

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE 41^{ème} EDITION

Thème : « Chimie et sport »

ÉPREUVE ÉCRITE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : Mercredi 22 janvier 2025

Durée de l'épreuve : 2h00

Correction

Total des points : 72,5

Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte **21** pages. **Ne pas le dégrader.**
- 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 **toujours 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.

Note à l'attention des correcteurs :

- Des points sont enlevés si les expressions littérales ne sont pas écrites
- Des points sont enlevés pour les chiffres significatifs (CS) non respectés

Partie 1 : Désinfection par l'acide hypochloreux

Document 1 : L'acide hypochloreux

L'acide hypochloreux $\text{HC}\ell\text{O}$ est un acide faible instable qui n'existe qu'en solution. Il est formé par dissolution du dichlore dans l'eau.

Utilisations :

Il peut être utilisé comme oxydant, désodorisant, désinfectant (dans les piscines par exemple) ou agent de blanchiment.

Dans l'industrie cosmétique, l'acide hypochloreux est utilisé à faible concentration comme agent nettoyant de la peau ou dans les produits pour bébés. Il permet en effet de maintenir une bonne hydratation de la peau pour les cas sensibles.

Dans l'industrie alimentaire ou le traitement de l'eau, $\text{HC}\ell\text{O}$ (ou son sel : hypochlorite de sodium), est utilisé à faibles concentrations pour la désinfection des surfaces de préparation des aliments.

Propriétés chimiques	
Masse molaire	52,5 g/mol
pKa	7,5 à 25°C
Propriétés physiques	
Solubilité	soluble dans l'eau, Et_2O , CH_2Cl_2

Données :

$$Z(\text{O}) = 8 ; Z(\text{Cl}) = 17$$

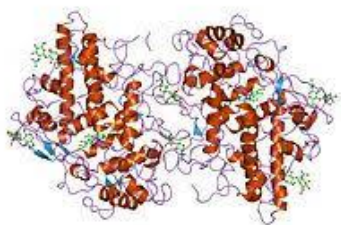
$$\text{Electronégativité} : \chi(\text{Cl}) = 3,1 ;$$

$$\chi(\text{O}) = 3,4 ; \chi(\text{H}) = 2,2$$

$$\text{Concentration de référence } c^\circ = 1,0 \text{ mol/L}$$

Site internet wikipedia

Document 2 : La myéloperoxydase : un fin stratège face à l'infection par un pathogène



Lors d'une infection par un agent pathogène, une réponse immunitaire innée se met en place ; elle fait intervenir les cellules capables de phagocytose telles que les neutrophiles. Plusieurs enzymes interviennent dans la destruction du pathogène. Par exemple, l'enzyme myéloperoxydase (MPO) convertit l'eau oxygénée H_2O_2 présent dans le corps en acide hypochloreux $\text{HC}\ell\text{O}$.

O_2 , H_2O_2 et $\text{HC}\ell\text{O}$ constituent les espèces réactives de l'oxygène (ROS). Celles-ci sont responsables du stress oxydant et permettent la destruction du pathogène.

Site internet edpssciences.org

Document 3 : Extrait de la notice d'un spray désinfectant de la peau - Bactéricide, fongicide et virucide.

Forme : solution cutanée

Composition : acide hypochloreux : 0,55 g /L

1. Écrire la configuration électronique des atomes de chlore et d'oxygène :

Chlore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(0,5 pt) si tout juste, 0 sinon

Oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$

(0,5 pt) si tout juste, 0 sinon

2. Combien d'électrons de valence (=externes) possède l'oxygène ?

L'oxygène possède 6 électrons externes

(0,5 pt)

3. Écrire la formule de l'ion formé par un atome d'oxygène. Justifier.

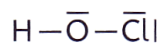
Il peut former l'ion O^{2-} afin de respecter la règle de l'octet (1 pt) -0,5 sans justification

4. Nommer la famille de l'élément chlore.

Le chlore appartient à la famille des halogènes

(0,5 pt)

5. Écrire la représentation de Lewis de l'acide hypochloreux :



(1 pt) 0 si une erreur pour DNL

6. Justifier la géométrie coudée de cette molécule :

Les deux doublets non liants sur l'oxygène repoussent les doublets liants des liaisons O-H et O - Cl afin de limiter les répulsions Ou de la forme AX_2E_2 (1 pt) (0,5 pour réponse : la molécule ressemble à l'eau qui est coudée)

7. Écrire la représentation de Lewis de l'ion hypochlorite, base conjuguée de l'acide hypochloreux :



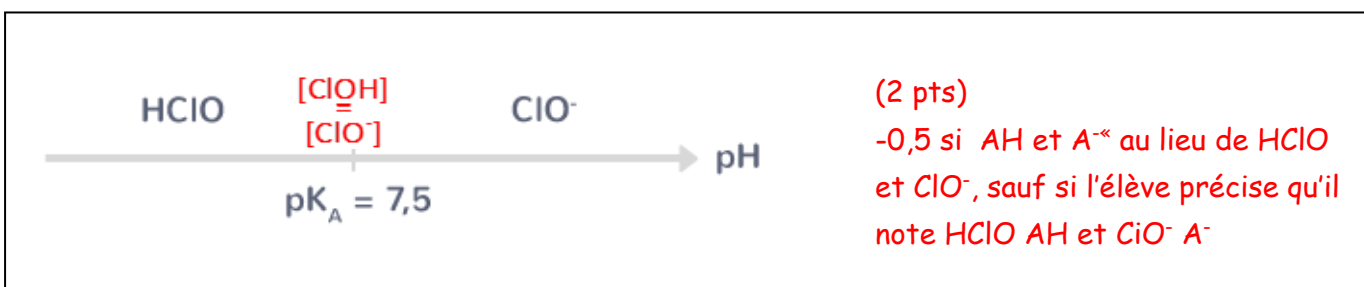
(1 pt) -0,5 si pas de charge formelle, 0 si pas de charge formelle et une erreur pour DNL

8. Justifier la charge formelle de cet ion.

C'est l'élément oxygène qui porte une charge formelle négative car il possède 7 électrons externes au lieu de 6 quand il est neutre

(1 pt) - 0,5 si non justifiée

9. Donner le diagramme de prédominance du couple acide hypochloreux/ ion hypochlorite :

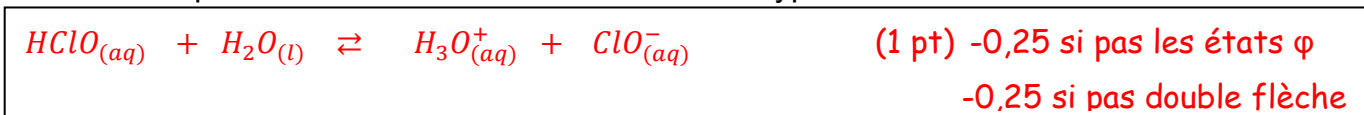


10. Déterminer la concentration en quantité de matière C en acide hypochloreux du spray désinfectant (document 3) :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,55}{52,5} = 0,010476 \approx 0,010 \text{ mol / L}$$

(1 pt) - 0,25 si pas d'expr. lit.
-0,25 si CS faux

11. Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide hypochloreux et l'eau :



12. Définir le terme « acide faible dans l'eau » :

Un acide est faible dans l'eau s'il est très peu dissocié en sa base conjuguée au cours de sa transformation avec l'eau.

