

**Académie de Poitiers**  
**42<sup>ièmes</sup> Olympiades Académiques de la Chimie**

*Épreuve écrite du concours académique du Mercredi 15 Janvier 2026*

*Durée 2h : 14h-16h*

Thème : Chimie Verte

**CALENDRIER**

- Les **16** premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez avertis **par mail** de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **mercredi 4 février 2026** de 14h à 17h.
- Les **6** premiers à l'issue de ces 2 épreuves passeront une épreuve orale collaborative. Vous serez avertis **par mail** de votre participation éventuelle à cette **épreuve orale** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **mercredi 25 février 2026** de 14h à 17h.
- Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à **Paris** les **5 et 6 mai 2026**.



**AVERTISSEMENT :**

Le sujet comporte 2 parties indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.

**Exercice 1 : De l'acide aspartique à l'aspartame**

**Exercice 2 : Du polyaspartate de sodium pour remplacer les phosphates ?**

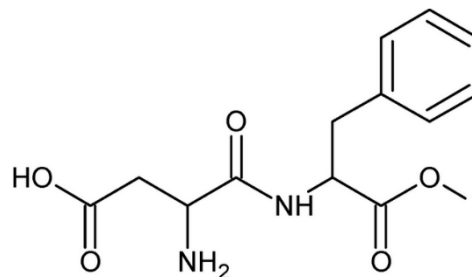
*Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.*

## Exercice 1 : De l'acide aspartique à l'aspartame

En 1965, le chimiste américain Schlatter remarque les propriétés sucrantes d'un intermédiaire lors d'une synthèse d'hormones en se léchant les doigts. C'est la découverte de l'aspartame, l'un des plus célèbres édulcorants : il possède un pouvoir sucrant environ deux cents fois supérieur à celui du saccharose, un pouvoir calorique très faible et n'est ni mutagène ni cancérigène ni tératogène.

L'aspartame ou L-Aspartyl-L-phénylalanate de méthyle, représenté ci-contre, est un dipeptide combinant deux acides aminés : l'acide L-aspartique et l'ester méthylique de la L-phénylalanine, appelée aussi phénylalanine « méthylée ». Il est autorisé en France depuis 1988, date à laquelle il a été commercialisé sous le nom de Nutrasweet®.


L'aspartame entre dans la composition de nombreux produits du quotidien : boissons « light », conserves de fruits, confiseries, tout en étant également présents dans différents produits pharmaceutiques.

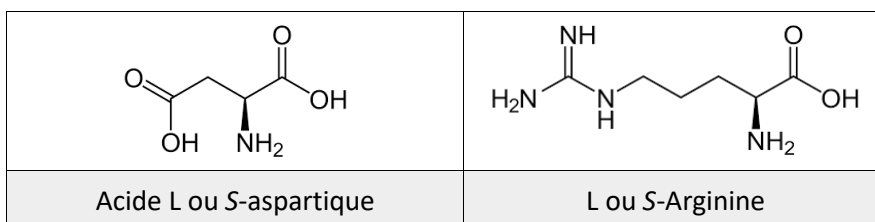


Q1. Entourer les groupes caractéristiques sur la molécule d'aspartame et les nommer.

### Partie 1 : Analyse de l'acide aspartique présent dans un médicament

La lecture de l'étiquette du médicament contre les états de fatigue Sargenor® montre qu'il contient un sel ionique formé à partir de deux acides aminés : l'acide L-aspartique, précurseur de l'aspartame, et la L-arginine.

	<p>Composition :</p> <p>Aspartate d'arginine..... 1,000 g</p> <p>Excipients à effet notoire : saccharose, parahydroxybenzoate de propyle, parahydroxybenzoate de méthyle, éthanol.</p> <p>pH = 5,5 à 7</p>
--	--

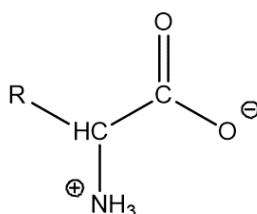


On rappelle que les acides aminés sont des composés polyfonctionnels pouvant exister sous différentes formes acido-basiques en solution aqueuse, notamment zwitterionique :

Formule d'un zwitterion

$$pK_A (\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) \approx 1,5 \text{ à } 5,5$$

$$pK_A (\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \approx 8,0 \text{ à } 13$$



La terminaison -ate est associée à la forme anionique de l'acide aminé.

