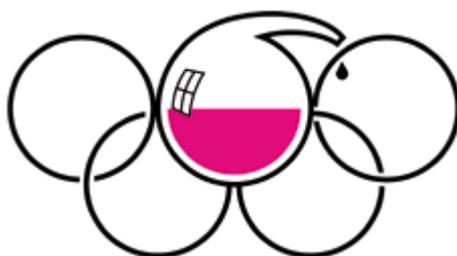


N° d'anonymat :

OLYMPIADES DE LA CHIMIE
Concours Régional
Bordeaux - Bayonne - Pau

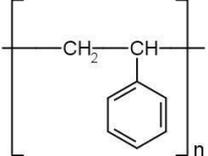
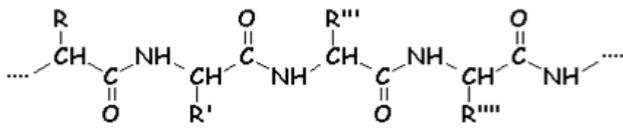
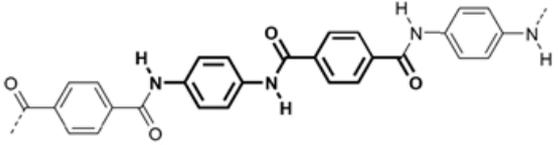
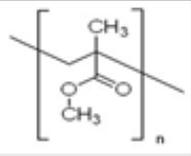
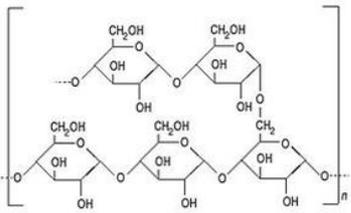
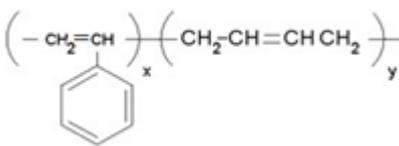
LA CHIMIE ET LE SPORT



**1^{ÈRE} PARTIE : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMERES
(MATÉRIAUX DU SPORT ET MACROMOLECULES BIOLOGIQUES)**

1) Parmi les polymères suivants (de (A) à (F)), lequel correspond à :

- ⤴ une protéine ?
- ⤴ Le kevlar® (un polyamide) ?
- ⤴ Le polystyrène ?
- ⤴ L'amidon ?
- ⤴ Le styrène-butadiène-rubber (SBR) ?
- ⤴ Le polyméthacrylate de méthyle (ou verre acrylique) ?

(A)	
(B)	
(C)	
(D)	
(E)	
F)	

2) Dans chaque cas préciser leur rapport possible avec le sport ou les sportifs.

(A) :

(E) :

(B) :

(F) :

(C) :

(D) :

3) Qu'appelle-t-on un copolymère ?

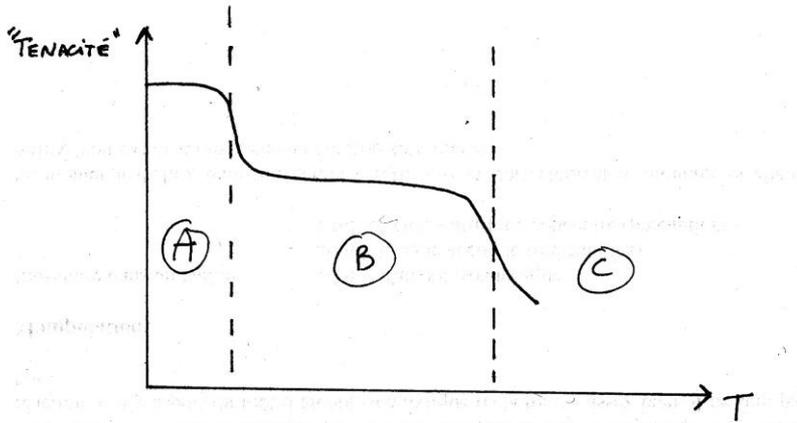
4) Dans les exemples ci-dessus, trouver un copolymère.

5) Qu'appelle-t-on un polymère thermodurcissable ? Un polymère thermoplastique ?

6) Citer quelques propriétés que présentent les polymères qui rendent leur usage indispensable dans les équipements sportifs.

