



OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

40^{ème} EDITION

Thème : « Chimie et sport »

ÉPREUVE ÉCRITE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : Mercredi 31 janvier 2024

Durée de l'épreuve : 2h00



Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 17 pages. Ne pas dégrafer le sujet.
- Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes (sans phrase) en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes. Il importe cependant de bien donner les expressions littérales, de poser les calculs, et de veiller à respecter les chiffres significatifs.
- Les différentes parties sont indépendantes.
- La calculatrice est autorisée.

NOM :

Prénom :

Lycée :

Partie 1 : la chimie de l'effort (24,5 points)

Document 1 : les glucides comme source d'énergie

Lors d'un effort physique, l'organisme puise l'énergie dont il a besoin dans les réserves glucidiques. Le glucose (formule ci-contre) est un glucide simple directement assimilable par l'organisme. Il est très soluble dans l'eau et passe donc facilement dans le sang qui peut être assimilé à un milieu aqueux tamponné (pH compris entre 7,2 et 7,4).

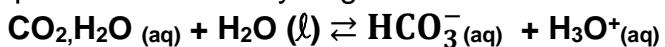
Les glucides simples de type glucose sont acheminés par le sang jusqu'aux muscles où ils sont métabolisés.

La transformation aérobie du glucose conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau et libère une énergie $E_r = 2900 \text{ kJ.mol}^{-1}$ environ.

Une partie de l'énergie est libérée sous forme de chaleur, ce qui conduit à une élévation de température. Cet effet thermique est régulé par la transpiration. De l'eau est ainsi éliminée, ce qui nécessite de s'hydrater régulièrement pendant et après un effort.

Un autre effet connu de ce métabolisme de production d'énergie est l'acidification du sang par accumulation de dioxyde de carbone : on parle d'acidose de l'effort.

En effet, lorsque le dioxyde de carbone est en solution aqueuse, il forme un équilibre acido-basique avec les ions hydrogénocarbonate :



Cette acidification se traduit chez le sportif par certains désagréments : remontées acides, crampes...

Là encore, il est vivement recommandé de boire de l'eau.

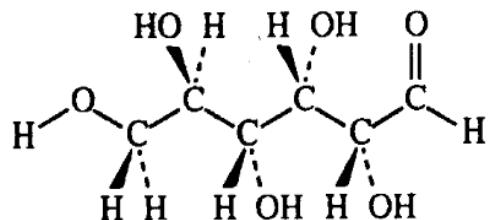


Fig.1 : le glucose

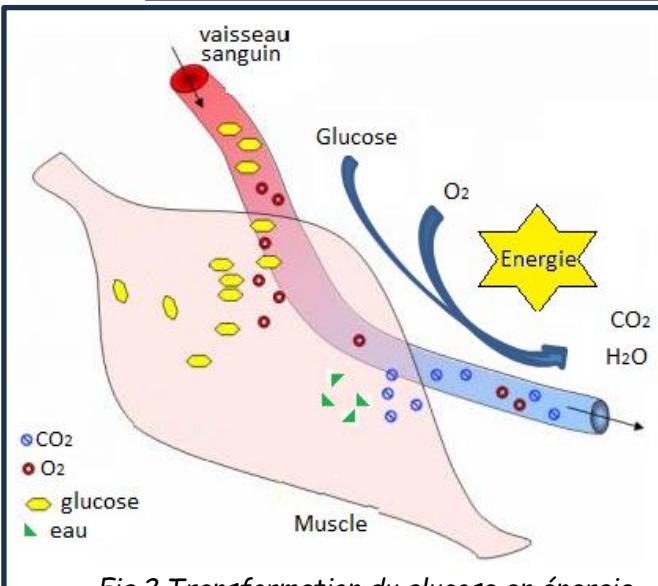


Fig.2 Transformation du glucose en énergie



Document 2 : données

* Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) :

H	C	N	O	F	Na	Mg	S	Ca	I
1,0	12,0	14,0	16,0	19,0	23,0	24,1	32,1	40,1	126,9

* Électronégativités des atomes : $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{N}) = 3,04$; $\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{C}) = 2,55$

1) Donner la formule brute du glucose et en déduire sa masse molaire M(glu).

2) Ecrire l'équation bilan équilibrée de la réaction chimique correspondant à la transformation du glucose en énergie, sachant que ce bilan est identique à celui d'une combustion dans le dioxygène ne produisant que CO₂ et H₂O.

3) Dans le cas d'un coureur de marathon, qui a dépensé 13300 kJ, déterminer la quantité de matière de sucre n(glu) consommée.

4) Justifier la solubilité du glucose dans l'eau.

