



OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

EPREUVES REGIONALES 2014

ACADEMIE RESTE DU MONDE

DUREE DE L'EPREUVE : 2 h

RECOMMANDATIONS GENERALES :

- *Il est demandé de lire avec attention les questions posées et d'y répondre avec précision et concision dans le cadre imposé.*
- *Attention : les questions ne sont pas posées par ordre croissant de difficulté !!!
En conséquence ne pas se limiter aux premières pages du questionnaire.*
- ***L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée.***
- *Les quelques calculs seront faits à la main.
Une bonne approximation sera suffisante pour que le résultat soit considéré comme correct.*
- *Ne rien inscrire dans les cases ombrées.*
- *Le sujet comporte 12 pages, dont celle-ci, numérotées de 1 à 12.*

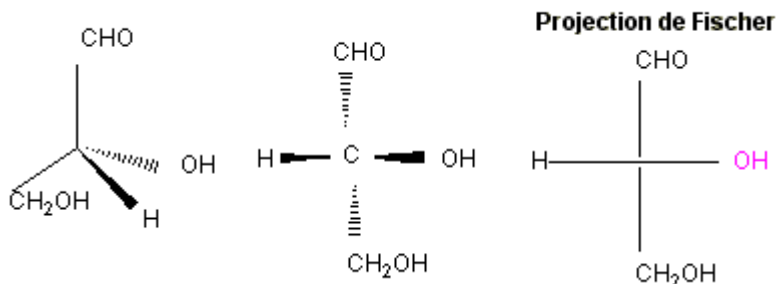
QUESTIONS

I- Le sportif et son effort

Les deux principaux carburants du muscle sont les lipides et les glucides. Pour les efforts intenses mais brefs, ce sont surtout les glucides qui interviennent. Pour les efforts de longue durée, le muscle a recours aux graisses. L'énergie immédiatement disponible est en effet vite épuisée et les réserves sont sollicitées : glucides du muscle et du foie sous forme de glycogène et lipides dans le tissu adipeux.

Le plus simple des glucides (ou oses) est le glycéraldéhyde (ou 2,3-dihydroxypropanal) de formule :
 $\text{CHO-CHOH-CH}_2\text{OH}$

On peut représenter cette molécule par :



Suivant la représentation de Cram

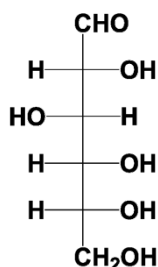
suivant la projection de Fischer

- 1) Encadrer les différentes fonctions chimiques présentes dans cette molécule puis les nommer ; préciser la classe des alcools.
- 2) Montrer que le glycéraldéhyde possède un atome de carbone asymétrique. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.
- 3) Représenter l'énantiomère de la molécule précédente selon la représentation de Cram
- 4) Quelle(s) propriété(s) permet de différencier ces deux molécules ?

Quand le groupement fonctionnel alcool porté par le carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction carbonyle est à droite sur la projection de Fischer, la molécule est appelée D-glycéraldéhyde ; dans le cas où ce groupement fonctionnel alcool est à gauche, il est appelé L-glycéraldéhyde.

- 5) Nommer alors la molécule représentée ci-dessus.