7) Présenter, à l'aide de formules topologiques, la réaction de formation du polystyrène à partir du styrène (*le styrène est aussi appelé vinylbenzène ou phényléthène, le substituant phényle pourra être représenté par la lettre ϕ .*)

8) Soit le diagramme ci-dessous indiquant la tenacité d'un polymère en fonction de la température.



a) Préciser l'état physique du polymère pour les domaines A, B et C.

b) Indiquer sur le diagramme la zone de transition vitreuse.

9) a) A quelle famille de polymères appartient le nylon ?

b) A quelle société appartenait Wallace Carothers, le chimiste américain qui a découvert le nylon ?

c) En quelle année a-t-il été découvert ?

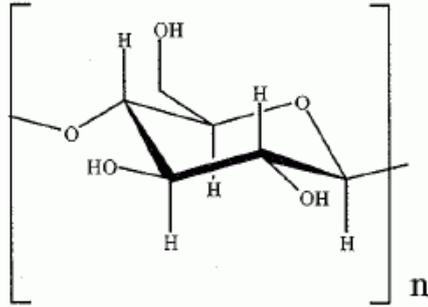
d) Quelles sont ses principales propriétés ?

10) Citer un exemple de matériau composite ainsi que son utilisation dans le domaine sportif.

2^{EME} PARTIE : DE LA CELLULOSE AU TRIACÉTATE DE CELLULOSE

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} C : 12 H : 1 O : 16

- 1) Sur le **motif** de la cellulose, proposé ci-dessous dans une présentation intermédiaire entre la formule topologique et la formule développée, nommer les groupes caractéristiques présents.



- 2) Que signifie le « n » dans la formule de la cellulose ci-dessus ?
- 3) De la cellulose disponible au laboratoire est annoncée avec une masse molaire d'environ 57000 g.mol^{-1} . Que vaut n ?
- 4) L'obtention du triacétate de cellulose consiste en la formation de fonctions ester à la place de toutes les fonctions alcool présentes dans la cellulose. Pourquoi le terme « tri » dans l'appellation triacétate de cellulose du produit ?
- 5) Chaque groupe alcool pourra être représenté de manière simplifiée sous la forme : R-OH. Les fonctions alcool réagissent mole à mole avec de l'anhydride éthanoïque.
- a) Ecrire la formule topologique complète de l'anhydride éthanoïque.

- b) Ecrire l'équation de formation d'un ester par réaction entre une molécule d'alcool R-OH et l'anhydride éthanoïque.
- c) Quel est le nom du deuxième produit de la réaction qui se forme en même temps que l'ester ?
- d) La réaction est catalysée par les ions H^+ . Il y a dans la molécule d'anhydride éthanoïque un **site donneur**, c'est à dire riche en électrons susceptible ici d'attirer H^+ et de le fixer à l'aide d'un doublet.
Présenter l'accrochage d'un proton H^+ par ce site donneur de l'anhydride éthanoïque. On obtient de l'anhydride éthanoïque protoné, chargé positivement et qui sera aussi présenté précisément.
- e) Repérer sur R-OH le site donneur et présenter le mécanisme d'accrochage de R-OH sur l'anhydride éthanoïque protoné : les électrons du site donneur de R-OH se fixent sur le carbone accepteur de l'anhydride protoné, on obtient un intermédiaire de réaction noté (A).
- 6) Présenter le **motif** du triacétate de cellulose.

- 7) Partant initialement de 5 g de cellulose, on arrive finalement à récupérer 5 g de triacétate de cellulose. Que vaut le rendement de la réaction ?
- 8) Citer une propriété intéressante que présentent les vêtements en acétate de cellulose ?

3^{ÈME} PARTIE : BOISSONS ET SPORT

A- Introduction

Une boisson régénératrice pour sportifs contient le plus souvent des sels comme l'hydrogénocarbonate de sodium ou de magnésium, et des sucres comme le saccharose ou le glucose.

- 1) Sous quelle forme sont stockés les sucres dans l'organisme ?

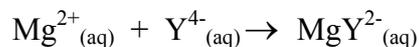
- 2) Dans quel organe ?