5) Le sang est un milieu tamponné. Qu'est-ce qu'une solution tampon ?

6) Quelle espèce chimique est à l'origine de l'acidification du sang ? Ecrire le couple acide-base auquel est associée cette espèce chimique.

7) Le pK_A de ce couple est connu et vaut pK_A = 6,3. Exprimer la constante d'acidité K_A en fonction du pK_A puis en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques impliquées dans l'équilibre acide-base.

8) Montrer que, d'après l'équilibre indiqué dans le document 1, le pH sanguin peut s'écrire sous la forme : pH = pK_A + log ([A⁻]/[AH]) en précisant ce que sont [A⁻] et [AH].

9) En quoi l'expression du pH de la question précédente permet-elle de démontrer qu'une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone entraîne une acidification du sang ?

10) Par quel mécanisme naturel se fait le retour à un pH sanguin normal ? Expliquer.

11) En quoi le fait de boire de l'eau peut-il aider à un retour vers un pH sanguin normal ?

Document 3 : récupération après un effort

Un sportif de 70 kg courant un marathon en 2h20 min (vitesse moyenne de 18 km/h) doit faire face à une dépense énergétique d'environ 13300 kJ et peut exsuder 5 à 6 litres d'eau. La sueur est un mélange d'eau et de sels minéraux, notamment des sels de sodium.

Pour une meilleure récupération, il est conseillé de consommer des boissons isotoniques : boissons dont la composition en minéraux et en glucides est censée approchée la composition du plasma sanguin afin de permettre une meilleure absorption.

Ces boissons doivent répondre à des critères de concentration fixés par le comité scientifique chargé de l'évaluation des risques liés aux aliments, l'EUFIC (*European Food Information Council*).

En particulier, la teneur en sodium doit être comprise entre 460 et 1150 mg/L et l'apport glucidique compris entre 80-350 kcal/L (330-1470 kJ/L).



	Teneur pour 100ml
Protéines	0 g
Glucides	6,7 g
dont glucose	6,2 g
Lipides	0 g
Fibres	0 g
Sodium	0,07 g
Calcium	32 mg
Magnésium	12 mg

Composition d'une boisson énergétique

L'apport énergétique du glucose est $E_r = 2900 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

12) Le tableau du document 3 indique la composition d'une boisson énergétique. Celle-ci est-elle conforme aux exigences de l'EUFIC ? Justifier la réponse.

Document 4 : dosage iodométrique du glucose

Afin de vérifier les indications de l'étiquette, on décide de réaliser un dosage iodométrique du glucose dans cette boisson isotonique.

Le protocole est le suivant : on introduit dans un erlenmeyer de 250 mL un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la boisson énergétique étudiée, on y ajoute environ $V_B = 10 \text{ mL}$ de soude à 2 mol.L^{-1} et un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de diiode ($I_{2(aq)}$) de concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après 20 minutes sous agitation, le diiode en excès est dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve un volume équivalent $V_E = 13,1 \text{ mL}$. Toutes les espèces sont incolores, sauf I_2 qui colore en brun les solutions aqueuses.

13) Faire le schéma légendé du montage utilisé pour le dosage du diiode I_2 par le thiosulfate de sodium.

14) Indiquer la verrerie (nom + capacité) avec laquelle doivent être prélevés les volumes V , V_B et V_1 .

15) Indiquer comment, en pratique, on repère l'équivalence de ce dosage.

16) On donne les couples redox $I_2 \text{ (aq)} / I^- \text{ (aq)}$ et $S_4O_6^{2-} \text{ (aq)} / S_2O_3^{2-} \text{ (aq)}$. Écrire les demi-équations électroniques, puis l'équation bilan de la réaction de dosage du diiode en excès par les ions thiosulfate.

17) En déduire l'expression de la quantité de diiode en excès $n(I_2)_{\text{excès}}$ en fonction de C_2 et V_E et calculer sa valeur.

18) La réaction entre le glucose et le diiode se faisant mole à mole, montrer que la quantité de matière n de glucose présente dans le volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la boisson étudiée vaut :

$$n = C_1 V_1 - \frac{C_2 V_E}{2}$$

19) Calculer la quantité de matière n de glucose présente dans la prise d'essai ($V = 10,0 \text{ mL}$)

20) Conclure sur la validité de l'information sur le glucose portée dans le tableau du document 3.

21) Calculer l'apport énergétique du glucose en kcal, sachant que $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$. L'étiquette mentionne un apport calorique de 26 kcal pour 100 mL de boisson : commenter.