(1 pt)

13. Le pH du spray désinfectant est un peu inférieur à 5. Quelle espèce chimique du couple acide hypochloreux – ion hypochlorite prédomine dans la solution désinfectante ? Justifier.

C'est HClO qui prédomine car pH < pKa (1 pt) -0,5 si pas justifié

14. Calculer la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]$ du spray désinfectant, en approximant que $[HClO] = C$, puis calculer la valeur exacte du pH.

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \times [ClO^-]_{\text{éq}}}{[HClO]_{\text{éq}}} \quad (0,5\text{pt})$$

D'après l'équation $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [ClO^-]_{\text{éq}} = h \quad (0,5\text{pt})$

$$K_A = \frac{h^2}{C}$$

Soit $[H_3O^+]_{\text{éq}} = h = \sqrt{K_A \times C} \quad (0,5\text{pt})$

$$= \sqrt{10^{-7,5} \times 0,010} = 1,78 \times 10^{-5} \approx 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (0,5\text{pt})$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right) (0,5 \text{ pt}) = -\log\left(\frac{1,8 \times 10^{-5}}{1}\right) = 4,74 = 4,7 \quad (0,5 \text{ pt}) \quad -0,25 \text{ si erreur CS}$$

15. Déterminer le rapport des concentrations $[HA(aq)] / [A^-(aq)]$ dans lequel HA représente l'acide hypochloreux et A^- l'ion hypochlorite. . Vérifier la cohérence avec la réponse de la question 13.

$$\frac{[HA(aq)]_{\text{éq}}}{[A^-(aq)]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_A} = \frac{1,78 \times 10^{-5}}{10^{-7,5}} = 569 \quad (1 \text{ pt})$$

On a bien HClO qui prédomine, sa concentration est 569 fois celle de ClO^- (0,5pt)

16. Que vaudrait ce rapport si le pH de la solution valait 7,5 ? Comparer alors les concentrations des formes acide et basique de l'acide hypochloreux.

$$\frac{[HA(aq)]_{\text{éq}}}{[A^-(aq)]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_A} = \frac{10^{-7,5}}{10^{-7,5}} = 1 \quad (\text{ou rapport} = 1 \text{ car } \text{pH} = \text{pKa}) \quad (1 \text{ pt})$$

Alors on a $[HClO] = [ClO^-]$ (0,5 pt)

17. Calculer le taux d'avancement de l'acide hypochloreux dans le spray désinfectant. Conclure.

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C} = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{0,010} = 0,0018 \quad \text{soit } 0,18 \% \quad (0,75 \text{ pt}) \quad -0,5 \text{ si pas expr lit}$$

L'acide est très peu dissocié effectivement (0,25 pt)

18. Comme le décrit le document 2, la myéloperoxydase peut participer à la création d'acide hypochloreux dans le corps. De quel type de catalyse est-elle responsable ?

Il s'agit d'une catalyse enzymatique (0,5 pt)

19. Définir le terme « catalyseur » .

Un catalyseur est une espèce qui, par sa présence dans un mélange réactionnel, accélère la transformation chimique sans y participer. (1 pt)

Partie 2 : Purification d'une eau de piscine

Document 4 : Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J / mol / K}$.
- Couples oxydant /réducteur et potentiels standards d'oxydoréduction (E° en Volt) à 25°C :

$$E^\circ[\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{aq})}] = 1,00 (\text{à pH} = 10) ; E^\circ[\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = 0,89 ;$$

$$E^\circ[\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}] = 1,39 ; E^\circ[\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}] = 0,54 ; E^\circ[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}] = 0,08 ;$$

$$E^\circ[\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}] = 0,84$$

- Solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$)

Document 5 : L'eau de Javel

- L'eau de Javel est le désinfectant le plus communément utilisé pour éliminer des germes pathogènes. L'ion hypochlorite qu'elle contient permet d'assurer la sécurité sanitaire de l'eau de piscine par exemple.

L'eau de Javel a été découverte par le chimiste français Berthollet à la fin du XVIIIème siècle et était appelée à cette époque « lessive de Berthollet ».

- L'eau de Javel est préparée industriellement par dissolution du dichlore dans une solution de soude (hydroxyde de sodium). Dans cette réaction, le dichlore se transforme à la fois en ions chlorure et en ions hypochlorite.

Le dichlore est obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Document 6 : Dosage d'une eau de Javel

Afin de doser les ions hypochlorite d'une eau de Javel, il faut les faire réagir avec un excès d'ions iodure (réaction (1)) en milieu acide. Cette réaction produit du diiode et des ions chlorure. Dans une deuxième étape, notée (2), le diiode produit est dosé par une solution contenant des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$, ce qui permet de remonter à la quantité d'ion hypochlorite. Le diiode est la seule espèce colorée, elle est jaune clair à brune en solution aqueuse.

Le degré chlorométrique français ($^\circ\text{chl}$) correspond au volume de dichlore gazeux en L, mesuré à 0°C et sous $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$, nécessaire à la préparation d'un litre d'eau de Javel

20. Écrire la demi-équation électronique de la transformation du dichlore en ions chlorure (doc 5).



(0,5 pt) états φ non demandés dans les $\frac{1}{2}$ équations

21. Écrire la demi-équation électronique de la transformation du dichlore en ions hypochlorite en milieu acide puis en milieu basique (doc 5).



22. La réaction évoquée à la question 21 est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier.

Au cours de la transformation, le dichlore perd 2 électrons, il s'agit d'une oxydation.

(1 pt) -0,5 si non justifié

23. Écrire le bilan global de la transformation du dichlore en milieu basique (doc5).