- 3) Le glucose est le « carburant » des muscles qui ont aussi besoin d'être bien alimenté en dioxygène via la circulation sanguine (augmentation de la ventilation et du rythme cardiaque pendant l'effort). Quel type de réaction se passe-t-il dans le muscle et en quel produit le glucose se transforme-t-il si le muscle manque de dioxygène ? Que peut alors ressentir le sportif ?

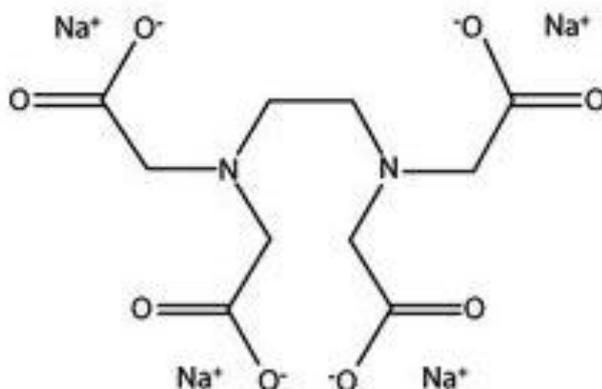
B - Dosage du magnésium dans une poudre « Régénération après effort » (RAE)

Dans le cadre d'une série de tests sur la composition d'une boisson énergétique, on décide de doser les ions magnésium présents par une méthode complexométrique à l'aide d'EDTA qui sera noté Y^{4-} dans les parties calculs et bilans.

La réaction de complexation peut être présentée très simplement :



La formule de l'EDTA sous sa forme la plus basique « E-D-Tétra-Acétate », est :

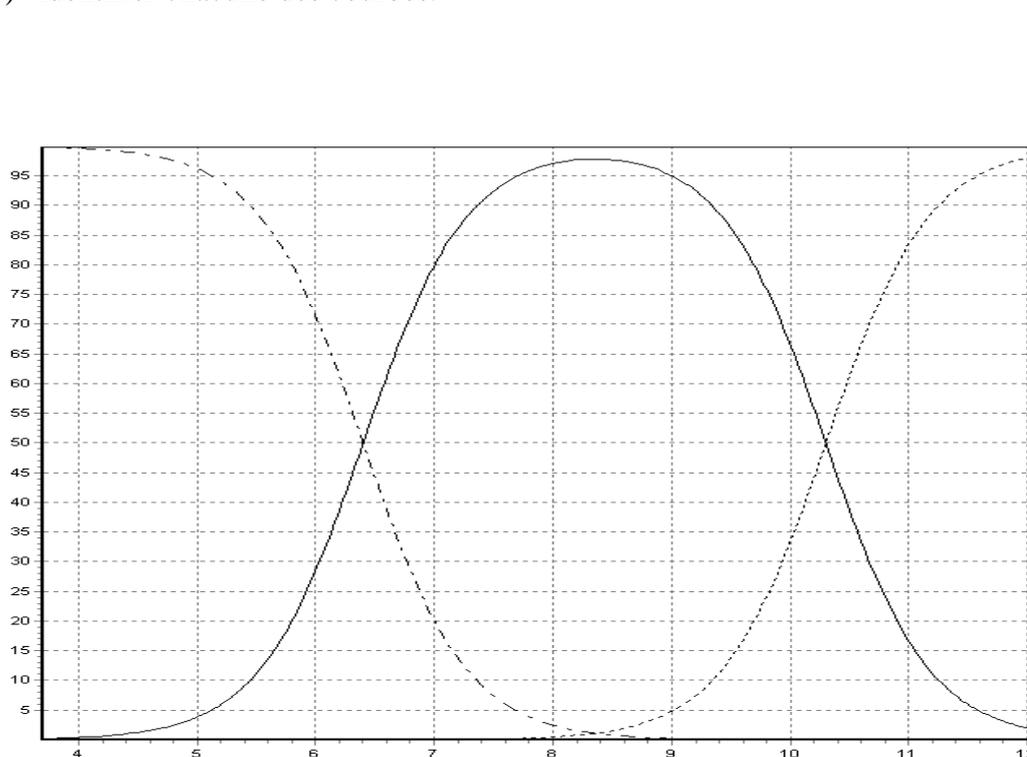


- 1) Compléter cette formule avec tous les doublets d'électrons non liants.
- 2) Les lettres T et A de « EDTA » ont été explicitées. Que veulent dire les lettres E et D ?
- 3) 10 g de poudre RAE ont été dissous de manière à réaliser 100,0 mL d'une solution (S). Un prélèvement de 25,0 mL de (S) est dosé dans des conditions adéquates par une solution d'EDTA à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume d'EDTA versé $V_E = 9,25 \text{ mL}$. Ce résultat est-il compatible avec la donnée de l'étiquette de la poudre RAE :
« 7,2 mg de magnésium dans un sachet de 8 g » ?