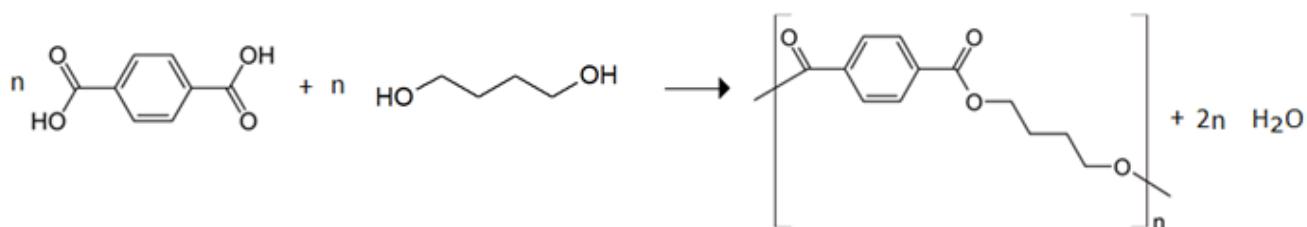
22) L'étiquette indique aussi un apport calorique de 110 kJ pour 100 mL de boisson. S'il boit 5 litres de cette boisson, le coureur peut-il récupérer l'intégralité de sa dépense énergétique de 13300 kJ ?

Partie 2 : les nouveaux matériaux (9,5 points)

Document 5 : matériaux et performance

La chimie des matériaux occupe une place primordiale dans le monde du sport. On peut citer l'exemple des nouvelles fibres textiles.

Dans les années 50, une nouvelle fibre textile est synthétisée : le **polyester**. Elle va révolutionner le monde du textile, et s'impose en particulier dans les bassins. En effet, les maillots de bain jusque là en coton, sont remplacés par des maillots en fibre de polyester, précisément du **polybutylène téréphthalate PBT**, obtenu par polymérisation de l'acide téréphthalique et du butane-1,4-diol.



Cette fibre synthétique hydrophobe remplace avantageusement le coton. Les maillots de bain en fibre polyester PBT sont en effet plus légers à porter en bassin et sèchent rapidement.

Plus récemment, entre 2008 et 2009, de nouvelles combinaisons ont fait leur apparition : les combinaisons tout **polyuréthane**. Grâce à leur grande hydrophobécité, elles offriraient une meilleure flottabilité aux nageurs et amélioreraient ainsi leurs performances d'environ 4%. Les records se multiplient mais la polémique naît : doit-on autoriser ce type de combinaison ?

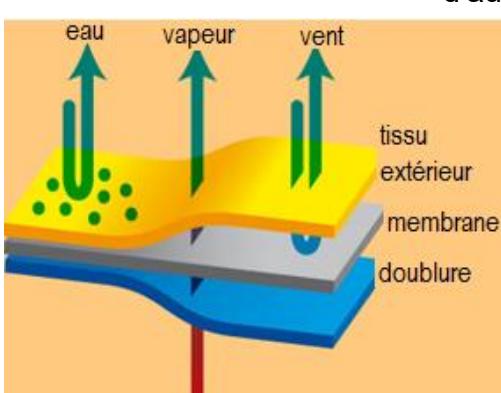
Un autre exemple de textile innovant est le **Gore-Tex®** qui a révolutionné l'univers de la randonnée. Breveté en 1969, ce tissu est utilisé à grande échelle dans les



équipements de randonnée depuis les années 80. Son imperméabilité s'explique par sa composition chimique, incorporant notamment du **polytétrafluoroéthylène PTFE** couramment appelé **Téflon®**. Le PTFE est obtenu par polymérisation du tétrafluoroéthylène :



Par rapport à d'autres



imperméable et respirante.

