



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

Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte **21** pages. **Ne pas le dégrafer.**
- 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.

NOM :

Prénom :

Lycée :

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 :

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

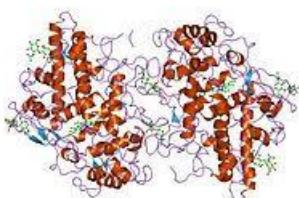
$$\text{Electronégativité : } \chi(\text{C}\ell) = 3,1 ;$$

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

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, fungicide et virucide.

Forme : solution cutanée

Composition : acide hypochloreux : 0,55 g /L

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

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

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

4. Nommer la famille de l'élément chlore.

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

6. Justifier la géométrie coudée de cette molécule.

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

8. Justifier la charge formelle de cet ion.

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) .

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

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

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.

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

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.

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.

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

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 ?

19. Définir le terme « catalyseur » :

Partie 2 : Purification d'une eau de piscine

Document 4 : Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J / mol / K}$.
- 1 bar = 10^5 Pa et $T(K) = 273 + T(^{\circ}\text{C})$
- Couples oxydant /réducteur et potentiels standards d'oxydoréduction (E° en Volt) à 25°C : $E^{\circ}[ClO_{(aq)}^- / Cl_{2(aq)}] = 1,00$ (à pH = 10) ; $E^{\circ}[ClO_{(aq)}^- / Cl_{(aq)}^-] = 0,89$;
 $E^{\circ}[Cl_{2(aq)} / Cl_{(aq)}^-] = 1,39$; $E^{\circ}[I_{2(aq)} / I_{(aq)}^-] = 0,54$; $E^{\circ}[S_4O_{6(aq)}^{2-} / S_2O_{3(aq)}^{2-}] = 0,08$;
 $E^{\circ}[NO_{3(aq)}^- / NO_{2(aq)}^-] = 0,84$
- Solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$)

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 $S_2O_{3(aq)}^{2-}$, 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).

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.

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

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

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

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).

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.

28. Préciser si l'électrolyse est un processus chimique spontané ou forcé.

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 , $F= 9,65 \times 10^4 \text{ C / mol}$*

29. Calculer l'intensité du courant I nécessaire.

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.

33. Définir l'équivalence d'un titrage.

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

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

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).

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.

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

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

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 :

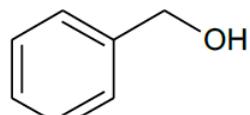
-Tableau de quelques bandes d'absorption infrarouge :

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

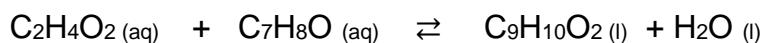
-Données physico-chimiques de quelques espèces chimiques :

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 :



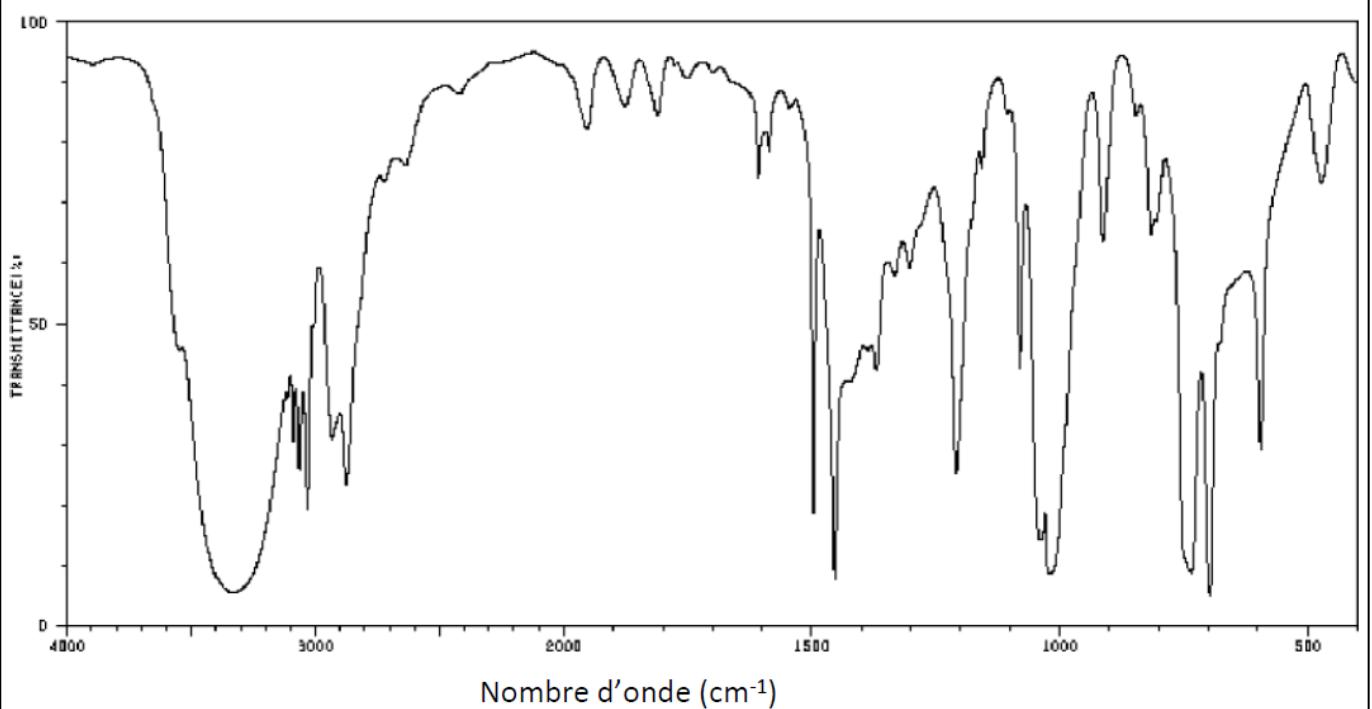
- Equation de synthèse :