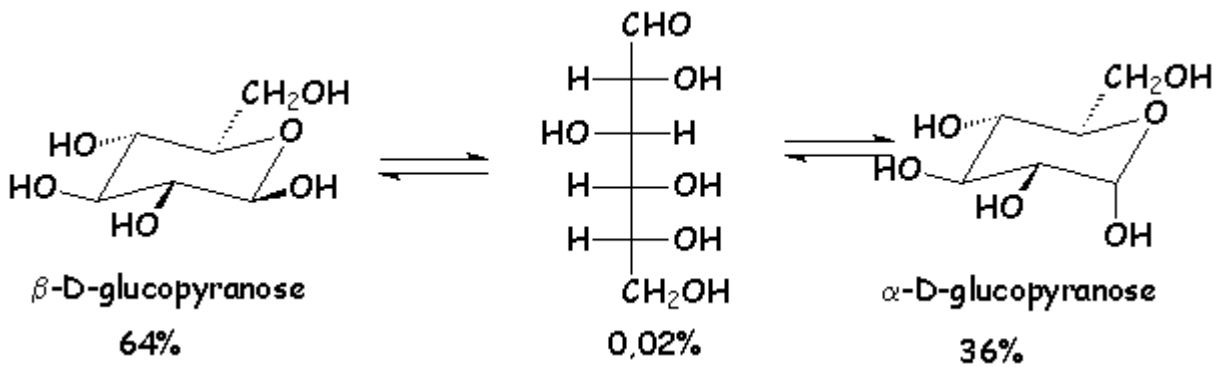
Certains glucides ont un goût sucré ; c'est le cas du D-glucose dont la projection de Fischer est :



- 6) Repérer les carbones asymétriques par des astérisques. Représenter l'énantiomère du D-glucose selon la projection de Fischer.

Les hexoaldoses ne se trouvent pas dans la nature sous forme linéaire comme le propose Fischer ; il existe un équilibre entre deux structures cycliques appelées pyranoses ; ce phénomène est appelé mutarotation.

Exemple du D-glucose :

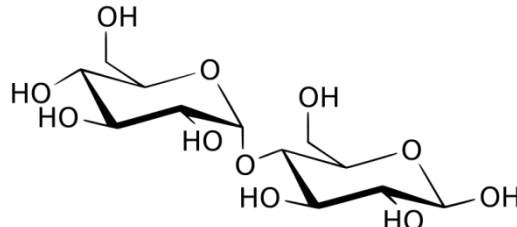


Les osides sont des glucides qui par hydrolyse acide donnent des oses ; en effet, les osides proviennent de la condensation d'oses suivant le schéma :



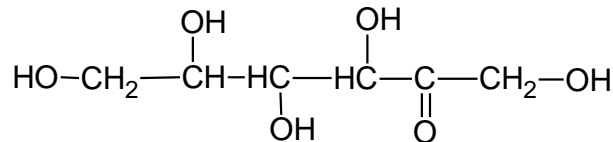
La liaison obtenue est appelée liaison osidique ou glycosidique.

- 7) Nommer le nouveau groupe fonctionnel formé.
- 8) On donne la formule cyclique d'un oside : le maltose. Quels sont les deux oses obtenus si l'on hydrolyse cet oside ?



Tous les glucides de l'alimentation fournissent, après digestion, du glucose.

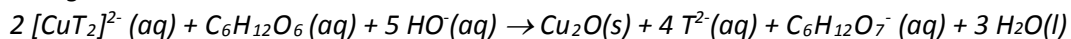
- 9) Le fructose est un glucide qui permet de compenser les pertes énergétiques dues au stress avant une épreuve, tout en assurant une stabilité glycémique. On donne la formule semi-développée du fructose. Que peut-on dire de cette molécule par rapport au glucose ? Présentent-elles les mêmes propriétés ?



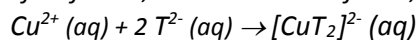
- 10) Les molécules de glucose et de fructose sont-elles polaires ? Justifier.
Lors d'un effort, le sportif peut boire une boisson énergétique qui lui permet de se réhydrater tout en lui apportant des glucides. On se propose de doser les glucides (glucose et fructose) contenus dans une boisson à l'aide de la liqueur de Fehling.

Document 1 : Oxydation du glucose par la liqueur de Fehling

En milieu basique, le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ est oxydé en ion gluconate $\text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_4 - \text{COO}^-$ par la liqueur de Fehling $[\text{CuT}_2]^{2-}$. L'équation globale de la réaction s'écrit :



En milieu basique les ions Cu^{2+} sont complexés par les ions tartrate T^{2-} , c'est-à-dire que l'ion tartrate est une espèce chimique qui peut se lier aux ions Cu^{2+} . L'édifice formé, de couleur bleu foncé, est appelé ion complexe :



Document 2 : Principe de dosage du glucose par la liqueur de Fehling

On réalise 2 dosages :

- 1^{er} dosage : Dans un erlenmeyer, on introduit un volume V de liqueur de Fehling que l'on porte à ébullition douce. On verse lentement, à l'aide de la burette, une solution étalon de glucose de concentration connue c_1 . Un volume $V_{\text{éq1}}$ est alors nécessaire pour faire disparaître la coloration bleue.