Q2. Etablir la formule semi-développée de l'acide aspartique.

Q3. Justifier qu'il s'agisse d'un acide aminé.

L'acide aspartique et l'arginine sont caractérisés par les valeurs de  $pK_A$  suivantes à 298 K :

- Acide aspartique :  $pK_{A1} = 1,9$        $pK_{A2} = 3,6$        $pK_{A3} = 9,6$
- Arginine :  $pK_{A1} = 2,2$        $pK_{A2} = 9,0$        $pK_{A3} = 12,5$

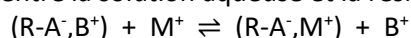
Q4. Donner les formules semi-développées des 4 formes acido-basiques sous lesquelles l'acide aspartique peut exister en leur associant les notations suivantes :  $H_3Asp^+$ ,  $H_2Asp$ ,  $HAsp^-$  et  $Asp^{2-}$ .

Q5. Etablir les diagrammes de prédominance des formes acido-basiques des deux acides aminés en utilisant les notations suivantes :  $H_3Asp^+$ ,  $H_2Asp$ ,  $HAsp^-$  et  $Asp^{2-}$  pour l'acide aspartique et  $H_3Arg^{2+}$ ,  $H_2Arg^+$ ,  $HArg$  et  $Arg^-$  pour l'arginine.

Q6. En déduire les espèces présentes dans la solution ionique d'aspartate d'arginine dans la solution buvable.

### 1) Séparation des acides aminés

La séparation de ces deux acides aminés peut être effectuée par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. Une résine échangeuse de cations (d'anions) est un support solide permettant d'échanger des cations (anions). L'échange de cations entre la solution aqueuse et la résine est modélisé par l'équation suivante :



Avec :  $R-A^-$  résine


$B^+$  cation libéré par la résine

$M^+$  cation se fixant sur la résine

Lors d'une chromatographie par échange d'ions, la résine joue le rôle de phase stationnaire. La modification du pH de l'éluant permet de modifier l'espèce prédominante, ionique ou neutre, de chaque acide aminé et d'utiliser les différences d'interactions avec la résine pour les séparer.

Une chromatographie sur couche mince est ensuite réalisée pour contrôler la qualité de la séparation des deux acides aminés.

Différents types de résines échangeuses d'ions sont disponibles chez le fournisseur Fluka :

Fluka 		FF 576		
	Dowex 11	Dowex 21K	Dowex 50W	
Type →	Strongly basic anion exchanger	Strongly basic anion exchanger	Strongly acidic cation exchanger	
Active group →	trimethyl benzyl ammonium	trimethyl benzyl ammonium	nuclear sulfonic acid	
Standard crosslinkage – % divinylbenzene	Not defined	Not defined	8	
Special crosslinkages – % divinylbenzene (a)	Not defined	Not defined	2, 4, 10, 12, 16	
Ionic form as shipped	$Cl^-$	$Cl^-$	$Na^+$ or $H^+$ (20–50 mesh) $H^+$ (all other mesh sizes)	
Physical form	Spheres	Spheres	Spheres	

(a) Crosslinking other than listed may be available upon request.

Q7. Identifier la résine à utiliser pour réaliser un échange de cations.

## Protocole de chromatographie sur résine échangeuse d'ions du Sargenor®

### • Dépôt du Sargenor®

Déposer 1 mL de Sargenor® à la surface de la résine. Ouvrir ensuite la sortie de la colonne jusqu'à pénétration complète de l'échantillon tout en récupérant l'éluant dans le premier tube à hémolyse. Le débit de l'élution doit être contrôlé. Ne pas laisser la colonne s'assécher.

### • Élution

L'échantillon étant totalement adsorbé, arrêter l'élution et remplir le haut de la colonne avec la solution tampon n°1  $pH = 3,3$ . Ouvrir la sortie de la colonne et récupérer des fractions de 5 mL dans les tubes à hémolyses 1 à 5 tout en maintenant constant le débit et le volume dans la colonne.

Arrêter alors l'élution et éliminer par aspiration la solution tampon n°1 au-dessus de la résine. Remplir le haut de la colonne avec la solution tampon n°2. Ouvrir la sortie de la colonne et recueillir les fractions dans les tubes 6 à 9 en maintenant un débit constant. Une fois le remplissage du tube 9 terminé, arrêter l'élution.