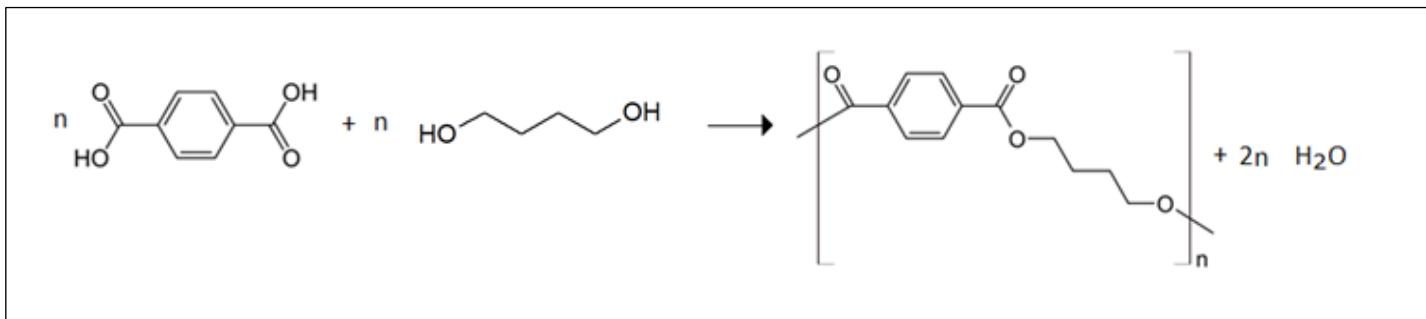
thermoplastiques, Le PTFE possède une excellente résistance chimique, des propriétés d'allongement très élevées et surtout, un caractère hydrophobe très marqué, ce qui en fait un constituant de choix pour la membrane Gore-Tex®. Celle-ci comprend une partie en PTFE expansé qui contient plus de 1,4 milliard de pores microscopiques par cm². Ces pores sont approximativement 20 000 fois plus petits qu'une goutte d'eau, mais 700 fois plus grands qu'une molécule de vapeur d'eau. L'eau sous sa forme liquide ne peut donc pas pénétrer la membrane GORE-TEX®, mais la vapeur d'eau peut facilement s'évacuer. On obtient donc une membrane

23) Définir ce qu'est un polymère.

24) En observant l'équation bilan de la réaction de polymérisation du polybutylène téréphthalate PBT du document 5, indiquer s'il s'agit d'une polyaddition ou d'une polycondensation, en justifiant.

25) Dans l'écriture du polybutylène téréphthalate, que signifie l'indication « n » ?

26) Entourer et nommer, ci-dessous, les groupes fonctionnels réactifs des monomères impliqués dans la synthèse du polybutylène téréphthalate.

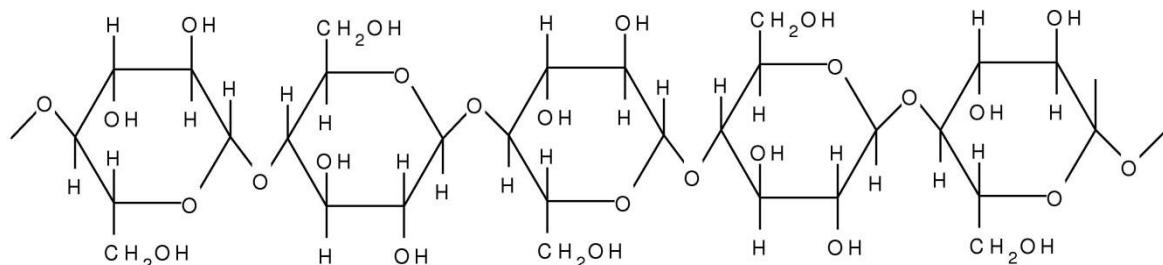


27) Justifier que le polybutylène téréphthalate appartient à la catégorie des polyesters.

28) Indiquer pourquoi le polybutylène téréphthalate PBT a remplacé avantageusement le coton.

Document 6 : propriétés et structures de différents textiles

Fibre de cellulose (issue du coton)



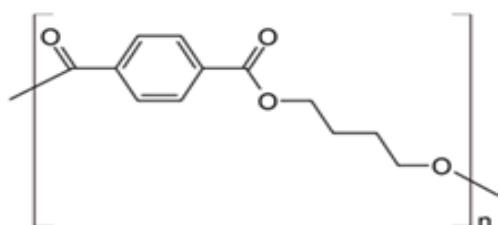
Masse molaire moyenne : 400 à 500 kg.mol⁻¹

