

Thème : « Chimie et sport »

ÉPREUVE ÉCRITE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : Mercredi 31 janvier 2024

Durée de l'épreuve : 2h00



Total des points : /47

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).

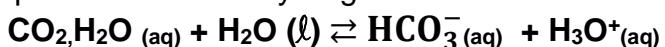
Les glucides simples de type glucose sont acheminés par le sang jusqu'aux muscles où ils sont métabolisés.

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.

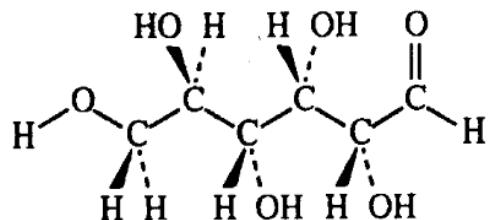


Fig.1 : le glucose

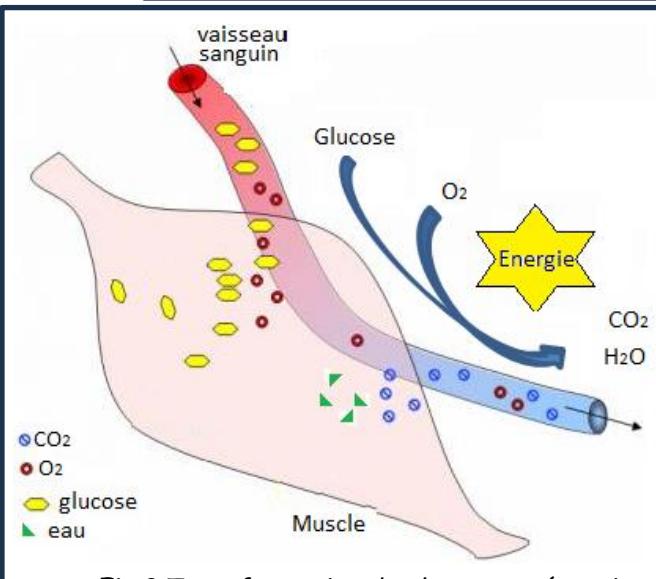


Fig.2 Transformation du glucose en énergie



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).

La formule brute du glucose est $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (0,5 quel que soit l'ordre des atomes)

Sa masse molaire $M(\text{glu}) = 6 \times 12,0 + 12 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 180,0 \text{ g.mol}^{-1}$ (0,5)

On enlèvera 0,25 à chaque fois qu'il manque une unité ou qu'elle est fausse pour tout le sujet

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.

$$n(\text{glu}) = \frac{E_{\text{tot}}}{E_r} = \frac{13300}{2900} = 4,586 \text{ mol} \quad (\textbf{1 avec unité et 4 CS}) \quad -0,25 \text{ si CS faux } \underline{\text{EL non attendue}}$$

-0,25 si arrondi faux
Et toujours -0,25 si unité fausse

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

Des liaisons hydrogène peuvent se former entre le glucose et l'eau. (**0,5 si liaisons H évoquées, 0,25 si seulement molécule polaire dans solvant polaire comme ci-dessous**)

Le glucose possède de nombreuses liaisons polarisées (C-O, O-H, C=O), sans étudier sa géométrie on peut supposer que c'est une molécule polaire , qui va donc très bien se dissoudre dans l'eau qui est un solvant polaire.

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

Une solution tampon est une solution dont le pH est stable : celui-ci varie peu suite à une dilution modérée, ou suite à un ajout de base ou d'acide en quantité modérée. (**1**)

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

C'est le dioxyde de carbone CO₂ (**0,5 nom ou formule**)

Couple acide-base : CO₂, H₂O / HCO₃⁻ (**0,5**) ou (H₂CO₃/HCO₃⁻ accepté)

7) Le pK_A de 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.

$$K_A = 10^{-pK_A} \quad (\textbf{0,5}) \quad \text{et} \quad K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} \quad (\textbf{0,5})$$

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].

$$K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] \cdot K_A}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\textbf{0,25})$$

$$\text{D'où : } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_A) - \log[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] + \log[\text{HCO}_3^-] \quad (\textbf{0,25})$$

Comme $pK_A = -\log(K_A)$ (0,25), on obtient la relation attendue : $pH = pK_A + \log([A^-]/[AH])$ (0,25)

avec $[A^-]=[HCO_3^-]$ (0,25) et $[AH]=[CO_2, H_2O]$ (0,25)

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 ?

D'après l'expression $pH = pK_A + \log([A^-]/[AH])$, une augmentation de la concentration en AH entraîne une diminution de $\log([A^-]/[AH])$, donc une diminution du pH.