### • Contrôle des fractions

Prendre une plaque de gel de silice et tracer un trait dans le sens de la longueur, à un centimètre du bord.

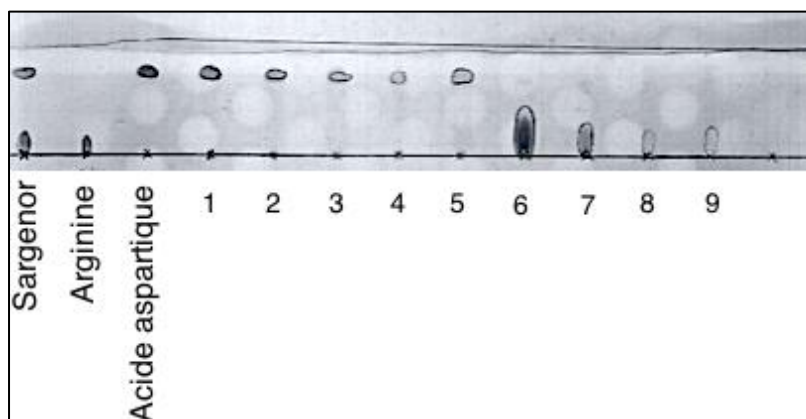
A l'aide d'un capillaire, déposer sur le trait une microgoutte de produit de départ et une microgoutte correspondant à chaque tube à hémolyse. Sécher au sèche-cheveux et placer la plaque dans la cuve, le trait de crayon se trouvant au-dessus du niveau du solvant.

Laisser monter le front du solvant à un centimètre du bord supérieur (15 minutes environ), puis sortir la plaque et la sécher.

Vaporiser la ninhydrine sur l'ensemble de la plaque.

La révélation se fait en chauffant la plaque à 120 °C pendant deux à trois minutes.

Le chromatogramme suivant est obtenu :



Éluant : éthanol à 90°/eau (70/30)

Solvant : éluant

Révélateur : ninhydrine

*D'après Le Guilly, L. : Séparation par méthodes chromatographiques de deux acides  $\alpha$ -aminés présents dans un produit pharmaceutique. Bull. Union Phys., 668, p.269-275 (1984)*

Q8. Identifier les espèces prédominantes à  $pH = 3,3$  à l'aide de la question Q5. En déduire quelle espèce est adsorbée sur la colonne et quelle autre espèce est entraînée avec l'éluant lors de l'élution par la solution tampon n°1 de  $pH = 3,3$ .

Q9. En justifiant votre démarche, déterminer la valeur du  $pH$  de la solution tampon n°2 permettant de récupérer le second acide aminé par élution parmi les trois valeurs suivantes :  $pH = 2$ ,  $pH = 9,2$  ou  $pH = 12$ .

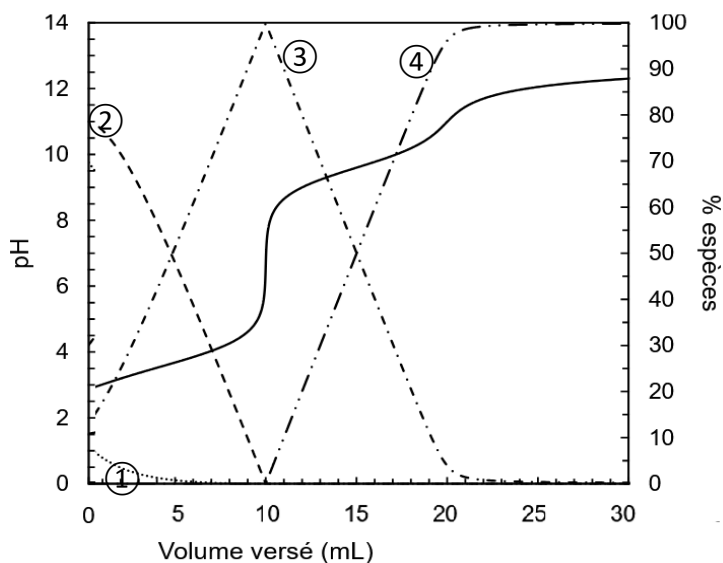
Q10. L'analyse chromatographique permet-elle de confirmer vos réponses précédentes ?

## 2) Détermination par titrage pH-métrique de l'efficacité de la séparation de l'acide aspartique

Les 5 premiers tubes à hémolyse sont rassemblés dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Après rinçage minutieux des tubes, on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Soit S la solution obtenue.