Masse volumique : 1,53 g.cm⁻³

Pouvoir absorbant de l'eau : 8,5%

Allongement à la rupture : 20 à 40%

Fibre polyester polybutylène Téréphthalate PBT



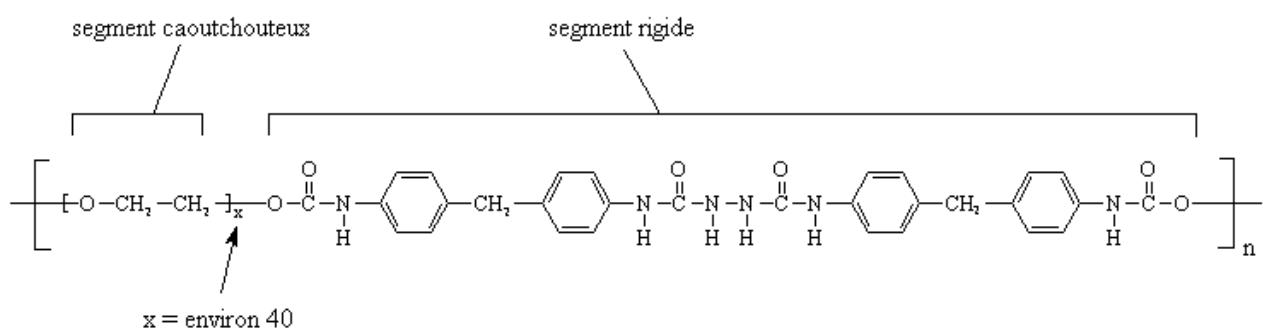
Masse molaire moyenne : variable

Masse volumique : 1,38 g.cm⁻³

Pouvoir absorbant : 0,5%

Allongement à la rupture : 15 à 30%

Fibre Polyuréthane (spandex ou Lycra®)



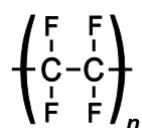
Masse molaire moyenne : non renseigné

Masse volumique : 1,1 g.cm⁻³

Pouvoir absorbant : < 0,5%

Allongement à la rupture : 600 %

Fibre de polytétrafluoroéthylène (PTFE)



Masse molaire moyenne : variable

Masse volumique : 2,15 g.cm⁻³

Pouvoir absorbant : <0,01% sur 24h

Allongement à la rupture : 100 à 400%

- 29) Les fibres de cellulose (coton) et de polybutylène téréphthalate PBT se comportent de façon différente vis-à-vis de l'eau. Expliquer cela à l'aide de leurs structures, données au doc 6.

30) A côté des maillots classiques en polyester, de nouvelles combinaisons ont fait une entrée très remarquée dans les bassins, les combinaisons en polyuréthane. En examinant le doc 6, déterminer pourquoi cette fibre polyuréthane est dite « élastomère », contrairement au polyester.

31) Quel polymère est à l'origine de l'imperméabilité du tissu Gore-Tex® ?

32) Ce polymère est-il obtenu par polyaddition ou par polycondensation ? Justifier.

33) Déterminer la masse molaire du motif de ce polymère.

34) On considère des fibres de degré de polymérisation moyen $DP = 300$. En déduire la masse molaire moyenne \bar{M}_{poly} de ces fibres polymères.

Partie 3 : synthèse du camphre (10 points)

Document 7 : le baume du tigre®

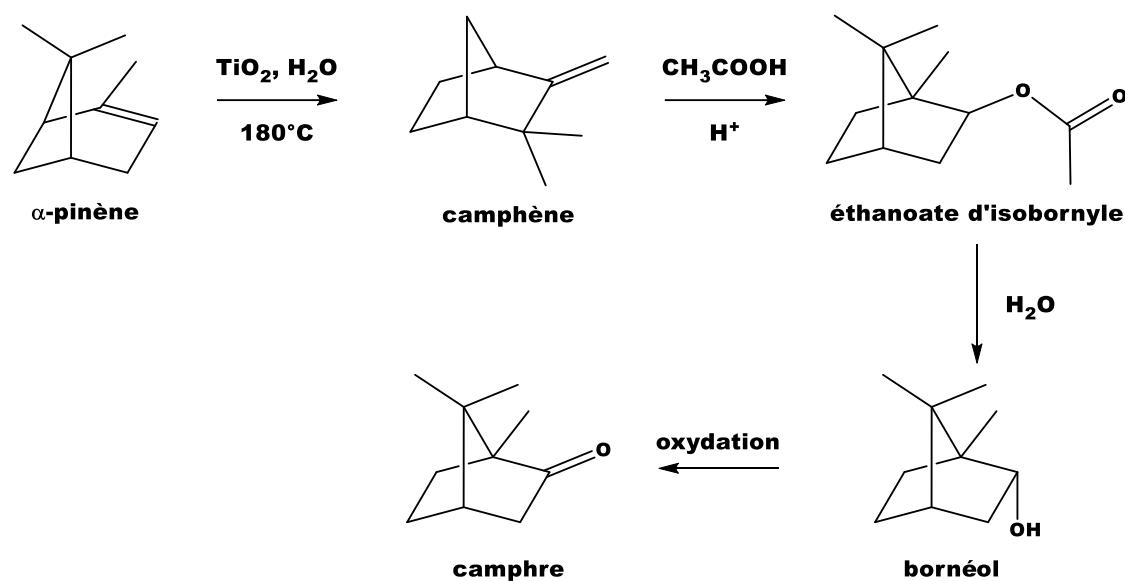
C'est un onguent issu de la pharmacopée chinoise dont la commercialisation remonte à la fin du XIXème siècle. En particulier, le baume du tigre rouge® est très utilisé pour soulager les douleurs musculo-squelettiques ; il est donc particulièrement apprécié des sportifs.