C- Dosage des ions hydrogencarbonate dans un sachet de poudre « régénération après effort » (RAE)

On présente ci-dessous un diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: pourcentage de chaque espèce en fonction du pH.

1) Identifier chacune des courbes.



8,0 g de poudre ont été versés dans un récipient de manière à préparer 100,0 mL de solution de poudre. On obtient la **solution S₁**.

2) Proposer un protocole précis de préparation de **S₁**.

- 3) Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- (aq) que contient cet échantillon de S_1 sont dosés par réaction avec les ions hydroxyde d'une solution d'acide chlorhydrique. Le suivi est pHmétrique.
- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
 - Présenter l'allure de la courbe de dosage.

D) Dosage du glucose par étalonnage spectrophotométrique

Principe général

On réalise l'oxydation du glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ par le dioxygène. Cette réaction est catalysée par une enzyme, la glucose oxydase, qui, comme son nom l'indique, est spécifique du glucose : seule l'oxydation de ce sucre est donc observée. Le glucose est transformé en acide gluconique alors que le dioxygène est réduit en eau oxygénée H_2O_2 .

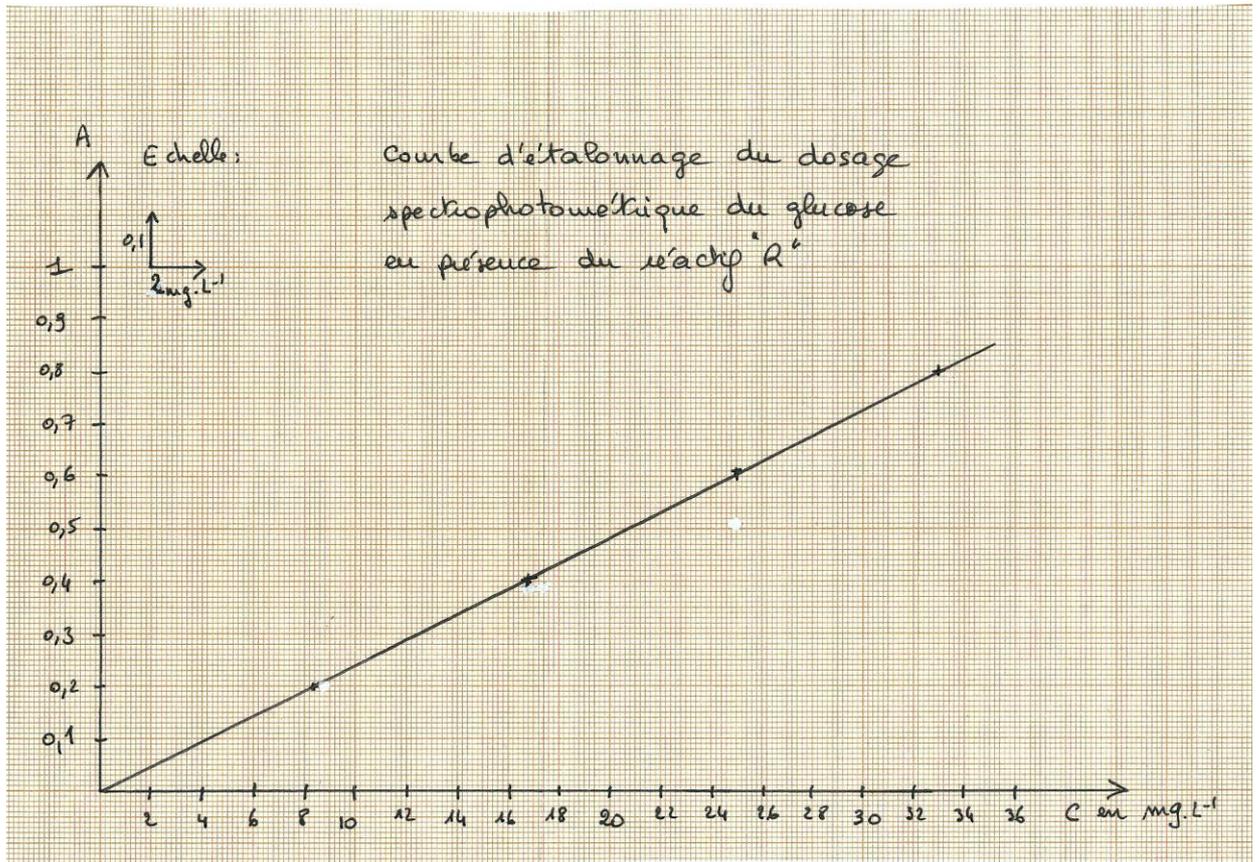
H_2O_2 formée réagit ensuite avec du phénol pour donner de la benzoquinone selon une réaction catalysée par une autre enzyme, la peroxydase. La benzoquinone formée réagit sur la 4 - aminoantipyrine pour former un produit coloré **rose**. Toutes ces réactions s'effectuent en **milieu tamponné neutre**.