Or la concentration en AH correspond à la concentration en CO_2 , donc une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone entraîne bien une diminution du pH sanguin, c'est-à-dire une acidification du sang (plus le pH diminue, plus le milieu est acide) (1)

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

Le retour à un pH sanguin normal peut se faire par la respiration (0,5) : en expirant le dioxyde de carbone accumulé, la concentration en CO_2 va diminuer (0,5), conduisant à un retour à un pH normal (entre 7,2 et 7,4)

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

Le fait de boire beaucoup d'eau peut aider à un retour vers un pH sanguin normal par dilution (0,5) du milieu devenu trop acide.

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 approcher 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.

* La teneur en sodium d'une telle boisson doit être comprise entre 0,460 et 1,150 g/L.

Or l'étiquette de la boisson proposée indique une teneur en sodium de 0,07 g pour 100 mL, soit une concentration massique $t = m/V = 0,07 / 0,100 = 0,7 \text{ g/L}$ (1). Ce qui est bien compris entre 0,460 et 1,150 g/L, donc conforme en sodium. (0,5)

On ne pénalise pas les CS pour cette question 12

* Du point de vue de l'apport glucidique,

La teneur en glucides de cette boisson est de 6,7 pour 100 mL, soit une concentration massique $t' = m/V = 6,7 / 0,100 = 67 \text{ g/L}$. On n'a pas la masse molaire des glucides !

Faisons le calcul pour le glucose (62 g/L) $C' = t'/M(\text{glu}) = 62 / 180,0 = 0,344 = 0,34 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,5)

L'apport énergétique du glucose est 2900 kJ/mol d'où un apport énergétique pour 1 L de cette boisson $0,34 \times 2900 = 986 = 9,9 \cdot 10^2 \text{ kJ}$ (0,5) qui ne doit pas varier bcp en considérant tous les glucides soit 6,7g au lieu de 6,2 g

Ce résultat est donc conforme aux recommandations (entre 330 et 1470 kJ/L) (0,5)

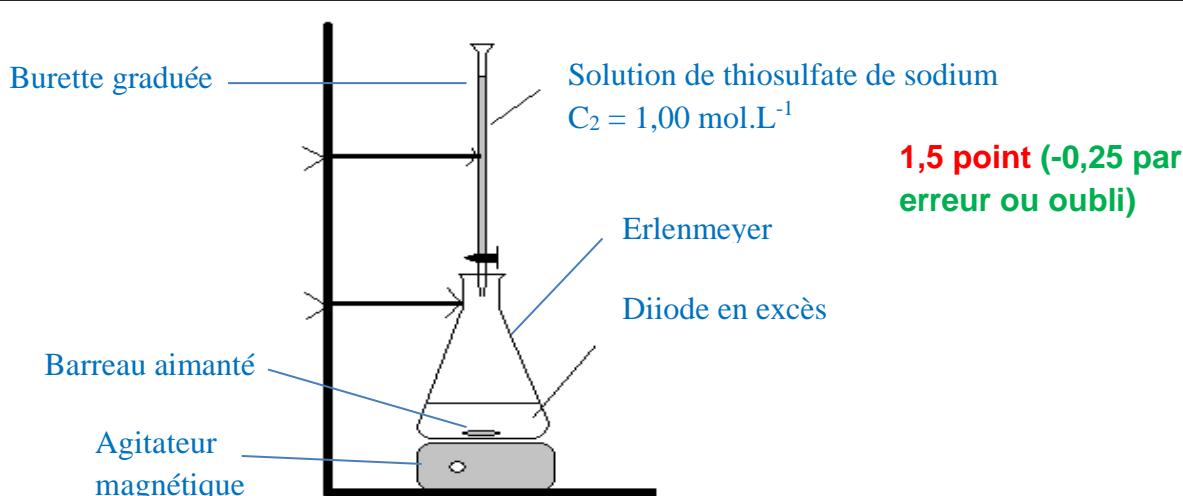
Document 4 : dosage iodométrique du glucose

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.



1,5 point (-0,25 par erreur ou oubli)

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

V : pipette jaugée (0,25) de 10,0 mL (0,25) (précis)

V_B : éprouvette graduée (0,25) de 10 mL (0,25) (environ)

V_1 : pipette jaugée (0,25) de 20,0 mL (0,25) (précis aussi)

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

La solution de diiode passera de brun à jaune pâle puis à incolore. (0,5)

En pratique, on utilise un indicateur coloré (le thiodène ou l'empois d'amidon) qui est bleu-violet en présence de diiode et devient incolore à l'équivalence. (le passage du bleu à l'incolore est plus facile à repérer que le passage de jaune clair à incolore) (0,5)

16) On donne les couples redox $I_2(aq) / I^-(aq)$ et $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$. 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.