Le camphre constitue le principal composant du baume du tigre®.

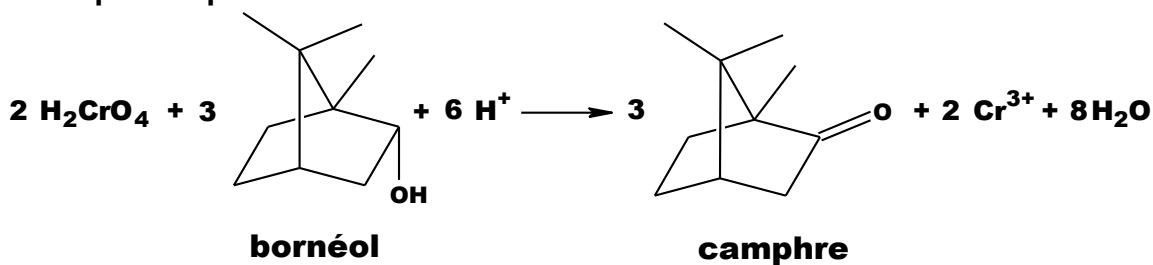


Document 8 : synthèse du camphre

Historiquement, le camphre était d'origine naturelle : le plus anciennement connu semble avoir été le camphre de Bornéo, fourni par un grand arbre de l'île de Sumatra en Indonésie. Actuellement, la majorité du camphre produit en France est obtenue par une synthèse multi-étapes à partir de l' α -pinène extrait de la résine de pin. Cette synthèse est présentée ci-dessous.



Cette dernière étape qui permet de produire le camphre par oxydation du bornéol avec comme oxydant l'acide chromique (réactif de Jones) peut être modélisée par la réaction chimique d'équation :



Document 9 : protocole de synthèse du camphre

Étape 1 : Dans un ballon bicol de 250 mL, placé dans un bain de glace, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, dissoudre 5,1 g de bornéol commercial dans 15 mL de propanone. Ajouter goutte à goutte 11,0 mL de solution d'acide chromique de concentration $C = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Enlever le bain de glace et attendre que la température du mélange atteigne la température ambiante.

Étape 2 : Introduire le mélange dans une ampoule à décanter de 250 mL contenant 120 mL d'eau et ajouter 25 mL d'éther diéthylique. Agiter, décanter et isoler la phase organique. Traiter deux fois la phase aqueuse avec chaque fois 25 mL d'éther diéthylique.

Étape 3 : Regrouper et laver les phases organiques avec successivement 25 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$), 25 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$) et 25 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Éliminer le solvant grâce à un montage de distillation simple. Verser le résidu du ballon dans bécher taré, refroidir et recueillir les cristaux obtenus, les sécher.

Étape 4 : Peser la masse puis réaliser le spectre infrarouge du solide obtenu.

Document 10 : données physico-chimiques relatives aux espèces chimiques mises en jeu dans ce protocole

Nom	Données physico-chimiques et pictogrammes
Acide chromique H_2CrO_4	Solution aqueuse d'acide chromique <ul style="list-style-type: none">• Très soluble dans l'eau. 
Propanone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	<ul style="list-style-type: none">• Température d'ébullition : 56 °C sous 1,013 hPa• Densité : $d = 0,79$• Solvant organique miscible à l'eau et à l'éther diéthylique 
Éther diéthylique $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	<ul style="list-style-type: none">• Température d'ébullition : 34 °C sous 1,013 hPa• Densité : $d = 0,71$• Solvant organique très peu miscible à l'eau 
Bornéol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	<ul style="list-style-type: none">• Masse molaire $M = 154,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$• Température de fusion : 208 °C• Solubilité : presque insoluble dans l'eau ; très soluble dans l'éthanol ; soluble dans l'éther de pétrole, dans la propanone et l'éther diéthylique
Camphre $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	<ul style="list-style-type: none">• Masse molaire $M = 152,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$• Température de fusion : 175 - 177 °C• Solubilité : peu soluble dans l'eau ; insoluble dans l'eau salée ; très soluble dans l'éthanol ; soluble dans l'éther diéthylique

