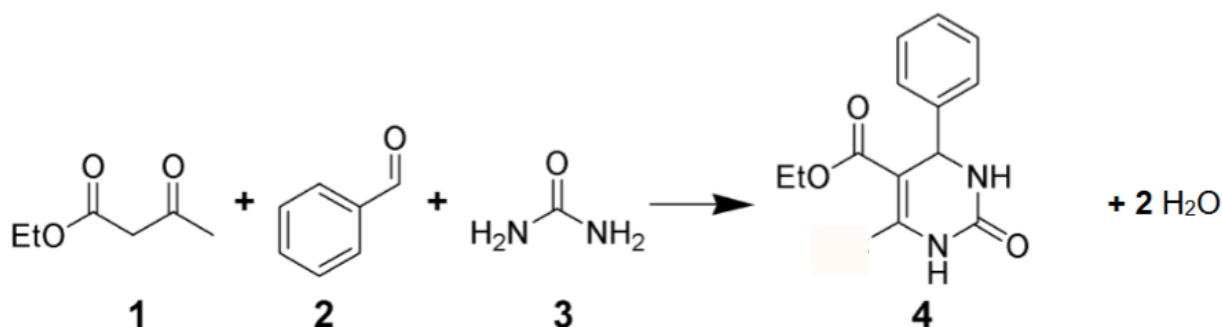
La 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM) a été préparée pour la première fois en 1893 par le chimiste italien Pietro Biginelli.

Elle fait partie de la famille des dihydropyrimidinones, qui suscitent l'intérêt en raison de leur activité biologique et sont actuellement utilisées comme antibactériens, anti-inflammatoires, anticancéreux, etc.

A. REACTION DE BIGINELLI

La dihydropyrimidinone (DHPM) est obtenue en faisant réagir de l'urée avec le 3-oxobutanoate d'éthyle et du benzaldéhyde.

La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction suivante :



La réaction, lente dans les conditions standards de température et de pression, peut être catalysée par des acides.

I.A.1. Associer aux espèces 1, 2 et 3 représentées dans l'équation de la réaction chimique, les noms des molécules qui correspondent. (1,5)

I.A.2. Représenter la formule semi-développée de la DHPM.(1)

I.A.3. Quelles sont sa formule brute et sa masse molaire ? (2)

I.A.4. Pour réaliser la synthèse de la DHPM, on introduit dans un mortier, 3,00 g d'urée, 2,70 g d'oxobutanoate d'éthyle et 2 mL de benzaldéhyde. Les trois réactifs sont broyés en présence de 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (catalyseur) jusqu'à apparition d'un solide homogène dont la température de fusion est voisine de 205°C.

Nom	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité	d (à 20°C)
Urée	CH ₄ N ₂ O	60,1	eau, éthanol	
Oxobutanoate d'éthyle	C ₆ H ₁₀ O ₃	130,1	eau, éthanol	
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106,1	éther, éthanol	1,046
Solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 37,1%	HCl H ₂ O	36,5 18		1,184

Quel est le réactif limitant de la réaction ? (3)

I.A.5. Quelle quantité de matière théorique de DHPM peut-on espérer obtenir ? (1)

I.A.6. Le solide obtenu est lavée avec 10 mL d'éthanol glacé sur filtre Büchner. Quel est l'intérêt de ce lavage ? (1)

I.A.7. Le solide est ensuite recristallisé à chaud dans 30 mL d'éthanol.

a. Comment s'appelle le montage effectué pour réaliser la recristallisation ? Réaliser un schéma annoté de ce montage. (0,5 + 3)

b. Quel est le but d'une recristallisation ? (1)

c. Quels sont les critères de choix du solvant utilisé (ici l'éthanol) ? (1,5)

d. Comment peut-on contrôler très rapidement la pureté du solide obtenu après séchage ? (1)

I.A.8. On récupère finalement 1,85 g de DHPM, quel est le rendement de la synthèse ? (2)

B. FACTEUR ENVIRONNEMENTAL

Le facteur environnemental E_m relatif à la synthèse est défini comme le rapport de la masse totale de déchets sur la masse de produit d'intérêt, soit :

$$E_m = \frac{\text{masse totale (réactifs + solvant + catalyseur)} - \text{masse de produit d'intérêt}}{\text{masse de produit d'intérêt}}$$

Le facteur environnemental E_m met en évidence l'importance de la masse de déchets générés lors d'une synthèse. Sa valeur idéale doit être la plus faible possible, en tendant vers zéro.