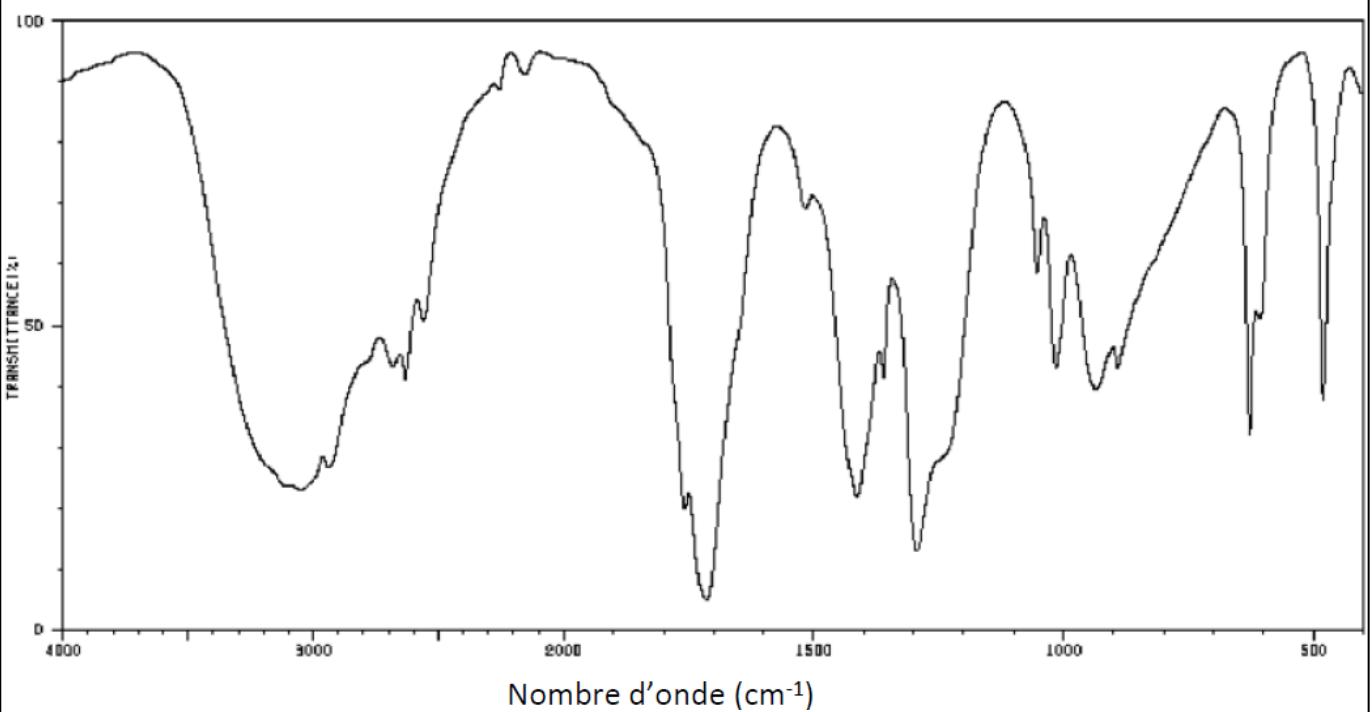
Document 8 : Spectres IR

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

Spectre A :