Le milieu nécessaire à la réalisation de ce processus réactionnel (réactifs, catalyseurs, tampon) est apporté sous forme d'une solution de "réactif R pour glucose".

Manipulation

- On a préparé un ensemble de solutions de glucose de concentrations connues en présence du réactif de coloration R.

- Après un temps d'attente (réaction lente), on a mesuré les absorbances de chacune des solutions afin d'établir une droite d'étalonnage donnée ci-dessous. Les mesures ont été faites à la longueur d'onde $\lambda = 505 \text{ nm}$.



- On réalise une solution à partir de la poudre « RAE » afin de mesurer sa teneur en glucose par la même méthode :

- La solution de poudre «RAE» a été préparée avec 10 g de poudre dissous pour 100 mL de solution notée S.
- On a ensuite dilué 100 fois la solution S afin d'obtenir la solution S'.
- On a introduit dans une cuve 2 mL de réactif R et 1 mL de solution S'. Après un temps d'attente, on a mesuré à 505 nm une absorbance $A = 0,50$.

Questions

1. Justifier le choix de la longueur d'onde de travail ($\lambda = 505$ nm).
2. Que signifie « milieu tamponné neutre » ?
3. Quelle est la nature de la solution que l'on doit utiliser comme «blanc» pour régler le spectrophotomètre à « zéro » ?

4. À partir de la courbe, déterminer :

a) La concentration en glucose dans la solution S'.

b) La concentration en glucose dans la solution S.

c) Le pourcentage massique de glucose dans la poudre « RAE ».

(Masse molaire du glucose : $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$)

4) Présenter l'équation équilibrée de la réaction entre le bornéol et le trioxyde de chrome en milieu acide.

5) On souhaite mettre en œuvre 4 g de bornéol dans cette réaction. Calculer la masse de trioxyde de chrome qui doit être ajoutée de manière à ce que les deux réactifs soient apportés dans les proportions stœchiométriques.

6) Le montage permettant la réalisation de la transformation est le suivant :

- ballon bicol contenant du bornéol dissout dans de la propanone ;
- une ampoule de coulée équipe le ballon et permet l'addition progressive d'une solution acidifiée de trioxyde de chrome ;
- chauffage à reflux.

Réaliser un schéma annoté de ce montage.

7) Une fois la réaction terminée (on supposera donc que l'avancement x_{\max} est atteint), le mélange réactionnel est entièrement versé dans une ampoule à décanter. On ajoute dans l'ampoule un peu d'éther diéthylique et on agite l'ensemble en équilibrant les pressions (à l'extérieur et à l'intérieur de l'ampoule) régulièrement.

- a) Justifier la couleur vert émeraude du milieu.

- b) Comment procède-t-on pour « équilibrer les pressions » ?