● 2^{ème} dosage : On recommence la même expérience (avec un volume identique de la même liqueur de Fehling) en utilisant cette fois la boisson énergétique (de concentration c_2 inconnue). Un volume $V_{\text{éq}2}$ est ici nécessaire pour faire disparaître la coloration bleue.

11) Définir un oxydant et un réducteur.

12) Donner le couple oxydant/réducteur du glucose.

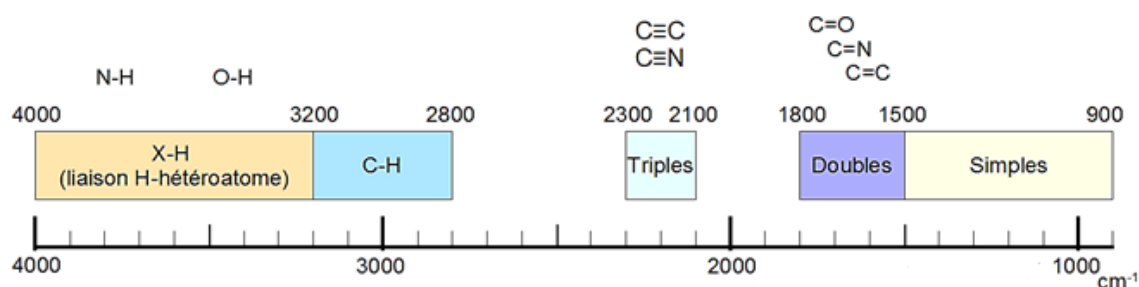
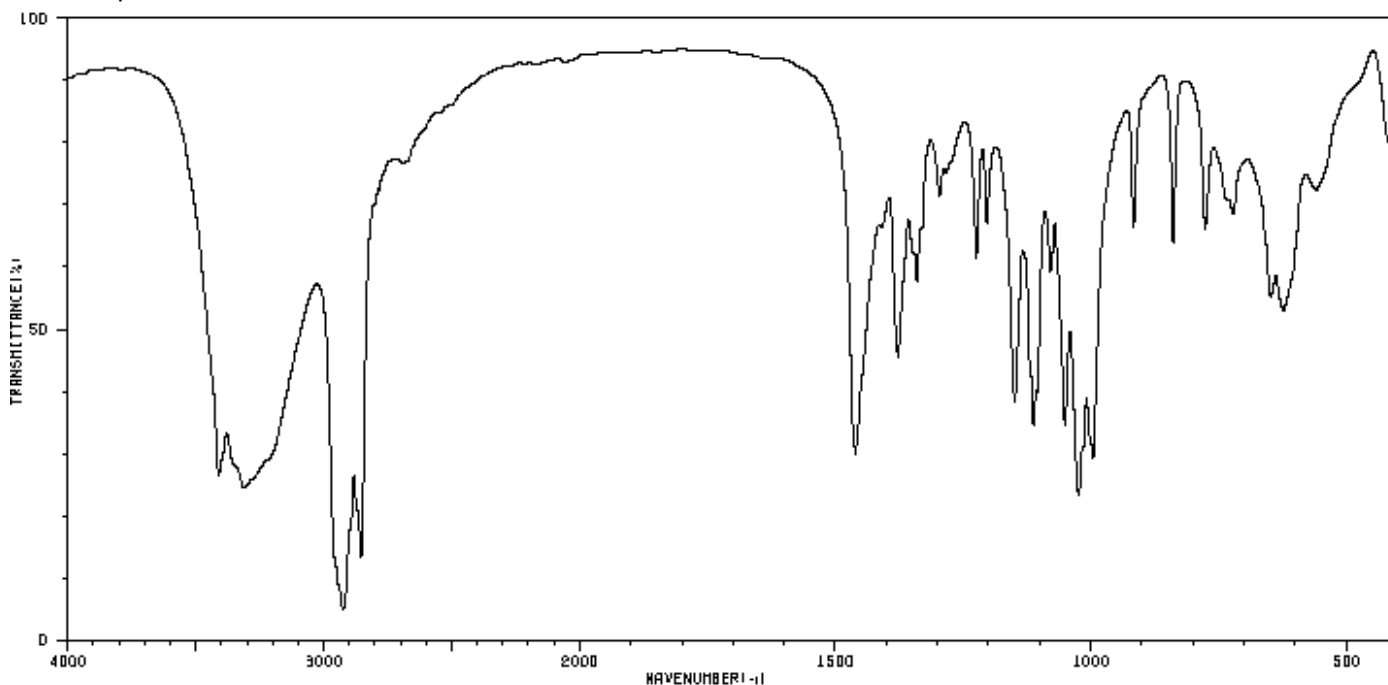
13) Ecrire la demi-équation d'oxydation du glucose en milieu acide, puis en milieu basique.