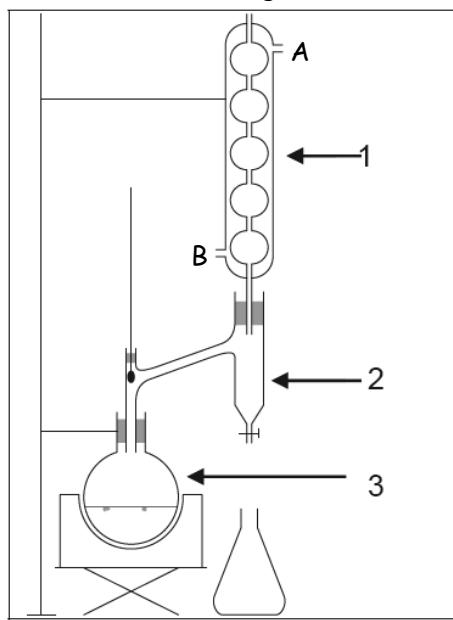


Spectre B :

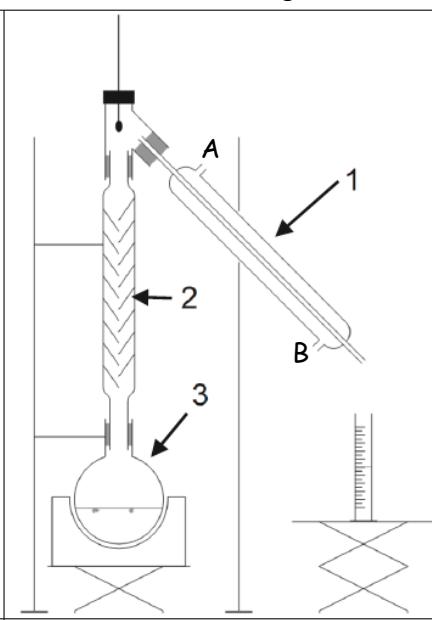


Document 9 : Exemples de montages expérimentaux en chimie organique.

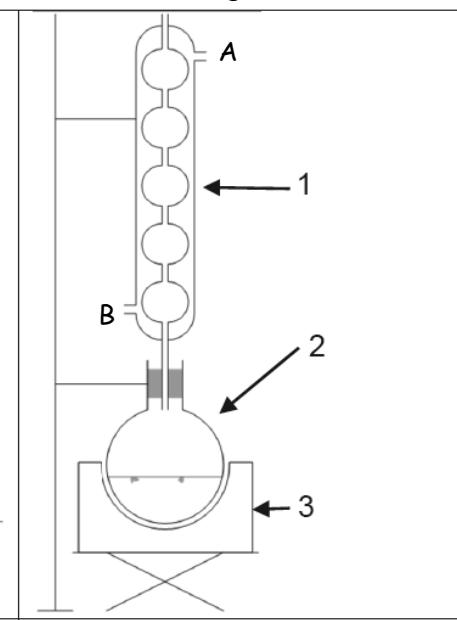
Montage 1



Montage 2



Montage 3



Document 10 : Optimisation de la synthèse.

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

Protocole de la synthèse :

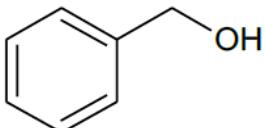
- Verser dans un ballon un volume V_1 d'alcool benzylique, un volume V_2 d'acide éthanoïque et un volume V_3 d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré.
- Placer le ballon, surmonté d'un réfrigérant, dans un chauffe ballon, et chauffer en maintenant la température constante.

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.



42. À quelle famille appartient-il ?

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

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

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 type="checkbox"/>

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

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

1 :	A :
2 :	B :
3 :	

48. Expliquer le rôle de ce montage expérimental.

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

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

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

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.

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.