(1 pt) états ϕ exigés

-0,5 si nbre stoechio doublés

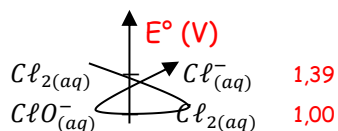
-0,25 si états physiques non indiqués

24. Au cours de cette préparation de l'eau de Javel le dichlore subit une dismutation. Expliquer.

Le dichlore subit à la fois une oxydation et une réduction (0,5 pt) : cette transformation s'appelle une dismutation.

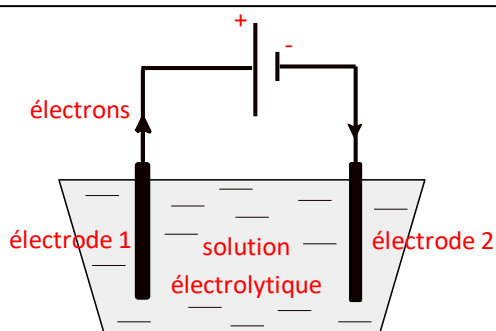
25. À l'aide des valeurs de potentiel standard E° donnés à pH=10, montrer que cette transformation est spontanée à pH=10.

Règle du gamma satisfaite



(1 pt)

26. Schématiser le montage de l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium. Indiquer le sens de circulation des électrons (on nommera les électrodes : électrode 1 et électrode 2) .



(1 pt) -0,5 si des e^- nagent

0 si aucun générateur

27. Identifier parmi les électrodes 1 et 2 du schéma précédent celle où l'ion chlorure est transformé en dichlore. Est-elle la cathode ou l'anode ? Justifier

Au cours de la transformation, l'ion chlorure perd 2 électrons, il s'agit d'une oxydation (0,5 pt) . Elle se produit à l'électrode appelée l'anode (0,5 pt) , électrode 1 sur le schéma précédent (0,5 pt)

28. L'électrolyse est-elle un processus chimique spontané ou forcé ?

L'électrolyse est un processus chimique forcé.

(0,5 pt)

La préparation d'une solution commerciale d'eau de Javel nécessite d'obtenir 0,525 mol de dichlore par électrolyse en 90 minutes. *Donnée : constante de Faraday = $9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$*

29. Calculer l'intensité du courant I nécessaire.

On raisonne sur la $\frac{1}{2}$ éq° : $2 \text{Cl}^- + 2 \text{e}^- = \text{Cl}_2$ (0,5 pt)

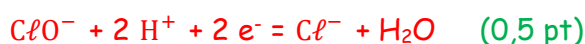
D'après la demi-équation précédente, il y a deux moles d'électrons échangés pour une mole de molécules de dichlore, soit $n(\text{e}^-) = 2.n(\text{Cl}_2)$. (0,5 pt)

$$n(\text{e}^-) = 2 \times 0,525 = 1,05 \text{ mol}$$

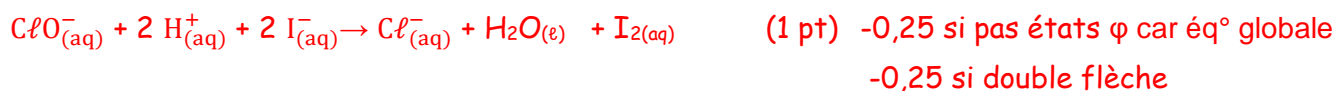
Or $Q = n(\text{e}^-) \cdot F = I \cdot \Delta t$ donc $I = \frac{n(\text{e}^-) \times F}{\Delta t} = \frac{1,05 \times 9,65 \times 10^4}{90 \times 60}$ (0,75 pt)

$$I = 18,8 = 19 \text{ A} \quad (0,25 \text{ pt})$$

30. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu au cours de la première étape du dosage, notée (1) (doc 6) :

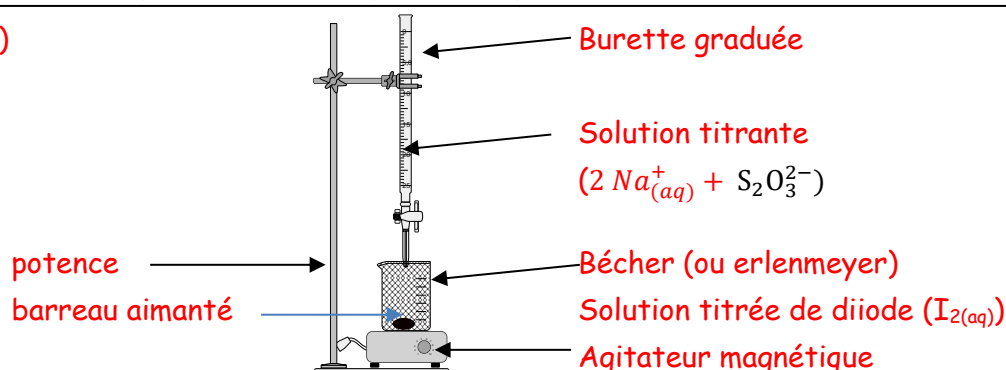


31. En déduire l'équation de la réaction (1).



32. Faire un schéma légendé du montage du titrage. Préciser les réactifs titrant et titré.

(2 pts)



33. Définir l'équivalence d'un titrage.

L'équivalence est le point du titrage où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan. (Ou A l'équivalence il y a changement de réactif limitant.) (1 pt)

34. Comment peut-on repérer l'équivalence de ce titrage ? Justifier.

Le diiode est la seule espèce colorée et il disparaît car consommé par la transformation chimique.
L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur. (1 pt) -0,5 si pas justifié

35. Quelle espèce peut-on ajouter au réactif titré pour améliorer le repérage de l'équivalence ?

L'empois d'amidon ou le thiodène

(0,5 pt)

36. Écrire les $\frac{1}{2}$ équations redox puis l'équation de la réaction de titrage (2) (doc 6).



37. Pour atteindre l'équivalence, on a versé un volume $V_1 = 21,1 \text{ mL}$ de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol / L}$.

Calculer la quantité de matière de diiode formé au cours de la transformation (1).

A l'équivalence, $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})$ (0,5 pt)

$$n(I_2) = \frac{1}{2} \times 0,100 \times 21,1 \times 10^{-3} = 1,055 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \approx 1,06 \text{ mmol} \quad (0,5 \text{ pt})$$

-0,25 si CS faux

38. Sachant que le volume d'eau de Javel introduit initialement est $V_2 = 2,00 \text{ mL}$, calculer la concentration en ion hypochlorite de cette solution commerciale.

$$n(\text{ClO}^-) = n(I_2) \text{ (transformation 1)} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{ClO}^-] = 1,06 \times 10^{-3} / 2,00 \times 10^{-3} = 0,530 \text{ mol / L} \quad (0,5 \text{ pt})$$

-0,25 si CS faux

39. En déduire le degré chlorométrique de l'eau de Javel commerciale utilisée.

D'après l'équation établie à la question 23: $n(\text{ClO}^-) = n(\text{Cl}_2)$

soit $n(\text{Cl}_2) = 0,530$ mol pour 1 L d'eau de Javel.