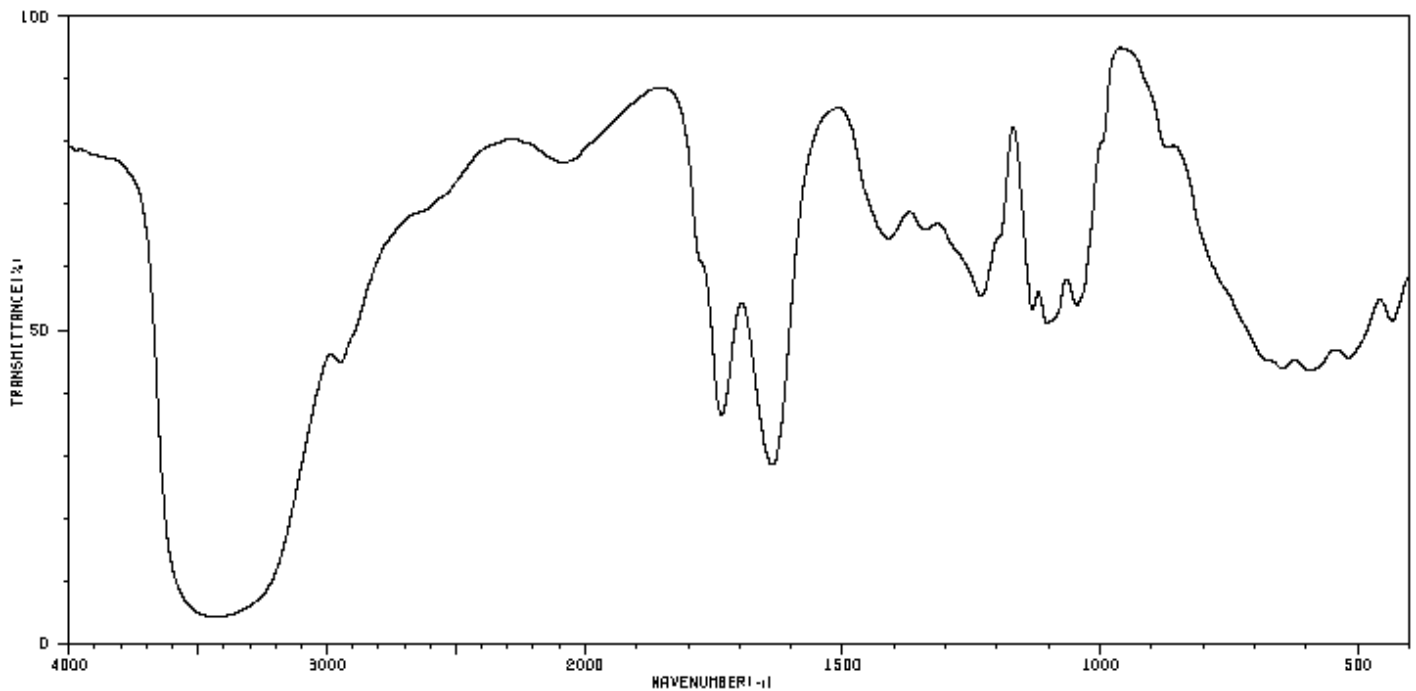
14) Le précipité formé de couleur rouge brique est un solide ionique constitué d'anions de formule O^{2-} et de cations. Quelle est la formule des cations ? Justifier la réponse.