I.B.1. Calculer le facteur environnemental Em. (2)

I.B.2. En déduire la signification du résultat obtenu. (1)

II. Chimie verte et développement durable

Le concept de « Chimie verte » a été développé à partir de 1991.

« Elle a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. »

II.1. "Réduire les risques d'accidents" au sein des entreprises utilisant des procédés liés à la chimie est un des 12 principes de la chimie verte. Pourriez-vous citer d'autres grands principes de la chimie verte ? (2)

II.2. Lors de la visite de l'ICMCB sur le campus universitaire de Bordeaux, le responsable d'une unité de recherche nous a présenté un autoclave permettant de séparer les différents éléments d'objets composites difficiles à recycler. Le gaz utilisé, à effet de serre reconnu, offre des applications intéressantes à condition que ce fluide soit dans un état physique particulier de la matière qui n'existe pas dans la nature.

Ce fluide peut servir de solvant non-toxique et non-inflammable pour les **extractions** par exemple de la caféine, des principes actifs des plantes (en remplacement du dichlorométhane, hexane ou autre hydrocarbures nocifs utilisés couramment)

1. De quel fluide s'agit-il ? (1)

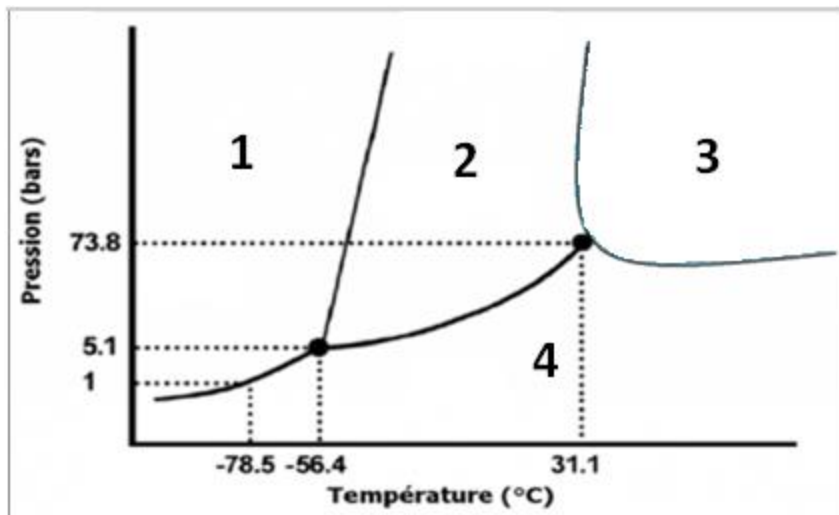
2. Dans quel état physique a-t-il des applications industrielles en chimie « verte » ? (1)

3. Indiquer pourquoi c'est de la chimie « verte ». (1)

II.5. Lorsqu'un fluide est placé dans des conditions de température et de pression supérieures au point critique il entre dans un état qui lui donne des propriétés différentes de celle d'un gaz ou d'un liquide.