(0,5 pt)

- On utilise l'équation d'état du gaz parfait pour calculer :

$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) RT / P$$

(0,5 pt)

$$\text{AN : } V(\text{Cl}_2) = 0,530 \times 8,31 \times 273 / 1,0 \times 10^5 = 12 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \approx 12 \text{ L} \quad (0,5 \text{ pt})$$

(Ou bien $V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \times V_m = 0,530 \times 22,4 = 11,87 = 11,9$ °chl si un élève connaît par cœur le volume molaire à 0°C)

Soit un degré chlorométrique de 12 °chl

(0,5 pt)

40. On souhaite préparer 200,0 mL d'une solution d'eau de Javel 40 fois moins concentrée. Lister le matériel à utiliser.

une fiole jaugée de 200,0 mL, pipette jaugée de 5,0 mL (avec poire à pipetter)

(1 pt)

Partie 3 : Synthèse chimique

Document 7 : Synthèse de l'éthanoate de benzyle






En cas de crampes ou de tensions musculaires, l'application locale d'huile essentielle de jasmin, diluée dans une huile végétale, peut aider à détendre la zone concernée. L'éthanoate de benzyle, un ester présent à l'état naturel dans de nombreuses fleurs, représente 20% de la composition de cette huile essentielle.

Données :

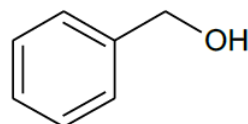
-Tableau de quelques bandes d'absorption infrarouge :

Liaison	C = C	C = O	C – H	O – H d'un acide carboxylique	O – H d'un alcool
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1 550 à 1 650	1 650 à 1 800	2 800 à 3 100	2 500 à 3 200	3 200 à 3 500

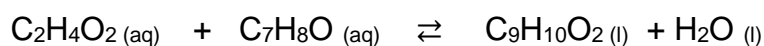
-Données physico-chimiques de quelques espèces chimiques :

Données	Acide éthanoïque	Alcool benzylique	Éthanoate de benzyle	Acide sulfurique	Eau	Cyclohexane
Sécurité					-	
Formule brute	C ₂ H ₄ O ₂	C ₇ H ₈ O	C ₉ H ₁₀ O ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ O	C ₆ H ₁₄
Masse molaire (g / mol)	60	108	150	98	18	84
Densité	1,05	1,04	1,05		1,00	0,78
Solubilité dans l'eau à 20°C	Très grande	Faible	Très faible	Totale	-	Nulle
Solubilité dans l'eau salée à 20°C	Très grande	Très faible	Extrêmement faible	Totale	-	Nulle
Solubilité dans le cyclohexane	Bonne	Forte	Très forte	Nulle	Nulle	-

-Représentation topologique de l'alcool benzylique :



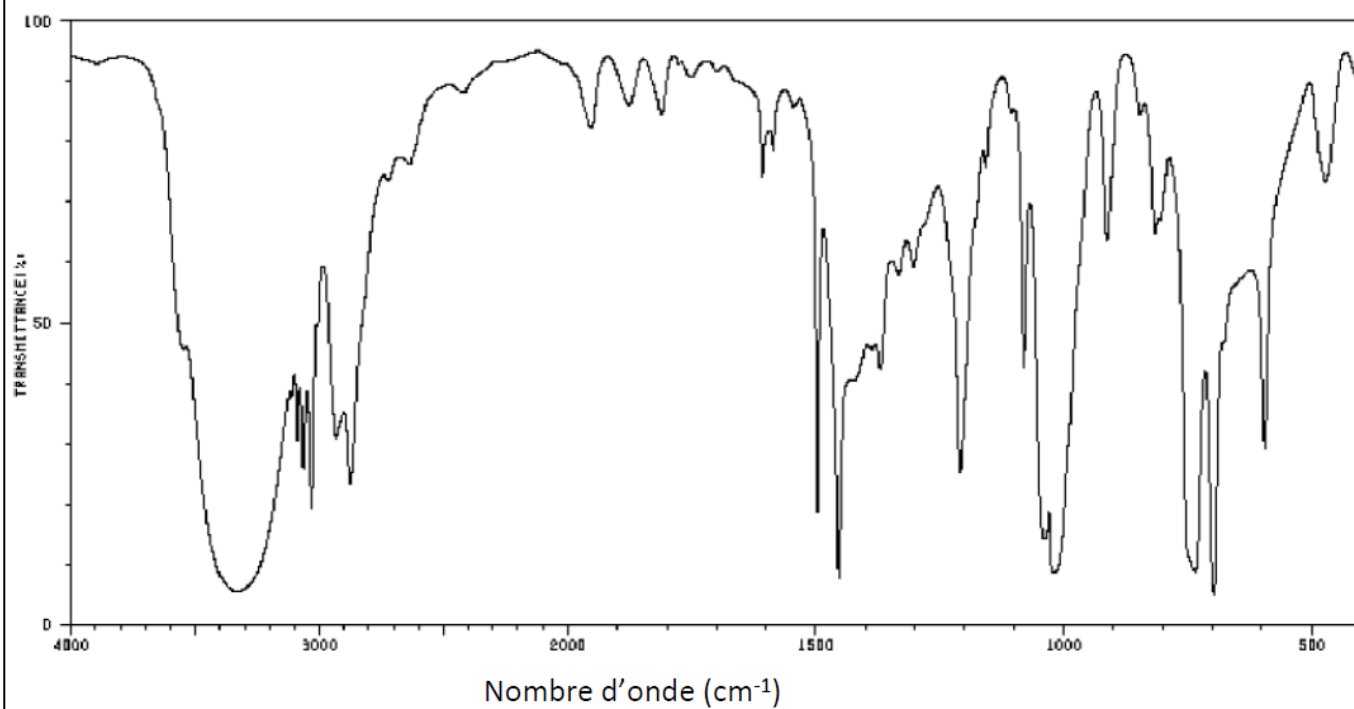
-Equation de synthèse :