A l'équivalence, $n(I_2)_{\text{excès}} = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})_{\text{eq}} \quad (0,25)$

Soit : $n(I_2)_{\text{excès}} = \frac{C_2 \times V_E}{2} = \frac{1,00 \times 13,1 \cdot 10^{-3}}{2} = 6,55 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (0,75) \quad (-0,25 \text{ si pas d'EL, -0,25 si calcul non posé, -0,25 si erreur CS ou arrondi})$

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 :

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

Réaction mole à mole donc $n(\text{glu}) = n(I_2)_{\text{réagi}} \quad (0,25)$

Or $n(I_2)_{\text{introduit}} = n(I_2)_{\text{réagi}} + n(I_2)_{\text{excès}} \quad (0,25)$

$$n(I_2)_{\text{excès}} \text{ a été titré par } S_2O_3^{2-} : \text{ question précédente} = \frac{C_2 V_E}{2} \quad (0,25)$$

On a introduit un volume V_1 de I_2 de concentration C_1 donc $n(I_2)_{\text{introduit}} = C_1 V_1 \quad (0,25)$

$$\text{Il vient : } C_1 V_1 = n(I_2)_{\text{réagi}} + \frac{C_2 V_E}{2} = n(\text{glu}) + \frac{C_2 V_E}{2} \text{ soit } n(\text{glu}) = n = C_1 V_1 - \frac{C_2 V_E}{2}$$

Attention : la réponse est donnée, le raisonnement doit donc être clair et montrer que le candidat a compris qu'une partie de I_2 réagissait avec le glucose, le reste (en excès) étant titré

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

$$n = C_1 V_1 - \frac{C_2 V_E}{2} \quad (\text{relation donnée à la question précédente, donc pas bonifiée})$$

$$n = 5,00 \cdot 10^{-1} \times 20,0 \cdot 10^{-3} - \frac{1,00 \times 13,1 \cdot 10^{-3}}{2} \quad (0,25 \text{ calcul posé}) = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (0,25 \text{ réponse}) \quad -0,25 \\ \text{si erreur de CS}$$

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

Concentration molaire en glucose de cette boisson :

$$C = n/V = (3,45 \cdot 10^{-3})/(10,0 \cdot 10^{-3}) = 0,345 \text{ mol.L}^{-1}$$

Sachant que la masse molaire du glucose est $M(\text{glu}) = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ (question 1), on en déduit la concentration massique en glucose : $t(\text{glu}) = C \times M(\text{glu}) = 0,345 \times 180,0 = 62,1 \text{ g/L}$ (1)

Ou directement $t = m/V = nxM/V$ sans passer par la concentration molaire

Si un élève s'était trompé à la masse molaire du glucose, mais que cette question est bien menée, on compte bon, on ne pénalise pas en cascade

Ce résultat est conforme à l'étiquette qui indique une teneur en glucose de 6,2 g pour 100 mL soit 62 g/L (0,5)

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

L'apport énergétique du glucose est 2900kJ.mol⁻¹ (doc 3)

$$C = 0,345 \text{ mol.L}^{-1} \text{ pour } 100 \text{ mL, } n = C \times V = 0,345 \times 0,100 = 0,0345 \text{ mol}$$

$$\text{Apport énergétique : } 0,0345 \times 2900 = 100 \text{ kJ} \quad (0,25)$$

$$100 \text{ kJ} = 100/4,184 \text{ kcal} = 23,9 \text{ kcal pour } 100 \text{ mL de boisson} \quad (0,5)$$

C'est marqué 26 kcal car l'apport calorique n'est pas dû qu'au glucose, il est dû aussi aux autres glucides (0,25)

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 ?

Le coureur de marathon cité en exemple a dépensé 13300 kJ, s'il boit 5 Litres de cette boisson, il va récupérer $5 \times 1000 = 5000 \text{ kJ}$, soit moins de la moitié de ce qu'il a dépensé. Il ne récupérera pas l'intégralité du glucose consommé pendant l'effort. (1)

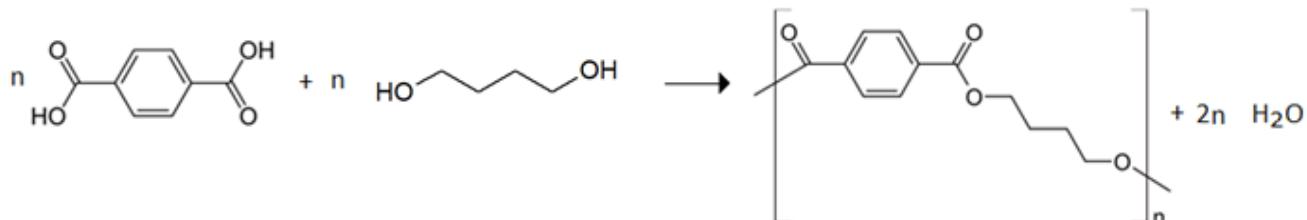
(il faudra qu'il mange pour compenser cette perte de glucide)

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'imposer 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](#).