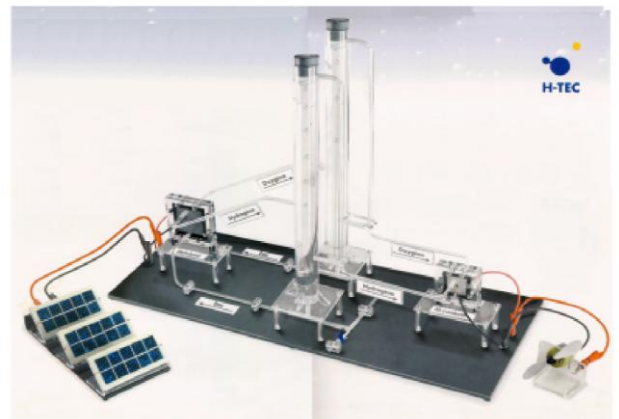
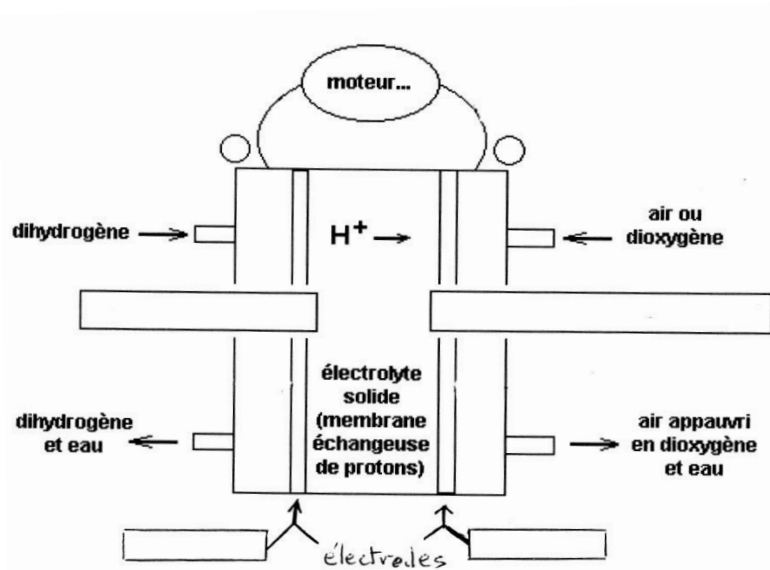
1. Attribuer aux quatre domaines figurant sur le diagramme *Pression-Température* ci-après les quatre états de la matière qui leur correspondent. (2)

- domaine 1 :
- domaine 2 :
- domaine 3 :
- domaine 4 :



2. A quoi correspondent les lignes noires ? (1)
3. Quel est l'effet de la pression sur la température d'ébullition du gaz ? (2)
4. A partir du diagramme *Pression-Température*, indiquer les coordonnées du point critique. (2)

II.6. La pile à combustible peut être une alternative propre aux batteries lithium pour la propulsion des voitures électriques.



1. Compléter le schéma de la pile en faisant apparaître le sens du courant, le sens de circulation des électrons dans le moteur et en précisant :

- la demi-équation redox relative au couple eau / dihydrogène, le nom de l'électrode où elle a lieu, ainsi que sa polarité. (2)

- la demi-équation redox relative au couple dioxygène / eau, le nom de l'électrode où elle a lieu, ainsi que sa polarité. (2)

2. Ecrire l'équation-bilan de fonctionnement de la pile. (2)

3. On parle d'énergie verte à propos de la pile à combustible. Pourquoi ? (1)

4. Qu'en pensez-vous ? (1)

II.8. L'éthanol peut être incorporé à l'essence. Le bioéthanol est produit par fermentation des sucres issus de l'hydrolyse de la cellulose par exemple. La cellulose est un polymère du glucose $C_6H_{12}O_6$.

Citer deux plantes, sources de biopolymères à base de glucose. Quel est le nom de cet autre polymère, ressemblant à la cellulose ? (1,5)

II.9. Le glucose est fabriqué dans les plantes par la photosynthèse à partir de CO_2 et d'eau. Ecrire la réaction de photosynthèse. (2)

II.10. Ecrire la réaction de fermentation du glucose $C_6H_{12}O_6$ en éthanol sous l'effet de levures et dire pourquoi on dit souvent que l'utilisation de bioéthanol est à bilan « nul » en CO_2 . (2)

III. Titre alcoolique d'un vin

"...On procède à la distillation fractionnée de 100 mL d'un vin blanc...."