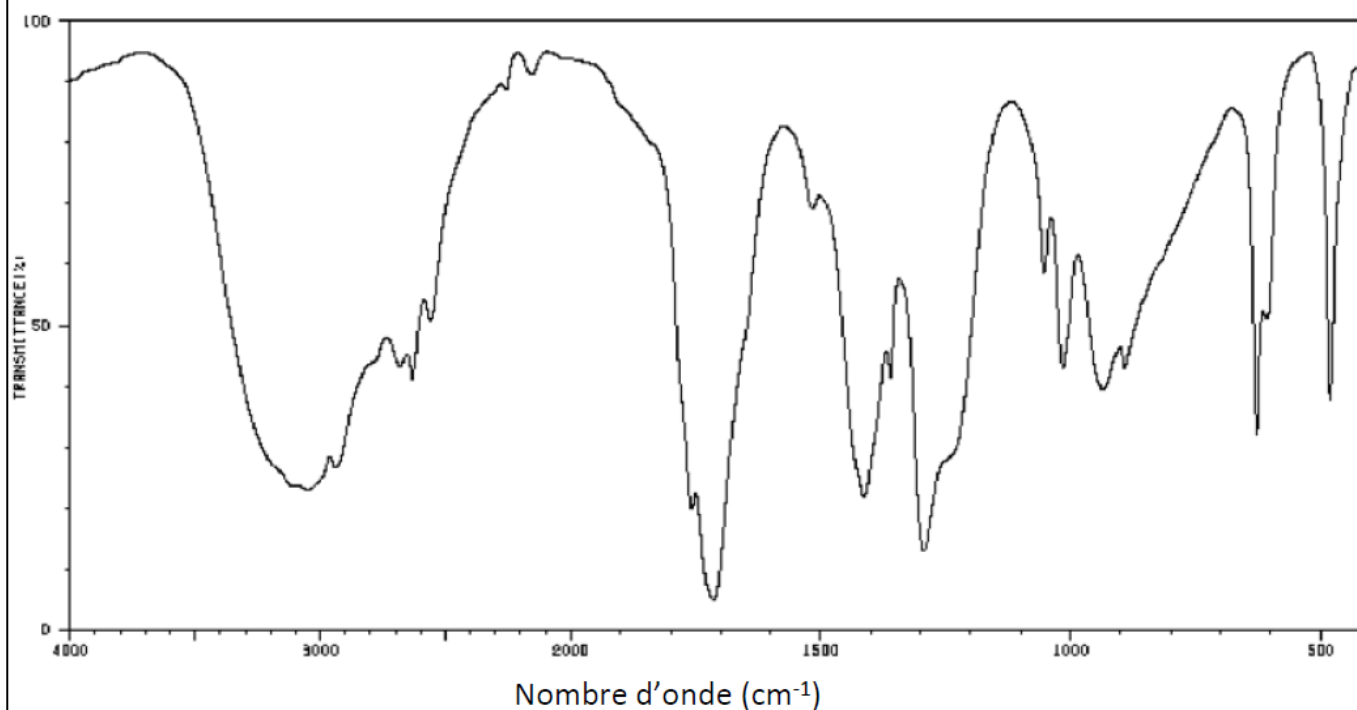
Document 8 : Spectres IR

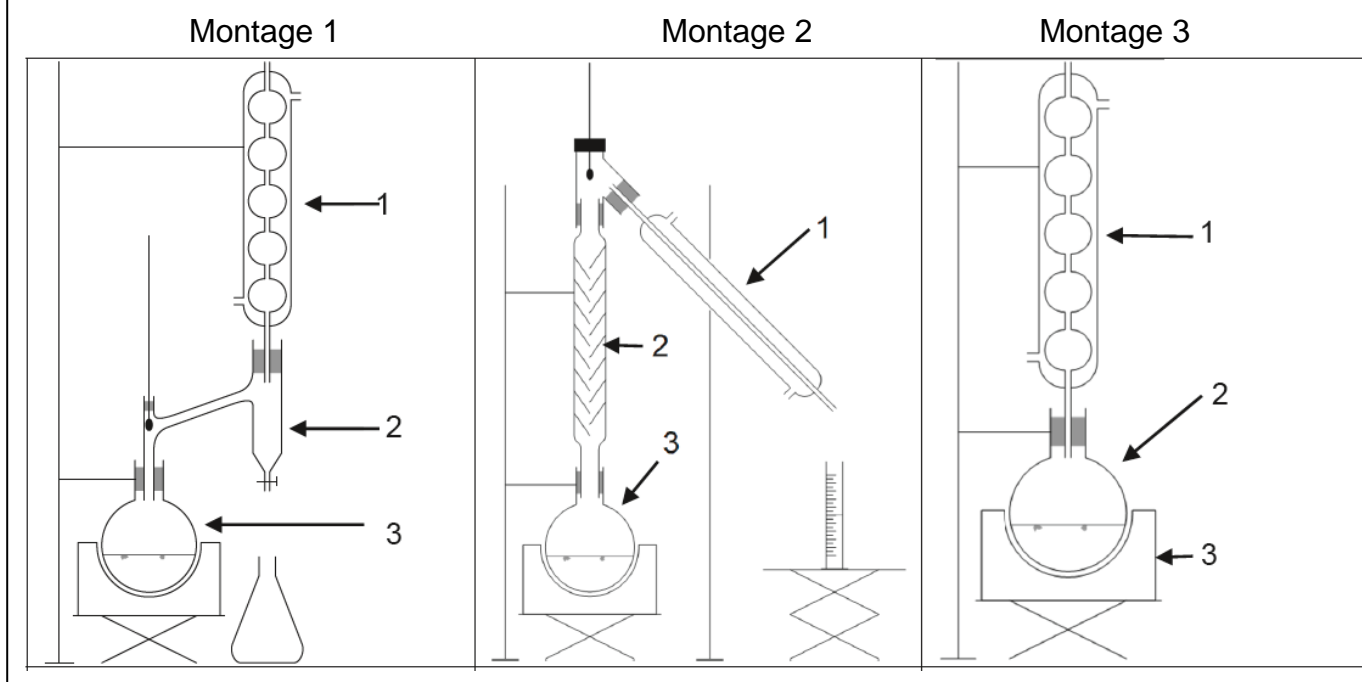
Ci-dessous sont donnés deux spectres IR des réactifs de la synthèse.

Spectre A :



Spectre B :



Document 9 : Exemples de montages expérimentaux en chimie organique.**Document 10 : Optimisation de la synthèse.**

La synthèse de l'éthanoate de benzyle est une transformation lente et non totale.