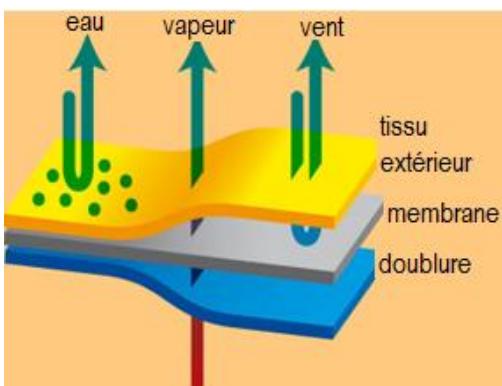
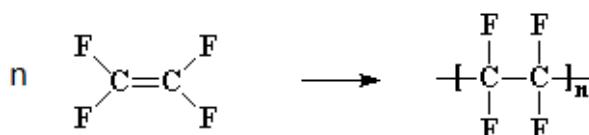
Cette fibre synthétique hydrophobe remplace avantageusement le coton. Les maillots de bain en fibre polyester PBT sont en effet plus légers à porter en bassin et sèchent rapidement.



Plus récemment, entre 2008 et 2009, de nouvelles combinaisons ont fait leur apparition : les combinaisons tout **polyuréthane**. Grâce à leur grande hydrophobicité, 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 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 cm^2 . 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 imperméable et respirante.

23) Définir ce qu'est un polymère.

Un polymère est un ensemble de macromolécules qui résultent de la répétition d'un grand nombre de motifs . (0,5)

Le polymère est obtenu par une réaction de polymérisation de petites molécules appelées **monomères**. Non exigé mais 0,25 s'ils disent ça.

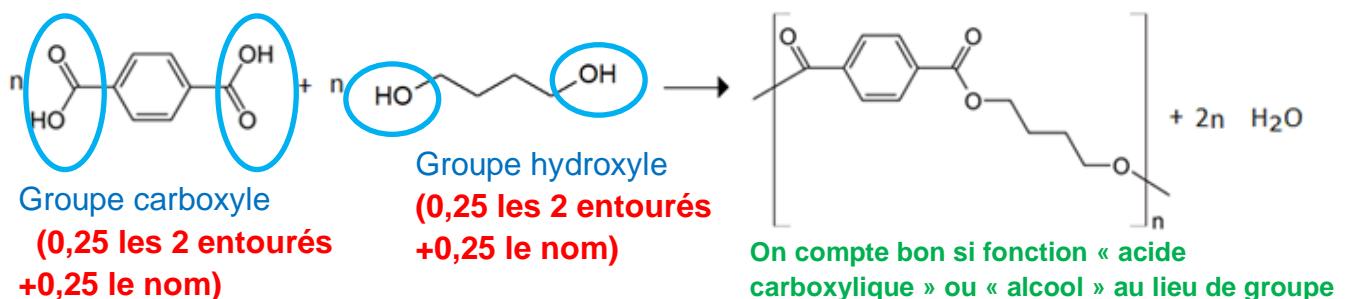
24) En observant l'équation bilan de la réaction de polymérisation du polybutylène téréphthalate PBT du document 5, indiquer s'il s'agit d'une polyaddition ou d'une polycondensation, en justifiant.

C'est une polycondensation (0,5) car il y a réaction entre deux molécules différentes (0,25) et avec élimination d'une petite molécule (ici l'eau). (0,25)

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

n correspond au nombre de motifs (0,5) dans une chaîne polymère

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.