III.1. Quelle est la différence entre une hydrodistillation et une distillation fractionnée ? (1)

III.2. Représenter un montage de distillation fractionnée. (3)

III.3. Quels sont les avantages de l'évaporateur rotatif par rapport à un montage de distillation classique. (1)

III.4. A quelle condition peut-on utiliser l'évaporateur rotatif ? (1)

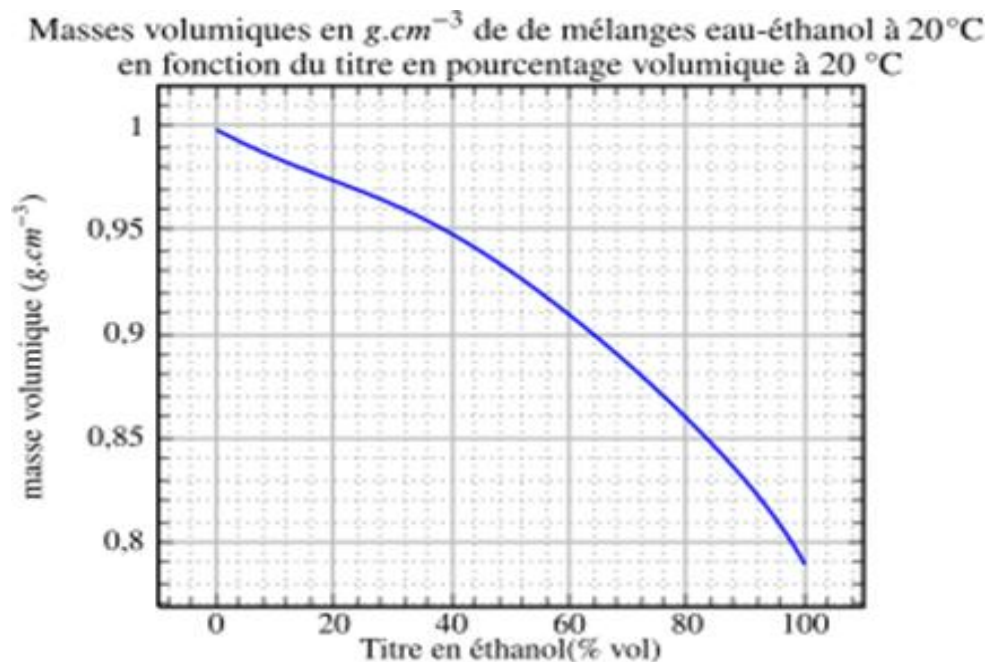
III.5. Comment choisir la température du bain de l'évaporateur rotatif ? (1)

Lorsque l'on a obtenu 20 mL de distillat, on décide d'arrêter la distillation, considérant que tout l'éthanol présent dans le vin a été distillé. A l'aide d'un densimètre, on mesure alors la densité du distillat : $d = 0,90$. Tout l'éthanol présent dans le distillat réagit avec $1,75 \times 10^{-1}$ mol d'ions permanganate MnO_4^- dans le cadre d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples MnO_4^- / Mn^{2+} et CH_3COOH / CH_3CH_2OH .

Quelques données utiles :

→ La masse molaire de l'éthanol $M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$;

→ La masse volumique de l'éthanol est disponible dans la courbe d'étalonnage qui suit :



III.6. Quel critère a permis de décider que tout l'alcool était distillé ? (1)

III.7. Que vaut le degré alcoolique du vin déduit sans le dosage ? (1)

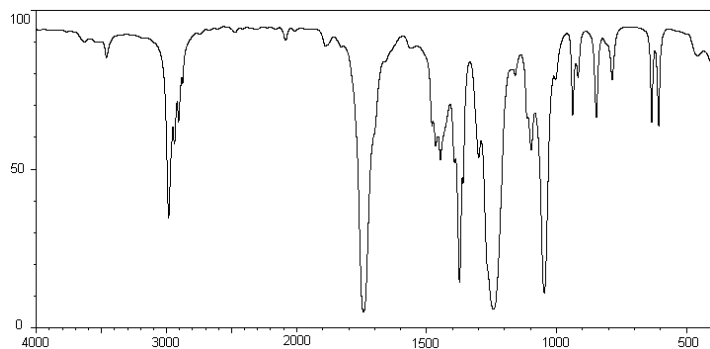
III.8. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion permanganate. (2)