Protocole de la synthèse :

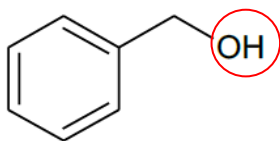
- Verser dans un ballon un volume V_1 d'alcool benzylique, un volume V_2 d'acide éthanoïque et un volume V_3 d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré.
- Placer le ballon, surmonté d'un réfrigérant, dans un ballon et chauffer en maintenant la température constante.

Pour montrer l'influence de certaines conditions expérimentales sur cette synthèse, quatre expériences sont réalisées. Le tableau ci-après présente les résultats expérimentaux pour quatre conditions différentes.

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
Température (°C)	30	30	60	60
Volume initial V_1 d'alcool benzylique (mL)	11,4	11,4	11,4	22,8
Volume initial V_2 d'acide éthanoïque (mL)	6,3	6,3	6,3	6,3
Volume V_3 d'acide sulfurique (mL)	0	0,5	0,5	0,5
Ordre de grandeur du temps de demi-réaction	Plusieurs mois	Plusieurs heures	Une dizaine de minutes	Inférieur à une dizaine de minutes

Pour réaliser la synthèse de l'éthanoate de benzyle au laboratoire, on utilise l'acide éthanoïque et l'alcool benzylique.

41. Entourer puis nommer le groupe fonctionnel de l'alcool benzylique :



groupe hydroxyle

(0,5 pt)

42. A quelle famille appartient-il ?

Famille des alcools (0,5pt)

43. Indiquer, de manière générale, les informations qu'on peut tirer d'un spectre IR.

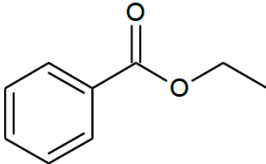
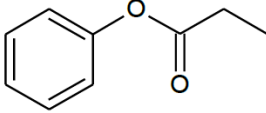
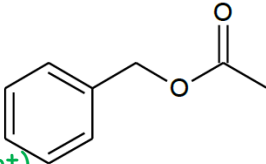
Les spectres IR permettent de déterminer les groupes fonctionnels présents dans une molécule
(Ou identifier les liaisons présentes dans la molécule)

(1 pt)

44. Identifier le spectre correspondant à l'alcool benzylique :

Le spectre A car il comporte la bande à $\sigma = 3350 \text{ cm}^{-1}$ spécifique du groupe hydroxyle
(1 pt)

45. Identifier, en cochant, la représentation topologique de l'éthanoate de benzyle parmi les trois proposées ci-dessous :

Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
<input type="checkbox"/> 	<input type="checkbox"/> 	<input checked="" type="checkbox"/> 
		(0,5pt)

46. Choisir (dans le doc 9) et nommer le montage expérimental utilisé pour la synthèse :

Montage 3, chauffage à reflux d'après description doc 10) (1 pt)
(ou montage 1 Dean-Stark accepté même si ce n'est pas ce qui est décrit au doc 10)

47. Légender ci-dessous **uniquement** le schéma du montage choisi.

1 :	réfrigérant à boule	A :	sortie d'eau
2 :	ballon	B :	entrée d'eau
3 :	chauffe ballon		(1 pt)

48. Expliquer le rôle de ce montage expérimental :

Ce montage permet de chauffer le mélange réactionnel pour accélérer la réaction sans perte de matière. (1 pt)
(Dean Stark permet en plus de déplacer l'équilibre dans le sens de formation du produit, par élimination de l'eau formée, donc augmente le rendement)

49. Indiquer les consignes de sécurité à adopter lors de la manipulation :

La blouse. Les acides sont corrosifs : Gants + Lunettes - L'alcool est irritant / nocif : Travail sous la hotte. Eloigner l'acide éthanoïque des sources de chaleur car inflammable.
(1 pt)

50. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

Il joue le rôle de catalyseur, qui, introduit en faible quantité, permet d'accélérer la vitesse de la transformation. Il n'est pas consommé à l'issue de la réaction. (1 pt)

51. Eu utilisant le document 10, indiquer les conditions expérimentales permettant d'optimiser la cinétique de cette synthèse.

Il faut obtenir un temps de demi-réaction le plus faible possible, ainsi les conditions expérimentales de l'expérience 4 sont optimales. On a chauffé plus fort (60°C au lieu de 30°C, la température est un facteur cinétique), on a ajouté de l'acide sulfurique (catalyseur) et on a introduit l'un des réactifs, l'acide acétique, en excès. (1 pt)

52. Choisir le solvant (parmi eau, eau salée, cyclohexane) à utiliser en fin de synthèse pour isoler le produit d'intérêt du reste des substances en présence. Détailler la réponse.

On choisit l'eau salée car seuls l'alcool benzylique et l'éthanoate de benzyle y sont solubles, l'acide éthanoïque, l'acide sulfurique resteront dans la phase aqueuse salée.
(cyclohexane pas possible car acide éthanoïque s'y dissout en plus de l'ester et de l'alcool benzylique, eau douce moins judicieuse qu'eau salée car l'ester y est plus soluble que dans l'eau salée, donc on en perdrait plus) (compter bon si un élève propose, en plus du relargage, de traiter la phase organique au cyclohexane pour séparer l'alcool de l'ester)
(1 pt)

53. En menant l'expérience 4 du document 10, on a obtenu 11,3 mL d'éthanoate de benzyle.
Déterminer le rendement de cette synthèse.

$$n_{\text{oiq}} = \rho_{\text{eau}} \times d \times V_{\text{oiq}} / M_{\text{oiq}} = 1,00 \times 1,05 \times 6,3 / 60 = 0,11 \text{ mol} \quad (0,5\text{pt})$$

$$n_{\text{ol}} = 1,00 \times 1,04 \times 22,8 / 108 = 0,220 \text{ mol} \quad (0,5\text{pt})$$

Si la réaction était totale, d'après l'éq° de synthèse, on a 1 mol d'acide pour 1 mol d'alcool donc l'acide benzoïque serait le réactif limitant.