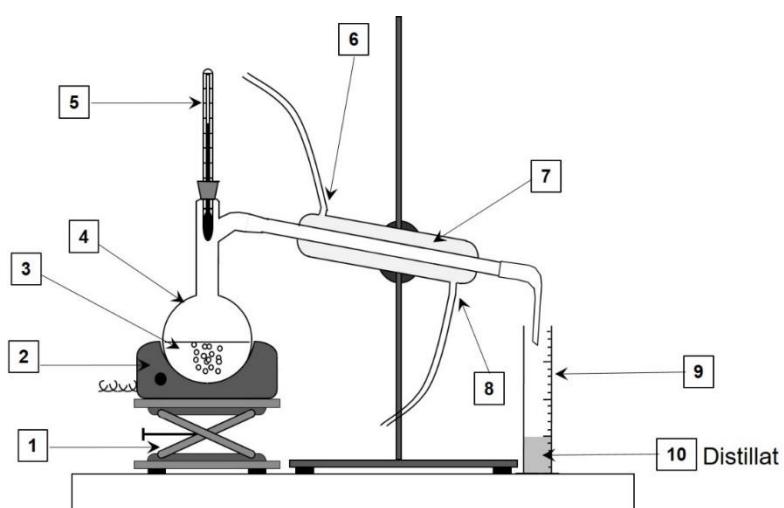
35) Indiquer toutes les précautions à prendre lors de cette synthèse.

36) Déterminer quelles sont les étapes (1,2,3 ou 4) qui correspondent à: analyse du produit synthétisé ; transformation des réactifs ; isolement du produit synthétisé.

37) Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique dans l'étape 2 du protocole.

38) Donner l'intérêt des lavages avec une solution saturée de chlorure de sodium lors de l'étape 3 du protocole.

Document 11 : schéma du montage de distillation simple



39) Indiquer pour chaque nombre de la légende (de 1 à 9) du document 11 le nom qui convient :

- | | | |
|----|----|----|
| 1- | 2- | 3- |
| 4- | 5- | 6- |
| 7- | 8- | 9- |

40) Préciser quelle(s) espèce(s) chimique(s) est(sont) présente(s) dans le distillat (10).

41) À l'aide des couples d'oxydo-réduction : $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_{(\text{aq})}/\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_{(\text{aq})}$, (camphre / bornéol), retrouver l'équation de la réaction de synthèse (demi-équations attendues). Justifier que le bornéol subit bien une oxydation.

42) Montrer que l'acide chromique et le bornéol ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

43) Montrer que la masse maximale de camphre que l'on peut former à l'issue de la synthèse vaut $m_{\text{théorique}} = 5,0 \text{ g}$.

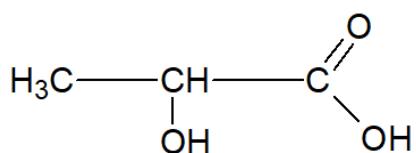
44) Une synthèse réalisée au laboratoire en suivant ce protocole a permis d'obtenir 2,2 g de solide. En supposant que le solide obtenu est du camphre pur, déterminer le rendement de cette synthèse.

Partie 4 : acide lactique (3 points)

Document 12 : l'acide lactique

Des tests d'effort sont pratiqués par des médecins afin d'évaluer la condition physique des sportifs. Celle-ci est liée à l'apparition d'acide lactique dans les muscles pouvant entraîner des crampes douloureuses après un exercice physique prolongé.

La formule semi-développée de l'acide lactique est la suivante :



45) Donner la formule topologique de cet acide.

46) Justifier la chiralité de la molécule d'acide lactique.

47) Représenter les 2 stéréoisomères de configuration de l'acide lactique correspondant à la formule topologique. Préciser le type de stéréoisomérie.