Neuf élèves réalisent le titrage de 10,0 mL de cette solution S d'acide aspartique par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ )<sub>aq</sub> à  $C_B = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le suivi pH-métrique du titrage de la solution d'acide aspartique par l'élève 9 conduit aux résultats suivants :



Le tableur permet d'estimer le volume à la première équivalence à :  $V_{E1} = 10,11 \text{ mL}$

**Masses molaires** : Acide aspartique  $M_{\text{H}_2\text{Asp}} = 133,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Aspartate d'arginine :  $M_{\text{AA}} = 307,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q11. Faire un schéma légendé du montage utilisé pour le titrage.

Q12. Légender les courbes ① à ④ avec  $\text{H}_3\text{Asp}^+$ ,  $\text{H}_2\text{Asp}$ ,  $\text{HASp}^-$  et  $\text{Asp}^{2-}$ . En déduire l'espèce titrée lors de la première équivalence.

Q13. Ecrire l'équation support de la première réaction de titrage.

Q14. Expliquer comment déterminer le volume à la première équivalence.

Q15. Déterminer la quantité de matière d'acide aspartique recueillie à l'issue de l'élution.

Q16. En déduire le pourcentage d'acide aspartique recueilli.

Les résultats de l'ensemble des élèves ayant participé à l'analyse sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

N° Laboratoire	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{eq1}$ (mL)	10,06	10,12	9,96	10,23	10,33	10,15	10,16	10,09	10,11

### Z-score

Dans le cas d'un unique mesurage, le Z-score  $Z_i$  de chaque laboratoire se calcule de la façon suivante :

$$Z_i = \left| \frac{y_i - \bar{y}}{\sigma_{n-1}(y_i)} \right|$$

$y_i$  : valeur du mesurage obtenu pour le laboratoire considéré  
 $\bar{y}$  : valeur moyenne des mesurages de tous les laboratoires  
 $\sigma_{n-1}(y_i)$  : écart-type des mesurages obtenus par les laboratoires

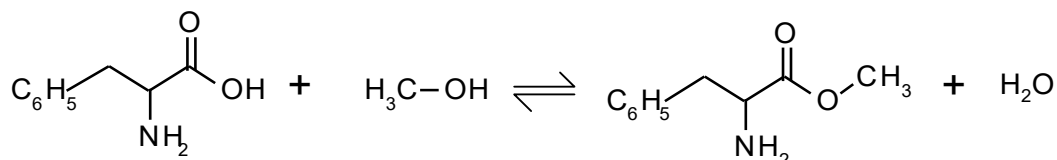
Résultats

- $Z_i < 2$  : résultats corrects
- $2 \leq Z_i < 3$  : résultats douteux => surveillance ou action préventive
- $Z_i \geq 3$  : résultats non acceptables => action corrective nécessaire

Q17. Calculer le Z-score de l'élève n°9 et conclure sur sa performance.

## Partie 2 : Etude de l'ester méthylique de la phénylalanine

On se propose de préparer au laboratoire l'ester méthylique de la phénylalanine. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :





### Protocole de préparation au laboratoire :

- On introduit dans un ballon une masse  $m = 16,5$  g de phénylalanine et un volume  $V = 40$  mL de méthanol.
- On ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique.
- On chauffe à reflux pendant quatre heures puis on laisse revenir le mélange à température ambiante.
- Une solution d'hydrogénocarbonate de sodium jouant le rôle de base est ensuite versée dans le ballon afin de neutraliser tous les acides présents dans le milieu réactionnel.
- Le mélange est placé dans une ampoule à décanter et l'ester est extrait par du dichlorométhane.
- La phase organique est recueillie, lavée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après filtration et évaporation du dichlorométhane, on recueille une masse  $m' = 11,4$  g d'ester.

Données :

#### Masses molaires et sécurité :

	Phénylalanine	Méthanol	Ester méthylique de la phénylalanine	Acide sulfurique
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	165,0	32,0	179,0	
Pictogrammes				

#### Masses volumiques :

	Eau	Méthanol	Dichlorométhane
Masse volumique (g.mL <sup>-1</sup> )	1,00	0,79	1,30
Température d'ébullition (°C)	100,0°C	64,7°C	39,6°C
Solubilité à 20°C	Méthanol Espèces ioniques		Méthanol Ester

Q18. Préciser les consignes de sécurité à respecter pour mettre en œuvre ce protocole.