Il comporte plusieurs fonctions ester R-CO-O (0,5)

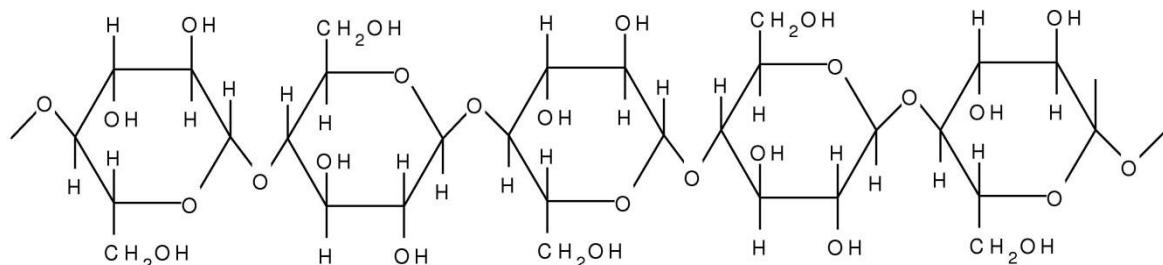
28) Indiquer pourquoi le polybutylène téréphthalate PBT a remplacé avantageusement le coton.

Le PBT a remplacé avantageusement le coton car il s'agit d'une fibre hydrophobe : elle absorbe très peu d'eau (0,5).

Les maillots en PBT sont, de ce fait, plus légers à porter (0,25) en bassin et sèchent rapidement (0,25).

Document 6 : propriétés et structures de différents textiles

Fibre de cellulose (issue du coton)



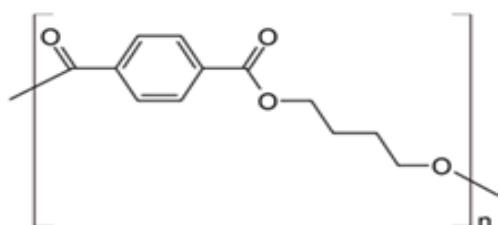
Masse molaire moyenne : 400 à 500 kg.mol⁻¹

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



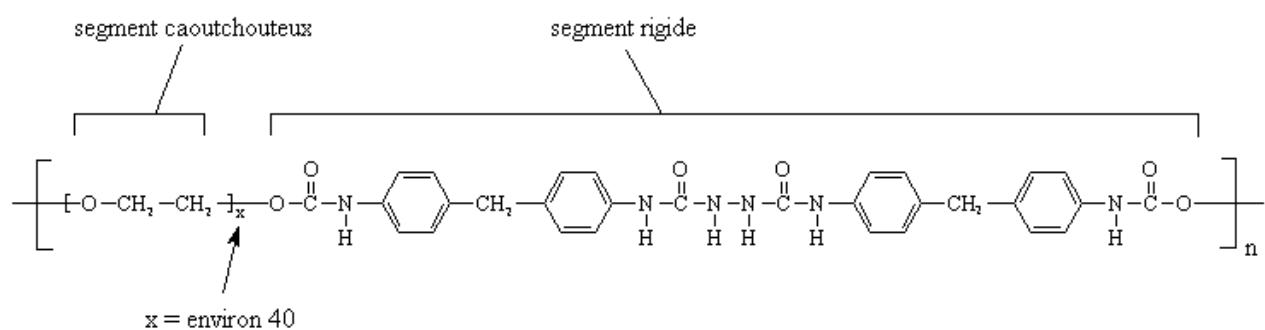
Masse molaire moyenne : variable

Masse volumique : 1,38 g.cm⁻³

Pouvoir absorbant : 0,5%

Allongement à la rupture : 15 à 30%

Fibre Polyuréthane (spandex ou Lycra®)



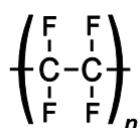
Masse molaire moyenne : non renseigné

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.

Les fibres de cellulose peuvent absorber 8,5% de leur masse en eau (0,25). Cela est dû aux nombreuses possibilités de liaisons hydrogène (0,25) entre l'eau et les groupes hydroxyle de la cellulose

La fibre de PBT est au contraire hydrophobe (pouvoir absorbant 0,5%) (0,25) :
Il y a beaucoup moins de possibilités de liaisons hydrogène et beaucoup de carbones (0,25)

(cycles aromatiques sont fortement hydrophobes) non attendu

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.

On peut voir que le polyuréthane peut subir un allongement à la rupture de 600% (0,5), contre 15 à 30% pour le polyester, le polyuréthane est donc bcp + élastique .