III.9. En déduire la quantité de matière d'éthanol présent dans le distillat. (2)

III.10. En déduire le degré alcoolique du distillat. . . Puis à nouveau celui du vin. (2)

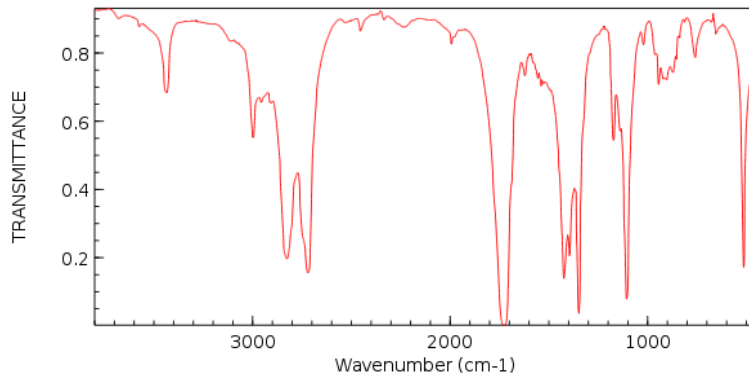
III.11. Quelques spectres infrarouges pour identifier des molécules ...

A l'aide de quelques données spectroscopiques figurant dans le tableau ci-dessous, attribuer les quatre spectres IR suivants aux molécules correspondantes : éthanol, éthanal, acide éthanoïque et éthanoate d'éthyle. Sur chaque spectre, designer le signal caractéristique et indiquer quelle liaison il caractérise. (4)



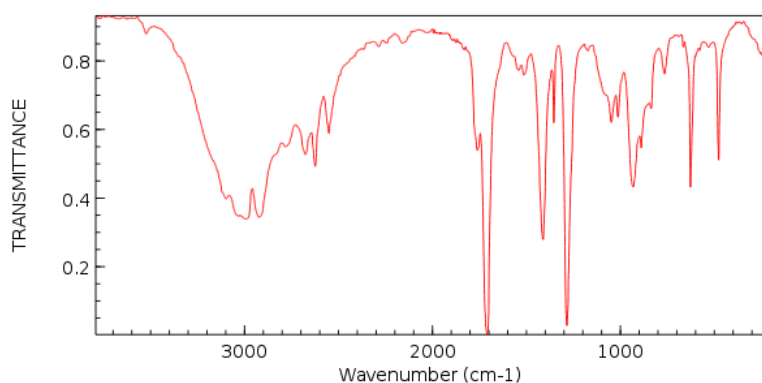
Molécule :

Liaison :



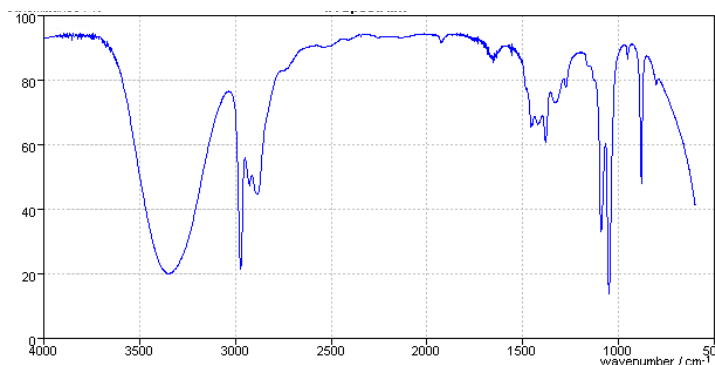
Molécule :

Liaison :



Molécule :

Liaison :



Molécule :

Liaison :

Données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bande d'absorption
O-H libre	3580 - 3650	Bande forte et fine
O-H liée (pont hydrogène)	3100 - 3500	Bande forte et large
O-H (acide carboxylique)	2500 - 3300	Bande forte et large
C _{tri} -H (C _{tri} : carbone trivalent)	3000 - 3100	Bande moyenne
C _{tet} -H (C _{tet} : carbone tétravalent)	2800 - 3000	Bande forte
C-H de CHO (aldéhyde)	2650 - 2800	Bande moyenne
C=O (aldéhyde, cétone)	1650 - 1730	Bande forte
C=O (acide carboxylique)	1690 - 1760	Bande forte
C=C	1625 - 1685	Bande moyenne
C _{tet} -H	1415 - 1470	Bande forte
C-O	1050 - 1450	Bande forte

IV. Les polymères ou bioplastiques

Les polymères sont des matériaux incontournables de notre société. Leurs propriétés dépendent de leur structure chimique.