Q19. Citer les avantages d'un chauffage à reflux.

Q20. Expliquer le rôle joué par l'acide sulfurique.

Q21. Faire le schéma de l'ampoule à décanter et préciser la position et la composition des phases.

Q22. Déterminer le rendement de cette synthèse organique en expliquant la démarche suivie.

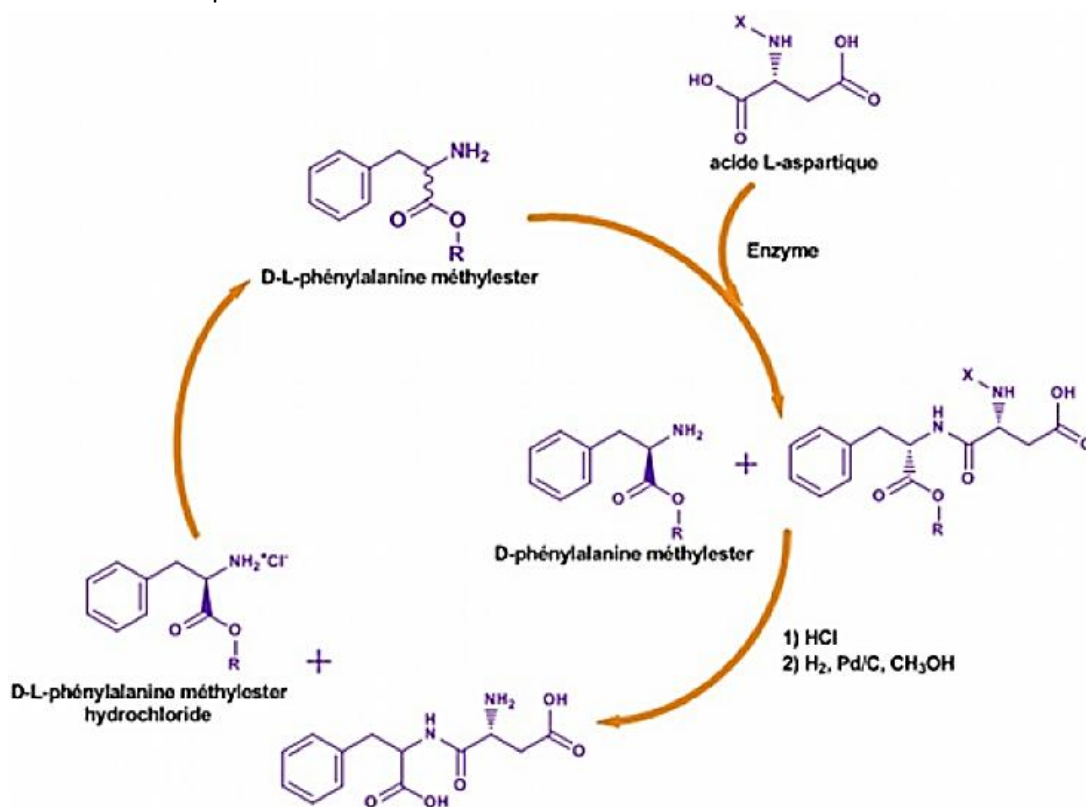
Q23. Analyser ce protocole dans l'esprit de la chimie verte : Points positifs, points à améliorer.

### 3) Synthèse de l'aspartame

Il existe trois synthèses permettant d'obtenir l'aspartame.

La première est la plus ancienne et correspond à une synthèse chimique. Elle utilise comme réactifs de départ l'acide aspartique et la phénylalanine. Cette voie de synthèse offre un rendement faible, de l'ordre de 50 % et est à l'origine d'un isomère possédant un goût amer (qui doit par la suite être extrait). C'est pourquoi elle a vite été remplacée par la synthèse enzymatique. Cette dernière met en jeu comme catalyseur une enzyme, la thermolysine, dans des conditions expérimentales précises à une température de 37 °C et un pH de 7,5, et offre un rendement de 95 %. Ce rendement est bien meilleur, mais toujours pas suffisant pour les industriels.

Une autre voie de synthèse a alors été mise en place : la synthèse biotechnologique. C'est celle qui est utilisée aujourd'hui, elle offre un rendement supérieur à 99,99 %. Elle utilise toujours la thermolysine comme enzyme, mais réutilise un des produits.