On pourrait donc obtenir $n_{\text{max}} = 0,11 \text{ mol}$ d'acétate de benzyle.

$$m_{\text{max}} = 0,11 \times M_{\text{ester}} = 0,11 \times 150 = 16,5 \text{ g d'ester} \quad (0,5\text{pt})$$

$$\text{On a obtenu } m_{\text{ester}} = \rho_{\text{ester}} \times V_{\text{ester}} = 1,05 \times 11,3 = 11,865 = 11,9 \text{ g d'ester} \quad (0,5\text{pt})$$

$$\text{Rendement : } r = m_{\text{ester}} / m_{\text{max}} = 11,9 / 16,5 = 0,721 \text{ soit } 72,1 \% \text{ de rendement} \quad (1 \text{ pt})$$

54. La figure ci-dessous rend compte du suivi cinétique réalisé :

A : Alcool benzylique

B : acide éthanoïque

C : milieu réactionnel

à $t_1 = 0 \text{ min}$

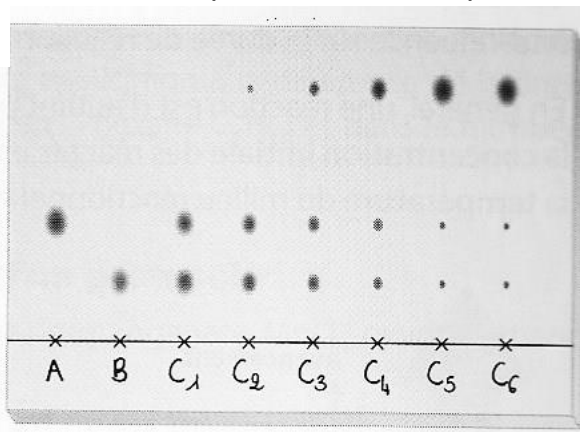
$t_2 = 5 \text{ min}$

$t_3 = 10 \text{ min}$

$t_4 = 15 \text{ min}$

$t_5 = 20 \text{ min}$

$t_6 = 25 \text{ min}$



55. Nommer la technique utilisée :

La chromatographie sur couche mince

(1 pt) CCM acceptée

56. Justifier à partir de ce suivi que la réaction est lente et non totale.

Le chromatogramme permet de suivre la formation du produit, l'ester, au cours du temps.

On voit que l'ester n'apparaît qu'au bout de 5 min, et, en considérant que les quantités de dépôts sont les mêmes, les tailles des taches varient jusqu'à 25 min : la réaction est donc bien lente. De plus, la réaction semble s'arrêter alors qu'il reste des réactifs : elle n'est pas totale, mais « s'arrête » à l'échelle macroscopique car l'équilibre a été atteint.

(1 pt)

Partie 4 : polymères

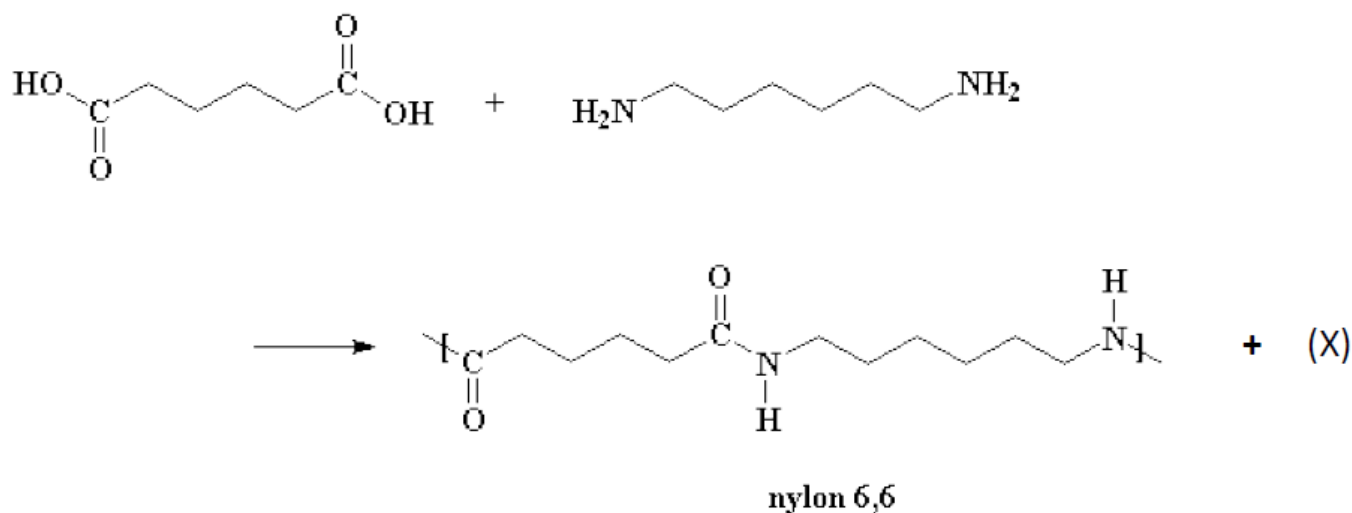
Document 11 : Balle de tennis

La balle de tennis est une petite sphère de 57 grammes et de 6,5 centimètres de diamètre. Lors des 4 millièmes de seconde de contact avec le tamis de la raquette, elle se transforme en une galette de 2 centimètres d'épaisseur, il faut donc qu'elle ait une fameuse élasticité. C'est pourquoi le cœur de la balle de tennis est constitué de deux hémisphères de caoutchouc naturel d'épaisseur de 2 à 6 millimètres, vulcanisé avec du soufre et mélangé à chaud avec des durcisseurs. Après collage de ces deux coques avec un adhésif élastomère, on les revêt d'une colle liquide pour fixer les bandes de feutre à base de fibres de coton, laine et nylon. Ce feutre est aussi traité avec un revêtement hydrophobe pour éviter qu'il s'imprègne d'eau, il est de couleur jaune fluo car c'est la couleur optique la mieux visible à l'œil nu et à la télévision.

source : mediachimie.org

Document 12 : Synthèse du nylon-6,6

Le Nylon-6,6 est produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque.

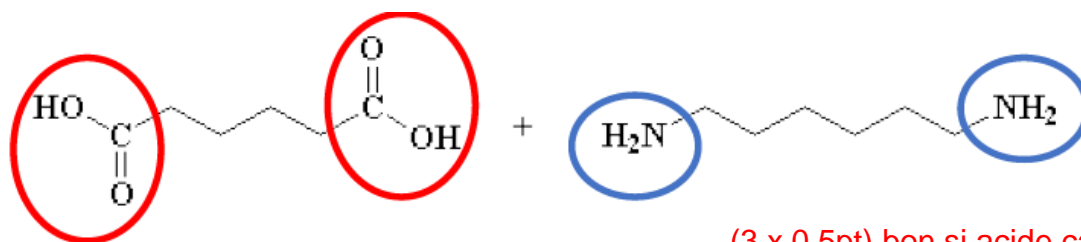


Document 13 : Données

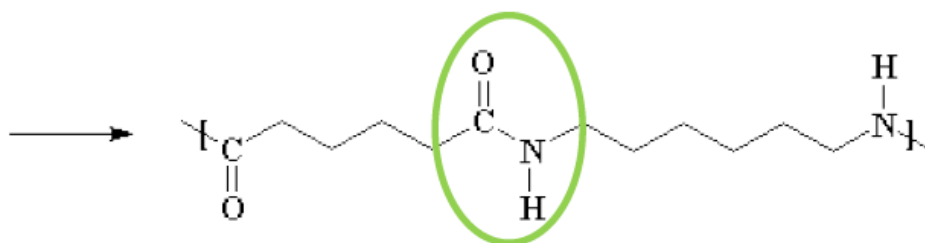
Le degré de polymérisation d'un polymère, noté n , correspond au nombre de fois où le motif se répète dans une macromolécule.