15) Les deux dosages sont réalisés par comparaison. Etablir la relation entre c_1 et c_2 , V_1 et V_2 .

16) Faire un schéma soigneusement légendé du dispositif expérimental utilisé pour le titrage.

17) Les spectres IR des molécules de glucose et d'acide gluconique sont donnés ci-dessous. Identifier chaque spectre. Justifier.





18) Quelle différence y-a-t'il entre boisson énergétique et boisson énergisante ?

Le mot « marathon » trouve son origine dans la Bataille de Marathon qui se déroula près d'Athènes. Cette bataille remonte à 490 avant J.-C. et opposa les Grecs aux Perses. Bien qu'inférieurs en nombre, les Athéniens arrivèrent à repousser les envahisseurs et à remporter une victoire qui s'annonçait comme très improbable. Selon l'histoire la plus usitée, le soldat Philippidès fut envoyé prévenir les Athéniens de leur succès. Celui-ci couvrit en courant d'une traite, les 40 kilomètres de Marathon à Athènes puis, après avoir délivré son message aux autorités, s'effondra et mourut d'épuisement. La distance d'un marathon est depuis environ celle séparant ces deux citées (42,195 km).

D'après : <http://www.savoi-retculture.com/origine-du-mot-marathon/>



Un coureur participant à cette course de 42,195 km a mis 2h30 en dépensant en moyenne une énergie de 4000 kJ par heure. L'énergie dépensée provient principalement de la combustion du glucose.

19) Ecrire l'équation de la combustion complète du glucose.

20) Le glycogène est polymère du glucose. Qu'est-ce qu'un polymère ?

21) Le glycogène sera noté par la suite $-(C_6H_{10}O_5)_n-$. Quel est le motif du polymère ? Qu'appelle-t-on degré de polymérisation ?

22) Ecrire, en conservant les formules brutes, l'équation de la réaction de polymérisation du glucose en glycogène. S'agit-il d'une réaction de polyaddition ou d'une polycondensation ?

Le glucose est stocké, sous forme de glycogène :

- Dans les muscles pour une utilisation immédiate ;

- Dans le foie sous forme de réserve énergétique ; il est utilisé en fonction des besoins énergétiques de l'organisme. Le foie réalise alors l'hydrolyse du glycogène pour reformer du glucose à partir des réserves de glycogène.

Pour fonctionner, les muscles consomment du dioxygène prélevé dans le sang et y rejettent du dioxyde de carbone. Le dioxygène a besoin d'un transporteur, l'hémoglobine car il est faiblement soluble dans l'eau. Le dioxyde de carbone formé se dissout dans le sang. Le couple acide/base mis en jeu est : $CO_2, H_2O (aq) / HCO_3^- (aq)$ ($pK_a = 6,4$).

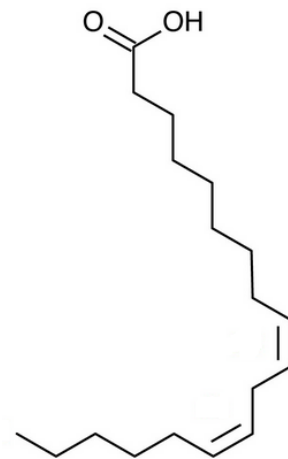
23) Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.

24) Représenter sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$. En déduire, en justifiant, l'espèce prédominante de ce couple dans le sang au niveau des tissus pour un pH du sang égal à 7,4.