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

C'est le polytétrafluoroéthylène PTFE (0,5)

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

Il est obtenu par polyaddition (0,5): les monomères s'additionnent les uns sur les autres avec ouverture d'une liaison double. (0,5)

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

La masse molaire du motif est : $M_{motif} = 2 \times M(C) + 4 \times M(F) = 2 \times 12,0 + 4 \times 19,0 = 100,0 \text{ g.mol}^{-1}$ (1)

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.

$$DP = \frac{M_{poly}}{M_{motif}}$$

D'où : $M_{poly} = DP \times M_{motif} = 300 \times 100 = 30000 \text{ g.mol}^{-1} = 30 \text{ kg.mol}^{-1}$ (1)

Partie 3 : synthèse du camphre (10 points)

Document 7 : le baume du tigre®

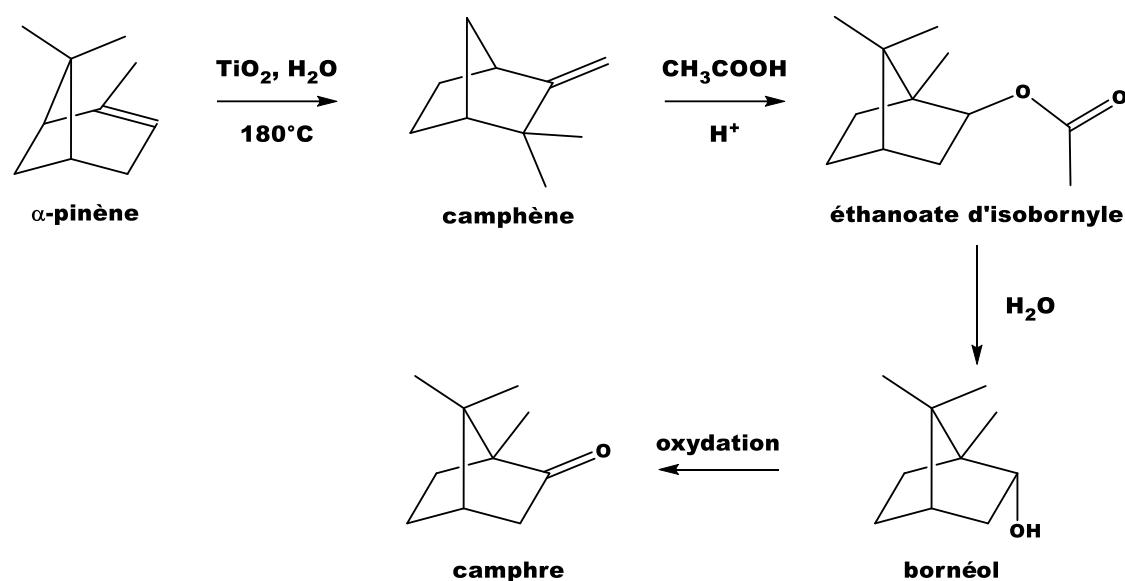
C'est un onguent issu de la pharmacopée chinoise dont la commercialisation remonte à la fin du XIXème siècle. En particulier, le baume du tigre rouge® est très utilisé pour soulager les douleurs musculo-squelettiques ; il est donc particulièrement apprécié des sportifs.

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

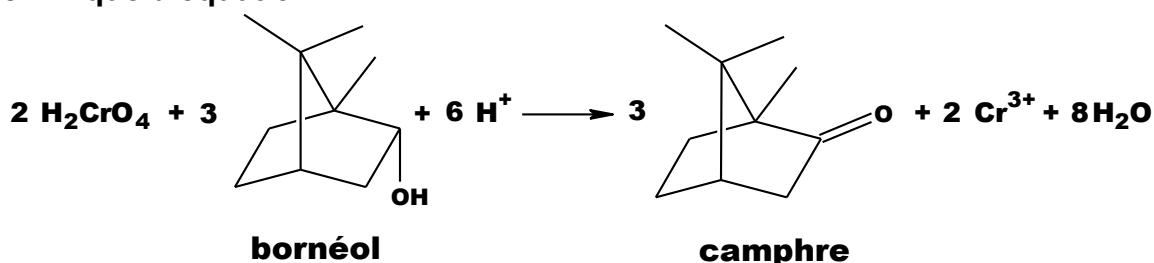


Document 8 : synthèse du camphre

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.

- porter des lunettes, gants, blouse (0,25) car les espèces chimiques sont corrosives
- s'éloigner des sources de chaleur (0,25) car elles sont inflammables
- manipuler sous la hotte (0,25) car elles sont nocives , irritantes
aucune justification attendue car c'est évident, s'ils ont donné la précaution

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.