Source : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-du-vivant/l-aspartame-un-edulcorant-controverse>

Q24. En quoi la synthèse actuelle de l'aspartame est-elle plus « verte » que la synthèse initiale ?

#### Exercice 2 : Du polyaspartate de sodium pour remplacer les phosphates ?

Dans la quête incessante de pratiques industrielles durables, le secteur chimique recherche constamment des solutions innovantes qui équilibrent efficacité et responsabilité environnementale. Parmi ceux-ci, le polyaspartate de sodium (PASP) s'est imposé comme un biopolymère\* exceptionnel. Développé à partir de l'acide aminé naturel L-acide aspartique, le PASP est un témoignage de la chimie verte. Sa biodégradabilité complète signifie qu'il se décompose en substances inoffensives comme l'eau et le dioxyde de carbone, présentant un risque minimal pour les écosystèmes aquatiques.

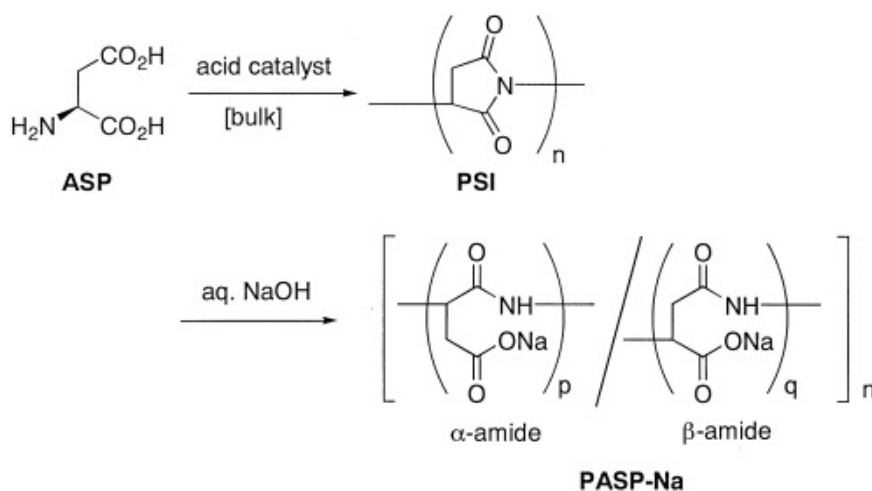
Le principal défi dans de nombreux systèmes d'eau industriels, tels que les tours de refroidissement et les chaudières, est la formation de tartre minéral et la corrosion ultérieure des équipements. Les inhibiteurs de tartre traditionnels, souvent à base de phosphates ou de polyacrylates, se sont avérés efficaces mais présentent des inconvénients environnementaux importants, notamment la persistance et le potentiel d'eutrophisation.

D'après <https://www.nbinno.com/fr/article/agents-de-traitement-de-l-eau/avantage-ecologique-acide-polyaspartique-biodegradable-revolutionne-traitement-eau>

## Partie 1 : Synthèse du polyaspartate de sodium

De nombreuses synthèses mènent au polyaspartate de sodium (PASP-Na). Dans l'approche la plus simple et la plus ancienne, l'acide aspartique (ASP) est chauffé et le polysuccinimide (PSI) résultant est traité par de l'hydroxyde de sodium aqueux, ce qui conduit à une ouverture partielle des cycles.

Des essais ont été faits en laboratoire de recherche afin de pouvoir produire du PSI de haut poids moléculaire avec un bon rendement, dans l'objectif d'une future production industrielle.



**Protocole :** une suspension d'ASP (25 g, 0,188 mol) et d'un catalyseur acide (9,4 mmol) dans le solvant (80 g) a été chauffée à reflux sous atmosphère d'azote. L'eau formée dans le mélange réactionnel a été éliminée à l'aide d'un piège Dean-Stark équipé d'un condenseur à reflux. Après 4,5 heures, le solvant a été éliminé, le précipité a été lavé plusieurs fois avec du MeOH (200 ml), puis avec de l'eau (200 ml) jusqu'à ce qu'il soit neutre. Le résidu a été lavé avec du MeOH (200 ml) et séché à 85 °C sous pression réduite.