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

A : Alcool benzylique

B : acide éthanoïque

C : milieu réactionnel

à $t_1 = 0$ min

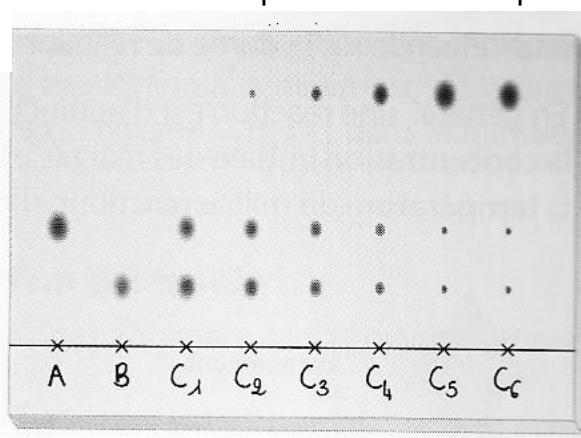
$t_2 = 5$ min

$t_3 = 10$ min

$t_4 = 15$ min

$t_5 = 20$ min

$t_6 = 25$ min



55. Nommer la technique utilisée :

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

Partie 4 : matériaux du sportif et médicaments autorisés

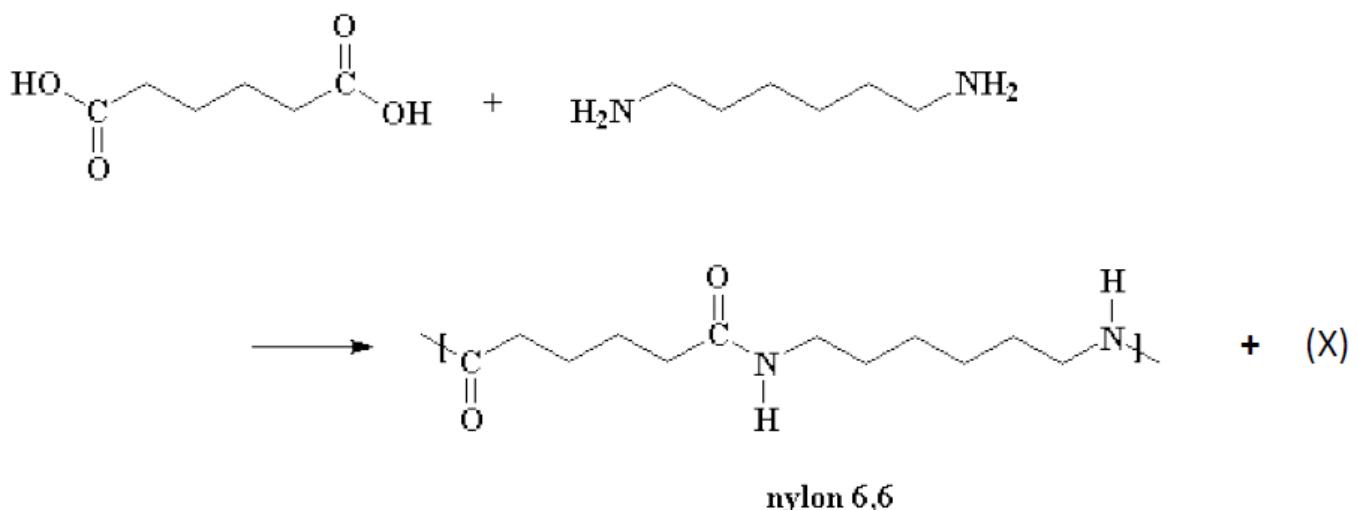
Document 11 : Balle de tennis

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.

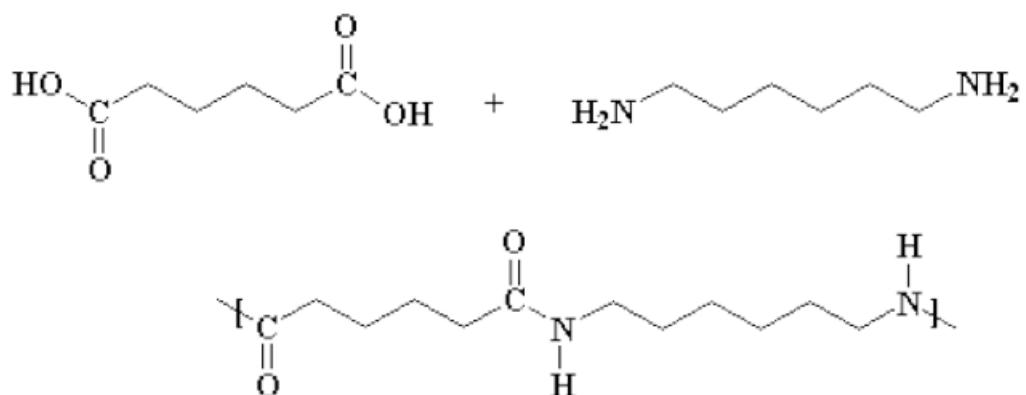


Document 13 : Données

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 g.mol⁻¹ ; M(C) = 12,0 g.mol⁻¹ ; M(N) = 14,0 g.mol⁻¹ ; M(O) = 16,0 g.mol⁻¹

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



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

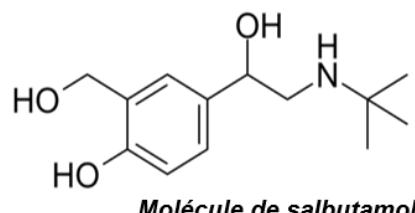
59. Est-ce une polyaddition ou une polycondensation ? Justifier.

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

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

Document 14 : Salbutamol et asthme

On donne ci-contre la formule topologique de la 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

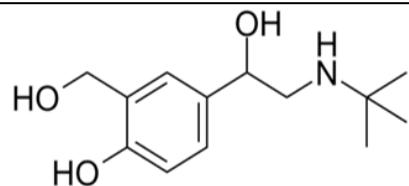
¹ Parenteral route : par injection

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.



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

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

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