- analyse du produit synthétisé : étape 4 (0,25)
- transformation des réactifs : étape 1 (0,25)
- isolement du produit synthétisé : étape 2 et 3 (0,25)

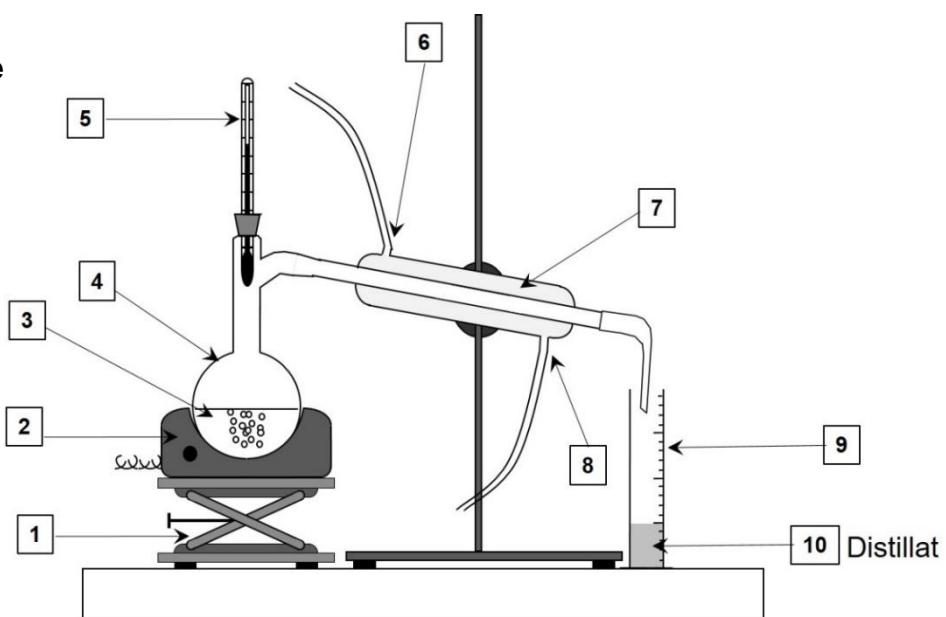
37) Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique dans l'étape 2 du protocole.

- L'éther diéthylique est un solvant organique peu soluble avec l'eau (0,25) (il se crée 2 phases). Le camphre est plus soluble dans l'éther diéthylique que dans l'eau (0,25) (va donc se solubiliser dans l'éther diéthylique).

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

Le camphre synthétisé est insoluble dans l'eau salée (contre peu soluble dans l'eau), ces lavages servent donc récupérer le maximum de camphre dans la phase organique. (0,5)

Document 11 : schéma du montage de distillation simple



39) Indiquer pour chaque nombre de la légende (de 1 à 9).

- | | | |
|----------------------|-------------------|------------------------|
| 1- support élévateur | 2- chauffe ballon | 3- mélange réactionnel |
| 4- ballon | 5- thermomètre | 6- sortie d'eau |
| 7- réfrigérant droit | 8- entrée d'eau | 9- éprouvette graduée |
- (0,25 par réponse = 2,25)

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

Le distillat contient de l'éther diethylique. **(0,25)**

41) À l'aide des couples d'oxydo-réduction : H₂CrO₄ / Cr³⁺ et C₁₀H₁₆O_(aq)/C₁₀H₁₈O_(aq), (camphre / bornéol), retrouver l'équation de la réaction de synthèse (demi-équations attendues). Justifier que le bornéol subit bien une oxydation.



Le bornéol est un réducteur, donc il subit une oxydation (ou il perd des électrons) **(0,25)**

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

$$n(\text{bornéol}) = \frac{m(\text{bornéol})}{M(\text{bornéol})} = \frac{5,1}{154,2} = 0,033 \text{ mol.}$$

$$n(\text{acide chromique}) = \text{C V} = 2,0 \times 0,011 = 0,022 \text{ mol.}$$

Le mélange est stœchiométrique si $\frac{n(\text{bornéol})}{3} = \frac{n(\text{acide chromique})}{2}$ **(0,5)**

$\frac{0,033}{3} = \frac{0,022}{2}$ donc les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques. **(1)** Seulement 0,5 à la question si juste le calcul des quantités initiales, sans notion de stoichiométrie

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

D'après l'équation, il se forme autant de camphre qu'il est consommé de bornéol soit 0,033 mol. **(0,5)**

Donc il se forme au mieux :

$$\begin{aligned} m(\text{camphre}) &= n \times M(\text{camphre}) \\ &= 0,033 \times 152,2 = 5,0 \text{ g.} \quad \text{(0,5)} \end{aligned}$$

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.

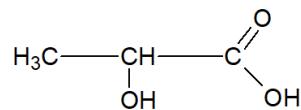
$$\eta = \text{masse réelle} / \text{masse théorique} = 2,2 / 5,0 = 0,44 \text{ soit } 44\%. \quad \text{(1) valeur en pourcents attendue sinon -0,25}$$

Partie 4 : acide lactique (3 points)

Document 12 : l'acide lactique

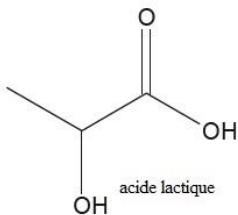
Des tests d'effort sont pratiqués par des médecins afin d'évaluer la condition physique des sportifs. Celle-ci est liée à l'apparition d'acide lactique dans les muscles pouvant entraîner des crampes douloureuses après un exercice physique prolongé.