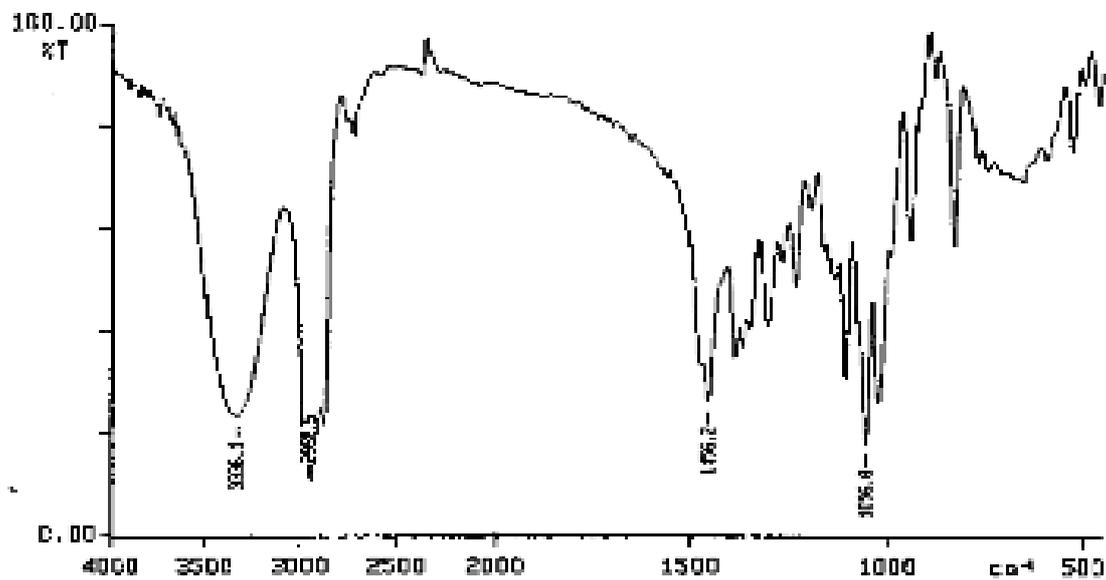
- c) Réaliser un schéma de l'ampoule à décanter à l'issue de l'agitation. On veillera à indiquer la position des phases ainsi que celles du camphre synthétisé et des ions Cr^{3+} formés.

- d) La phase contenant le camphre est ensuite lavée et isolée. Quelles sont les trois opérations qui restent à réaliser pour récupérer du camphre pur.

8) 3 g de camphre ont finalement été récupérés. Que vaut le rendement de la synthèse ?

9) Ci- dessous sont proposés deux spectres IR. En vous aidant des tables de spectroscopie IR fournies, indiquer lequel de ces deux spectres ne peut pas être celui du bornéol. Indiquer lequel pourrait être celui du camphre.