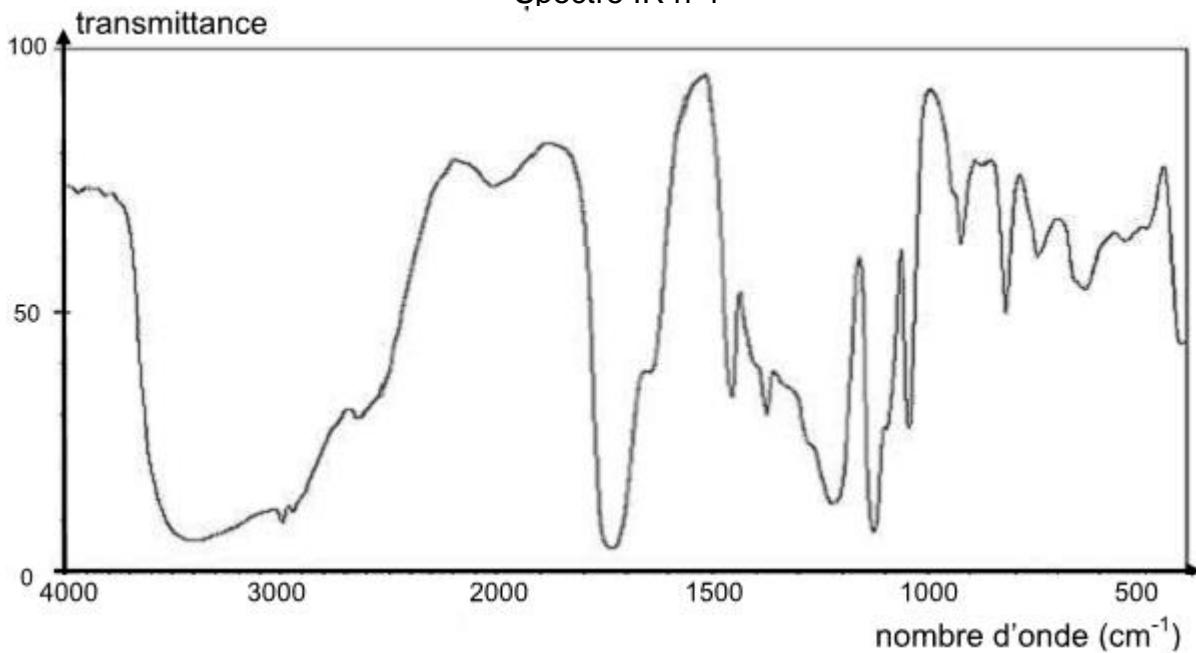
Document 13 : bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	C–C	C=O	O–H (acide carboxylique)	C–H	O–H (alcool)
Nombre d'onde (cm^{-1})	1000 - 1250	1700 - 1800	2500 - 3200	2800 - 3000	3200 - 3700

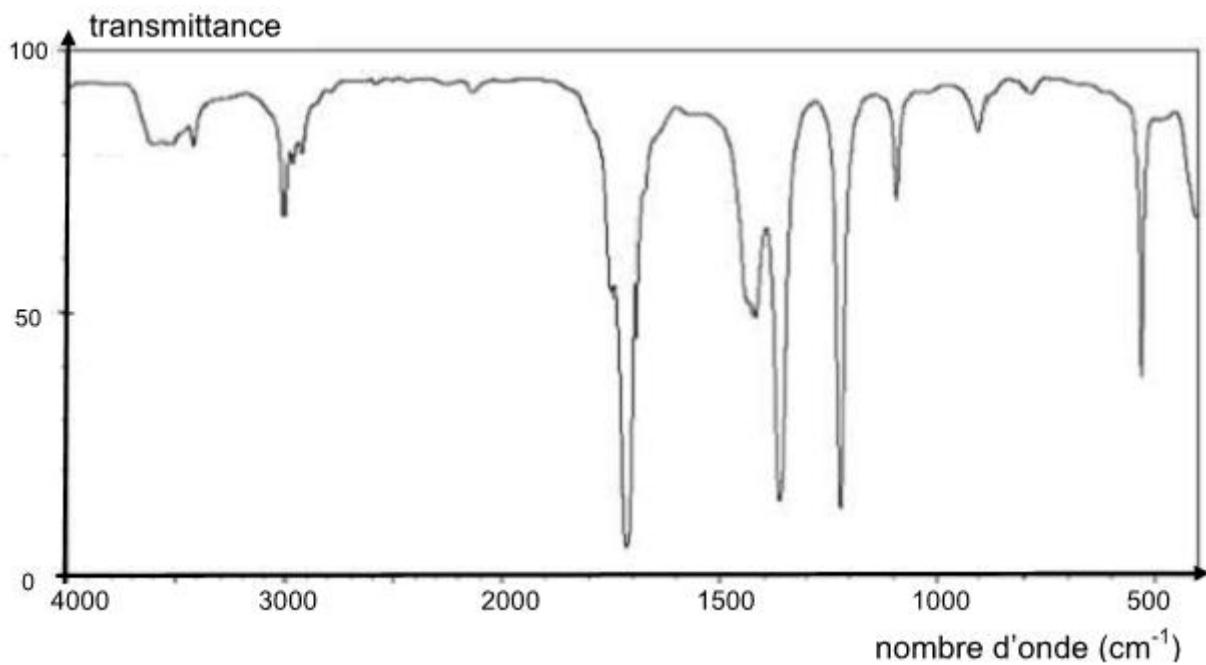
48) Analyse spectroscopique : parmi les spectres IR proposés dans le document 14 ci-après, choisir en justifiant celui correspondant à l'acide lactique.

Document 14 : Spectres IR

Spectre IR n°1



Spectre IR n°2



Fin