Masses molaires atomiques : $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(N) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

57. Entourer et nommer tous les groupes caractéristiques présents sur les molécules ci-dessous :



Groupe carboxyle – groupe amine – groupe amide



58. Déterminer la formule et le nom de la molécule (X) issue de la synthèse (doc 12)

C'est l'eau H_2O . (1 pt pour nom et formule)

59. Est-ce une polyaddition ou une polycondensation ? Justifier.

C'est une polycondensation car une petite molécule (ici l'eau) est éliminée lors de la polymérisation.

1 pt (-0,5 si mal ou non justifié)

60. Ecrire la formule la formule brute du motif du polymère puis calculer sa masse molaire.

Formule brute du motif : $-[C_{12}H_{22}O_2N_2]-$

Masse molaire = 226 g.mol^{-1}

(2 x 1 pt)

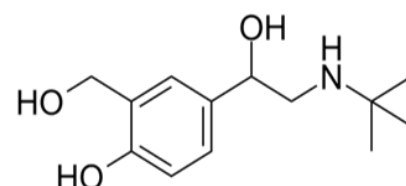
61. La masse molaire du nylon-6,6 est de $1,2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer la valeur du degré de polymérisation.

Degré de polymérisation : $n = M(\text{nylon})/M(\text{motif}) = 1,2 \cdot 10^5 / 226 = 531$

(1 pt)

Document 14 : Salbutamol et asthme

On donne ci-contre la formule topologique de la molécule de salbutamol.



Molécule de salbutamol

Le dopage au salbutamol, contenu dans la Ventoline pour les asthmatiques, semble être très répandu. A tel point que le pourcentage de sportifs de haut niveau asthmatiques atteint des proportions inquiétantes. Les Jeux olympiques d'hiver à Lillehammer seront ainsi surnommés les « Jeux olympiques des asthmatiques », avec 70% des athlètes en compétition fournissant des ordonnances pour leur problème d'asthme. Même s'il semble exact que le sport de haut niveau peut provoquer cette maladie. En 1998, 33% des 238 cas de dopage sur le Tour de France concernaient le salbutamol. En France, l'asthme touche 6,5% de la population.

Salbutamol [...] is one of the most widely used asthma medications. It has been on the market for more than 25 years and has been demonstrated safe and effective in the treatment of asthma and as a preventative for exercise-induced asthma (EIA). [...]. The List of Prohibited Substances published by the International Olympic Committee (IOC) specifies that the use of salbutamol is only permitted by inhalation in the treatment of asthma or EIA. Administration by the oral or parenteral route¹ and the administration of very large inhaled doses are forbidden because of strong adrenergic stimulation² and an anabolic-like effect in contrast to administration of common inhaled doses, which have no ergogenic effect³. Because of the necessity in doping control to distinguish between an authorized and a prohibited use of this β 2-agonist⁴, it is important to develop a urine test with adequate discriminatory capacity. This distinction must extend to the maximum dosage of inhaled salbutamol compatible with treatment of asthma for competing athletes as well as for providing protection from EIA during prolonged exercise.

Salbutamol has a single asymmetric carbon atom, and it is administered as a mixture of two enantiomers: S(+)- and R(-)-salbutamol. [...] Its therapeutic activity resides predominantly in the R(-) enantiomer with little or no activity attributed to the S(+) enantiomer. It is possible that the proportion of metabolites corresponding to both enantiomers may differ depending on the route of administration.

The establishment of criteria to distinguish between the IOC authorized use (inhaled) and the IOC prohibited use (oral) of salbutamol appeared possible.

Clinical Chemistry 46:9 – 2000

Discrimination of prohibited oral use of salbutamol from authorized inhaled asthma treatment

¹ Parenteral route : par injection

² Adrenergic stimulation : en autres, phénomène de vasodilatation

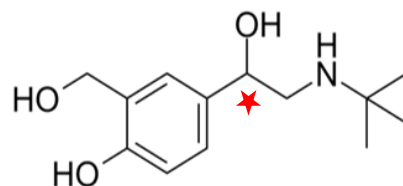
³ Ergogenic effect : effet d'amélioration de la performance sportive

⁴ β 2-agonist : agoniste, se dit d'une molécule qui a les mêmes propriétés qu'une autre molécule et qui active certains récepteurs (par exemple : agoniste de l'adrénaline)

62. Combien de carbones asymétriques contient le salbutamol ? Justifier et le(s) repérer dans sa structure.

Un seul carbone asymétrique (0,5 pt) car il est lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents (0,5 pt)

Repérage correct sur la molécule (0,5 pt)

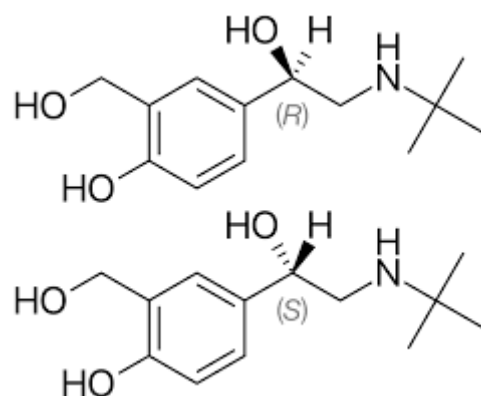


63. Représenter les 2 stéréoisomères de configuration du salbutamol en représentation de Cram. Préciser le type de stéréoisomérisation.

Les 2 représentations correctes (1 pt)

Ce sont des énantiomères (0,5 pt)

R et S non attendus !



64. Ce médicament est-il vendu sous forme d'un énantiomère pur ou se présente-t-il sous forme d'un mélange d'énantiomères ?

Mélange d'énantiomères (racémique mais ils ne peuvent pas le savoir) (0,5 pt)

65. Les deux énantiomères sont-ils utiles pour lutter contre l'asthme ?

Un seul des 2 énantiomères est utile contre l'asthme, l'autre a une activité faible voire nulle. (1 pt)