Spectre 1



Spectre 2

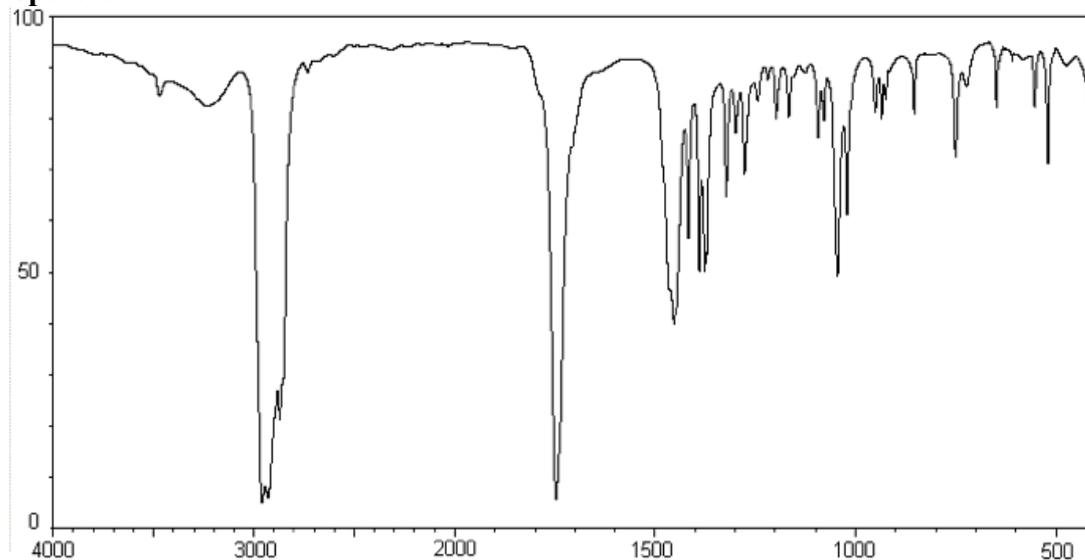


Table des nombres d'onde en spectroscopie IR

Groupe	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H (alcool lié)	Bandes larges 3200-3400	F
O-H (alcool libre)	Pic fin 3580-3650	m
O-H (acide carboxylique)	Bande très large 2800-3400	m
N-H	Pics fins 3100-3500	m
C-H - Chaîne à simples liaisons - Carbone doublement lié - Carbone aromatique - C aldéhyde	2800-3000 3000-3100 3000-3100 2750-2900	m à F
C=O - Aldéhydes et cétones - Acides carboxyliques - Esters	1650-1730 1680-1710 1680-1820	F
C=C - Alcènes - Aromatique	1600-1680 1450-1600 (plusieurs bandes)	v v
CH ₃ déformation	1380-1400 et 1420-1460	m
CH ₂ déformation	1430-1470	m
C-O - Alcool - Esters - Acide carboxylique	1250-1350 et 1000-1100 1100-1300 1200-1320	F TF F

F : forte
v : variable

m : moyenne

f : faible

5^{EME} PARTIE : EAUX DE PISCINE

- 1) On attribue souvent l'odeur des piscines au « chlore » qu'on ajouterait pour désinfecter l'eau. En fait, à quels composés est due cette odeur ainsi que le caractère irritant de l'eau de piscine ? D'où viennent ces composés ?

2) Dissolution d'hypochlorite de calcium et pH.

Données préliminaires :

- La formule de l'hypochlorite de calcium solide est $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.
- Le numéro atomique du calcium vaut 20 et l'atome de calcium possède 2 électrons externes.
- Domaines de prédominance des espèces HClO et ClO^- en fonction du pH.
- Dans toutes les solutions aqueuses, des équilibres s'établissent entre les espèces liées par des réactions chimiques (qui peuvent avoir lieu dans les deux sens par rapport à l'équation proposée). Des constantes caractéristiques de chacun de ces équilibres, se présentant sous la forme de quotient de valeurs de concentrations en espèces dissoutes, sont disponibles et peuvent aider pour de nombreux calculs. Pour la réaction (1), la constante caractéristique est $K = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{ClO}^-]^2 = 5,6 \cdot 10^{-6}$.

- a) A quelle ligne de la classification périodique des éléments chimiques appartient le calcium ?
- b) Quel est l'ion le plus probable de l'élément calcium ?
- c) Ecrire l'équation (notée (1)) de dissolution dans l'eau de l'hypochlorite de calcium.

La solubilité d'une espèce chimique correspond à la quantité maximum de cette espèce qui peut être dissoute pour 1 L de solution à fabriquer.

- d) En supposant que l'ion hypochlorite ClO^- ne réagit pas avec l'eau, que vaut S_1 , la solubilité de l'hypochlorite de calcium en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

e) Que vaut S_2 , la solubilité de l'hypochlorite de calcium en mg.L^{-1} ? (on fera la même supposition que pour la question précédente)

f) En fait, la solubilité d'une espèce peut dépendre du pH de la solution (justement parce que l'ion ClO^- peut réagir fortement avec l'eau). Expliquer pourquoi la solubilité de l'hypochlorite du calcium augmente lorsque l'on diminue le pH.

3) Production d'hypochlorite par électrolyse directe :

De petites unités, souvent implantées au cœur des processus de traitement des eaux (piscines, eau de refroidissement de centrales électriques...), permettent de produire des ions hypochlorite en faible concentration (0,3 à 1 % de chlore actif) par électrolyse directe d'eau de mer ou de solution de chlorure de sodium.

A une électrode, les ions chlorure sont oxydés en dichlore (qui se transforme ensuite spontanément en ion chlorure et ion hypochlorite).

a) Comment se nomme cette électrode ?

b) A quel pôle du générateur doit-elle être connectée ?

A l'autre électrode, l'eau est réduite en dihydrogène.

c) Comment se nomme cette électrode ?

d) A quel pôle du générateur doit-elle être connectée ?

e) Ecrire l'équation d'échange électronique dans le sens où elle se produit à l'électrode.

FIN !