De plus en plus, on parle de *bioplastiques*

En remplacement des polymères issus de la pétrochimie, on développe les polymères dérivés de l'**amidon**. L'amidon est un polymère constitué par un assemblage de motifs glucose ($C_6H_{12}O_6$). On modifie chimiquement l'amidon pour améliorer ses propriétés mécaniques initiales et contrôler sa biodégradabilité dans le temps (transformations réalisées de type estérification ou éthérification), on obtient un **biopolymère** qui a la faculté de créer des films.

L'amidon peut être aussi utilisé en association avec des polymères pétrochimiques, le polymère obtenu n'est pas alors un biopolymère, mais un agromatériau.

IV.1. Qu'est-ce qu'un « bioplastique » ? (1)

IV.2. Donner une définition des matériaux biodégradables et citer au moins deux exemples avec leur domaine d'application. (3)

IV.3. Quels sont les deux composants principaux de l'amidon contenu dans les céréales ? (1)

Mais ce sont surtout les matériaux composites qui permettent d'affiner les performances des matières plastiques.

IV. A. GENERALITES

IV.A.1. Qu'appelle-t-on "polymère" ? (1)

IV.A.2. A partir des acronymes donnés ci-dessous, nommer les polymères correspondants et citer une application dans la vie courante de ces polymères. (3)

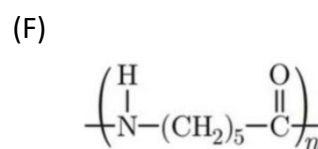
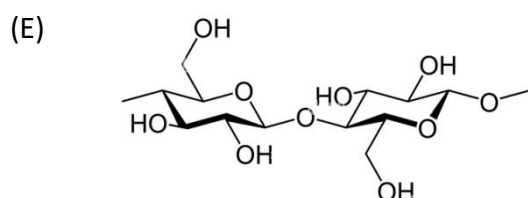
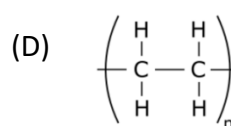
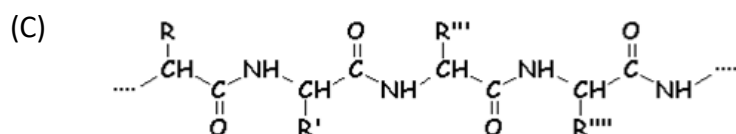
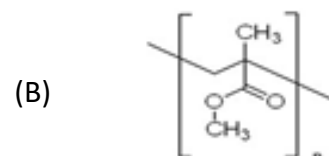
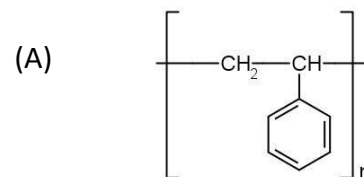
a. PP

b. PE

c. PS

IV.A.3. Parmi les polymères suivants (de (A) à (F)), lequel correspond à :

- une protéine ? (0,5)
- un polyamide ?(0,5)
- du polystyrène ?(0,5)
- de la cellulose ?(0,5)
- du polyéthylène ?(0,5)
- du polyméthacrylate de méthyle (ou verre acrylique) ?(0,5)



B. POLYAMIDES

On dispose des deux composés suivants : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ et $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$

IV.B.1. Écrire les formules topologiques de ces composés. (2)

IV.B.2. Quels groupes fonctionnels contiennent-ils ? Entourez les. (2)

IV.B.3. La réaction qui peut se produire entre ces deux corps conduit à un copolymère.