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

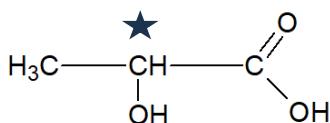


45) Écrire la formule topologique de cet acide.

(0,5) pour la formule topologique



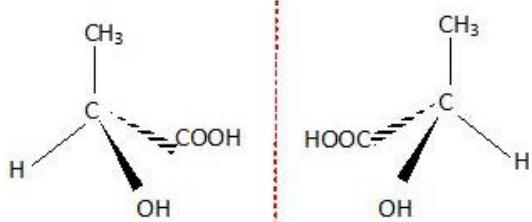
46) Justifier la chiralité de la molécule d'acide lactique.



La molécule est chirale car elle comporte un seul carbone asymétrique (0,25) (carbone lié à 4 substituants différents, justification non attendue car non demandée).

(0,25 pour l'identification du C asymétrique)

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



Ce sont des énantiomères (0,5) car les 2 molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan mais ne sont pas superposables.

(0,5 schéma)

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.

Dans le spectre 2, l'absence d'une large bande vers $\sigma \approx 3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ est incompatible avec la présence d'une liaison OH lié. (0,75).

Le spectre 1 correspond à celui de l'acide lactique. (0,25)

ou

Dans le spectre 1 :

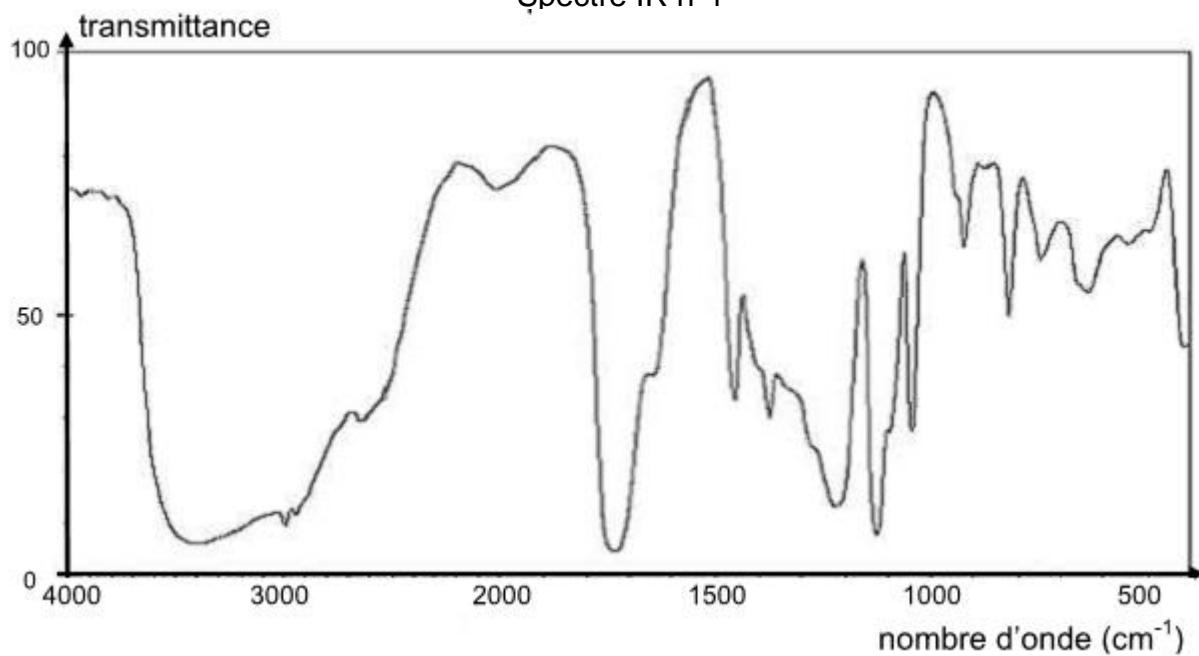
ou À $\sigma \approx 2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$: bande correspondant à la liaison OH d'un acide carboxylique lié par liaisons hydrogène.

À $\sigma \approx 3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$: bande correspondant à la liaison OH d'un alcool lié par liaison hydrogène.

À $\sigma \approx 1710 \text{ cm}^{-1}$: bande correspondant à la liaison C=O.

Document 14 : Spectres IR

Spectre IR n°1



Spectre IR n°2