### Résultats :

Essai	Solvant	Catalyseur	Température (°C)	Rendement (%)	M du PSI (g.mol <sup>-1</sup> )
1	Toluène	Acide Phosphorique	110	0	-
2	Mesitylène	Acide Phosphorique	164	77	24 800
3	Sulfolane	Acide Phosphorique	158	89	19 000
4	Mesitylène /DMF	Acide Phosphorique	150	59	12 900
5	Mesitylène/Sulfolane	Acide Phosphorique	160	96	64 300
6	Mesitylène/Sulfolane	Acide Sulfurique	160	96	27 900

**Données :** M(H) = 1,0 g.mol<sup>-1</sup> M(C) = 12,0 g.mol<sup>-1</sup> M(N) = 14,0 g.mol<sup>-1</sup> M(O) = 1,0 g.mol<sup>-1</sup>

Q25. Ajuster l'équation de polymérisation permettant d'obtenir le PSI à partir de l'ASP.

Q26. Quel est l'intérêt d'utiliser un piège de Dean Starck ?

Q27. A l'aide des résultats précédents, identifier les conditions expérimentales permettant le mieux de répondre au cahier des charges.

Q28. Calculer l'indice de polymérisation n du PSI synthétisé par ce procédé.

## Partie 2 : Dosage des orthophosphates

L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide, capable de former successivement trois bases conjuguées : l'ion [dihydrogénophosphate](#)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , l'ion [hydrogénophosphate](#)  $\text{HPO}_4^{2-}$  et l'ion [phosphate](#)  $\text{PO}_4^{3-}$ . On les appelle communément ions orthophosphates ou « phosphates ».

Bien que le phosphore soit un nutriment indispensable à la croissance des plantes, l'excès de « phosphate » contribue au phénomène d'eutrophisation des eaux. Cela se traduit par une prolifération d'algues et une diminution de la teneur en dioxygène des eaux, soit à terme une diminution de la vie aquatique.

Il est donc indispensable de contrôler et de traiter les eaux industrielles usées avant leur rejet. Une eau de bonne qualité (ne permettant pas l'eutrophisation) doit avoir une teneur en phosphore inférieure à 0,2 mg/L.

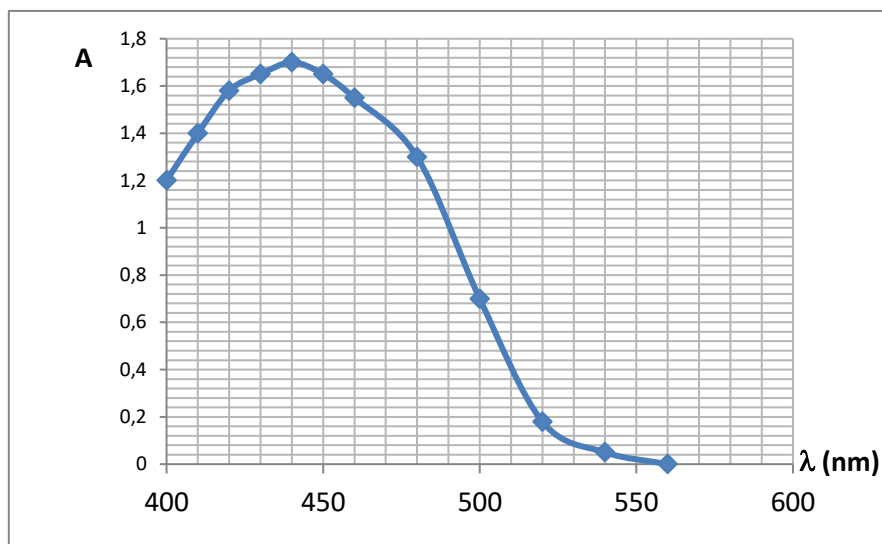
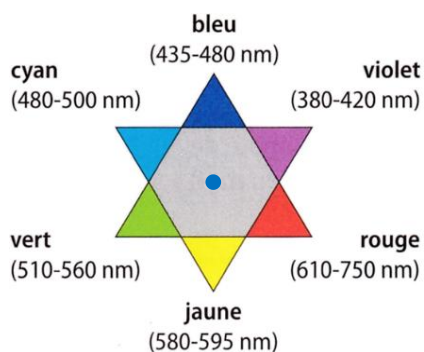
La colorimétrie est l'une des techniques les plus utilisées pour mesurer la teneur en orthophosphate dans les eaux usées en raison de sa précision et de sa rentabilité.