a) Comment se nomme la réaction de polymérisation mise en jeu dans ce cas ? (1)

b) Écrire l'équation chimique de la réaction entre les deux monomères. (1)

c) À quelle famille appartient le polymère obtenu ? (1)

d) Donner la formule topologique du motif de ce polymère. (1)

IV.B.4. Calculer la masse molaire du motif élémentaire. (1)

IV.B.5. En déduire la masse molaire du polymère sachant que le degré de polymérisation est 140. (1)

C. SYNTHÈSE D'UN POLYMÈRE BIOSOURCE

L'acide 11-aminoundécanoïque (formule ci-dessous) peut servir de monomère pour l'obtention d'un polymère issu de la chimie verte. Entièrement biosourcé à partir de l'huile de ricin, il constitue une alternative renouvelable aux polyamides de la famille des nylons, le nylon 11.

IV.C.1. Pourquoi lui donne-t-on ce nom d'acide 11-aminoundécanoïque ? (1)

IV.C.2. Écrire la formule topologique d'un dimère réalisé à partir de 2 monomères tout en faisant apparaître les fonctions qui les relient. (1)

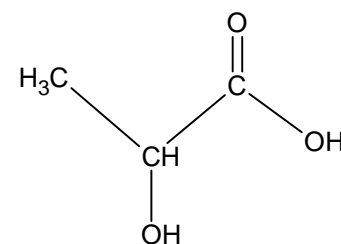
IV.C.3. Quelles sont les petites molécules qui sont éliminées lors de la réaction de formation du polymère ? (1)

IV.C.4. En quoi ce polymère est-il différent de celui obtenu à la question V.B.3.? Justifier votre réponse. (2)

D. POLYCONDENSATION DE MONOMERES NATURELS

L'acide lactique permet de synthétiser des films plastiques, polymères (poly acide lactique) complètement biodégradables : les PLA. Une simple hydrolyse (action de l'eau) suffit à régénérer le monomère de départ : l'acide lactique.

Une condensation-déshydratation intermoléculaire entre deux molécules d'acide lactique conduit au lactide, molécule précurseur du polymère PLA.



IV.D.1. Écrire l'équation de la réaction chimique la plus probable entre 2 molécules d'acide lactique. (2)

IV.D.2. De quel type de réaction s'agit-il ? Comment rend-on la réaction plus efficace ? (2)

IV.D.3. Le polymère PLA procède de ce type de réaction. Représenter ce polymère : quel est le motif du polymère obtenu ? (2)

Une dépolymérisation du PLA consiste à faire réagir le polymère avec du méthanol. Le PLA est ainsi transformé en lactate de méthyle. Celui-ci peut ensuite être transformé en lactide, pouvant reconduire ultérieurement au polymère, dans la perspective du recyclage du PLA.

IV.D.4. Représenter la formule topologique du lactate de méthyle. (1)

La dépolymérisation du PLA est réalisée à différentes températures : 70 °C, 90 °C et 110 °C. On obtient les courbes suivantes:

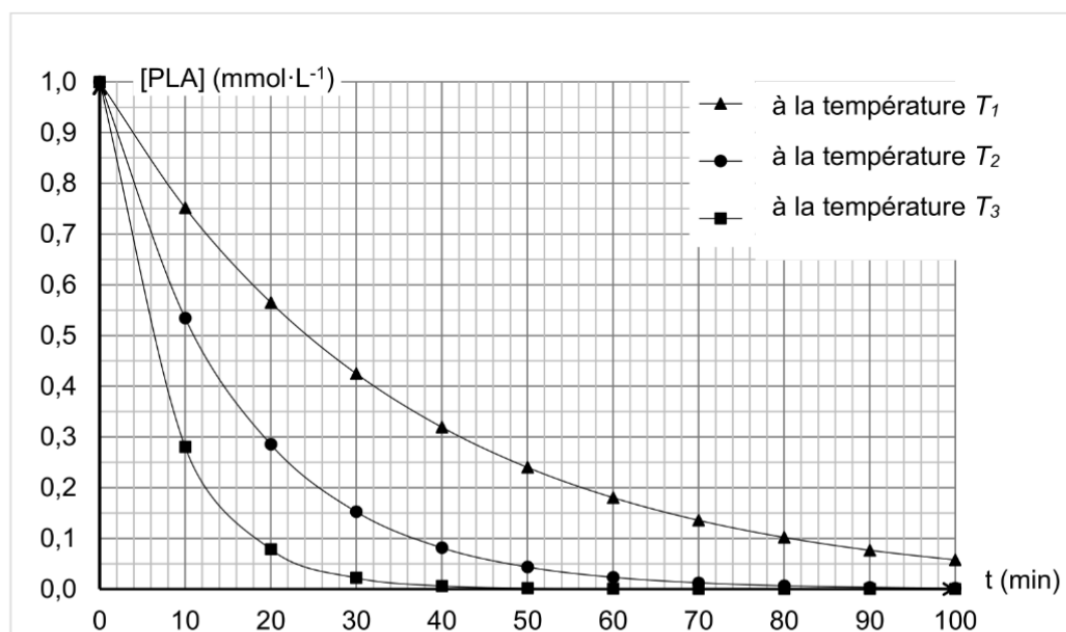


Figure 1. Étude de la dégradation chimique du PLA

IV.D.5. Attribuer à T_1 , T_2 et T_3 la valeur de température correspondante. Justifier. (2)

V. Synthèse d'un biodiesel

Pour réduire la consommation de combustibles fossiles, on produit depuis quelques années des **bio-carburants** appelés biodiesels, à partir des huiles végétales de colza ou de tournesol. Les caractéristiques de l'ester obtenu sont comparables à celles du gazole. L'ester est non toxique et biodégradable à plus de 98 % en 21 jours.

La synthèse du biodiesel fait appel à une réaction de trans-estérification.

V.1. Ecrire la réaction d'estérification entre le méthanol et l'acide éthanoïque ? (2)

V.2. Sachant que cette réaction est lente et équilibrée, comment peut-on :

- déplacer l'équilibre ? (1)

- accélérer la réaction ? (1)

V.3. La synthèse du biodiesel fait appel à une réaction de trans-estérification, réaction entre un ester et un alcool. Expliquer le terme "trans-estérification". (1)

V.4. Ecrire l'équation de cette réaction (vous utiliserez des formules générales pour l'ester et l'alcool, de type R-OH). (2)

A. Synthèse de l'ester méthylique de colza (EMC)

nom du réactif ou du produit	méthanol	trilinoléate de glycéryle (huile de colza)	linoléate de méthyle (EMC)	glycérol
masse volumique à 25 °C (en g/mL)	0,79	0,82	0,89	1,25
masse molaire (g/mol)	32	878	294	92
température d'ébullition (en °C) sous Patm	65	>200	>200	148

La formule de l'acide linoléique est donnée sous la forme suivante : $C_{17}H_{31}-COOH$,

$C_{17}H_{31}$ - représente une chaîne linéaire constituée de 17 atomes de carbone.

On mélange initialement 100 mL de méthanol et 30 mL d'huile-de colza.

V.A.1. Donner la formule topologique du linoléate de méthyle. (1)

V.A.2. La réaction de trans-estérification génère également un co-produit, le glycérol (appelé encore propane-1,2,3-triol) utilisé par l'industrie de la cosmétique, de la pharmacie et des savons. Donner la formule semi-développée du glycérol et son équivalent en formule topologique. (2)

V.A.3. Ecrire l'équation de trans-estérification permettant d'obtenir du linoléate de méthyle à partir de l'huile de colza (trilinoléate de glycéryle). On utilisera des formules simplifiées de type $C_{17}H_{31}-COOH$ et on développera clairement les groupes fonctionnels ester.(2)

V.A.4. Quel est le réactif limitant ? (2)

V.A.5. Quelle quantité de matière théorique d'EMC peut-on obtenir ? Calculer la masse et le volume correspondant. (3)

V.A.6. On récupère finalement 22,1 mL d'EMC, quel est le rendement de la synthèse ? (2)

V.A.7. La chaîne carbonée ($C_{17}H_{31}$) de l'acide linoléique est-elle une chaîne présentant des insaturations (doubles liaisons) ? Justifier. (1)