**Masses molaires :**  $M(\text{P}) = 31,0 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 136,0 \text{ g.mol}^{-1}$

### Principe de la méthode de Misson

En présence de la solution acide de [molybdate](#) et de [vanadate d'ammonium](#) (appelée réactif de Misson), les ions orthophosphates forment un complexe phosphovanadomolybdique de couleur jaune qui peut être dosé par [spectrophotométrie](#).

Le spectre d'absorption du complexe est donné ci-contre :



Dans le dosage des phosphates, la courbe d'étalonnage du [spectrophotomètre](#) est déterminée par rapport à la [masse](#) de phosphore présent dans chaque cuve étalon.

Q29. Justifier la couleur du complexe.

Q30. Déterminer une longueur d'onde de travail adaptée pour le dosage.

La solution étalon servant pour le titrage a été préparée en deux temps :

- Préparation de 1,000 L d'une solution aqueuse S par pesée de 1,7544 g de dihydrogénophosphate de potassium anhydre,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .
- Dilution de la solution S d'un facteur 20. Soit S' la solution étalon obtenue.

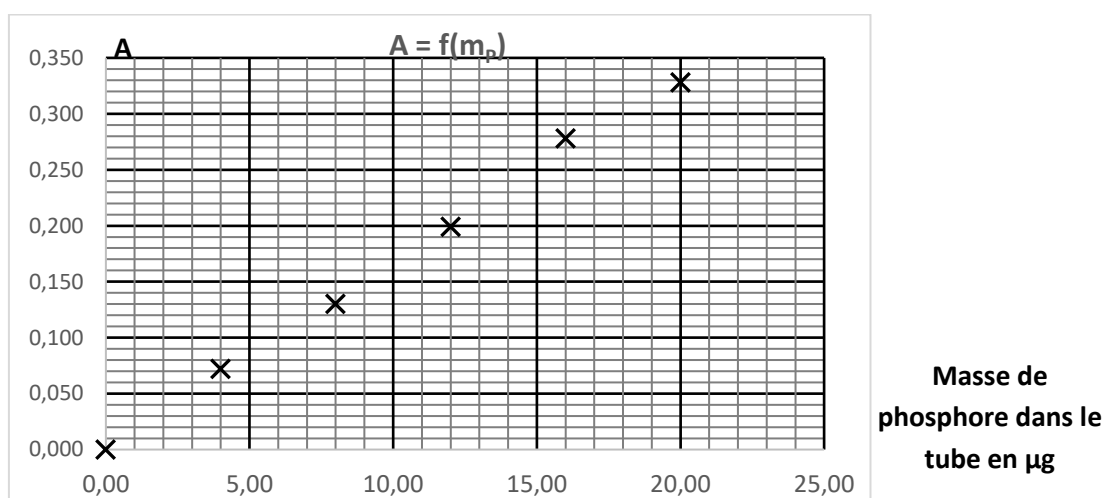
Q31. Indiquer la verrerie nécessaire pour préparer 100,0 mL de solution S'.

Q32. Déterminer la concentration en masse de phosphore de la solution étalon S'.

*Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.*

La courbe d'étalonnage a été obtenue en suivant le protocole ci-après :

	Gamme d'étalonnage						Eau X à analyser
Cuves	Blanc	1	2	3	4	5	Essai X
<b>Solution étalon (mL)</b>	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,0	
Eau à analyser « X » (mL)							0,80
Eau distillée (mL)	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0	0,20
Réactif de Misson (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Masse de P par tube (µg)	0		8,0	12,0	16,0	20,0	
Boucher toutes les cuves avec du parafilm puis homogénéiser.							
Lire les absorbances de la gamme et des essais à 440 nm contre le blanc.							



Q33. Déterminer la masse de phosphore présente dans le tube 1. Justifier proprement.

Q34. Tracer la courbe d'étalonnage et établir son équation.

Q35. Nommer la loi mise en évidence en précisant ses limites.

Q36. L'absorbance de l'échantillon présent dans le tube X est  $A = 0,015$ . En déduire si l'eau usée doit être traitée.

Les phosphates peuvent être également être dosés par colorimétrie avec la méthode de Murphy et Riley ou avec une méthode alternative au vert de malachite.

Les courbes d'étalonnage correspondantes sont données ci-contre.

Q37. Expliquer laquelle de ces 3 méthodes vous semble la plus adaptée pour l'analyse de l'eau X.