25) Pourquoi la dissolution du dioxyde de carbone provoque-t-elle une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions ?

Pour les efforts de plus longue durée, il faut puiser dans les réserves en lipides. Les amylases, présentes dans la salive et dans le suc pancréatique, permettent l'hydrolyse de l'amidon en dextrines, maltose et glucose. Ensuite, dans l'intestin, deux autres enzymes, la maltase et l'isomaltase, finissent l'hydrolyse des dextrines et du maltose en glucose.

Il existe plusieurs variétés de lipides dont les triglycérides de formule générale :



26) Entourer et nommer le(les) groupe(s) fonctionnel(s) constituant un triglycéride.

Les triglycérides dérivent des acides gras. Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée saturée ou insaturée. Que ce soit pour le sédentaire ou le sportif, certains acides gras sont dits indispensables car l'organisme ne peut pas les synthétiser ; ils doivent être apportés par l'alimentation. Parmi eux, on trouve l'acide linoléique (ci-contre) présent dans l'huile de tournesol, de pépins de raisin, l'huile d'olive ainsi que l'acide linoléique présent dans l'huile de lin, l'huile de noix. Ils permettent notamment aux sportifs de stocker de l'énergie en vue d'un effort prolongé.

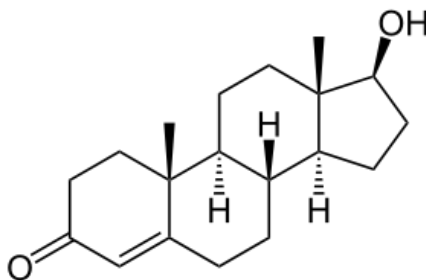
27) Quelle est la configuration adoptée par les liaisons entre les carbones 9 et 10 et entre les carbones 12 et 13 de l'acide linoléique ?

II- Le sportif et sa pharmacie : les stéroïdes

On s'intéresse dans cette partie aux produits dopants auxquels ont recours les sportifs : il s'agit d'étudier certains aspects structuraux, des propriétés chimiques. On s'intéressera à la synthèse ou l'extraction de certaines de ces substances, ainsi qu'à certaines techniques permettant de détecter la prise de substances illicites.

On rappelle que les conséquences de la prise de telles substances dans le but d'améliorer les performances physiques sont nombreuses et néfastes, bien que cet aspect ne soit pas développé ici. Par ailleurs, les substances étudiées peuvent aussi être utilisées dans un but thérapeutique, sous contrôle médical.

Les anabolisants sont des stéroïdes qui ont pour rôle de permettre un développement musculaire accéléré. Un anabolisant connu est la testostérone, qui est l'hormone sexuelle mâle :



1) Entourer les groupements méthyle présents dans la testostérone.

2) On peut ajouter : « Donner la formule semi-développée du méthane et en faire la représentation de Cram »

3) Quelle est la valeur de l'angle qu'il y a entre les liaisons C-H d'une molécule de méthane ? Entourer la réponse correcte.

4) Dans ces conditions, tous les cycles représentés par des hexagones sont-ils plans ?

5) La molécule de testostérone est-elle chirale ? Justifier.

- 6) Qu'ont de particulier les atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène représentés dans la formule de la testostérone ? Pourquoi les a-t-on représentés alors qu'ils ne le sont habituellement pas dans une formule topologique ?
- 7) Combien de stéréo-isomères cette molécule peut-elle statistiquement avoir ?

Document 1 : Détection de la testostérone

La méthode retenue par le Département des analyses de l'Agence française de lutte contre le dopage est la suivante : tout d'abord, il faut pouvoir distinguer les stéroïdes anabolisants exogènes et endogènes. Ce sont des échantillons urinaires qui sont analysés.

L'appareillage utilisé est le suivant : un chromatographe en phase gazeuse est couplé à un spectromètre de masse de rapport isotopique via une interface de combustion : l'appareil sépare les molécules, les brûle pour les transformer en CO₂ et H₂O. Après élimination de l'eau, le dioxyde de carbone entre dans le spectromètre de masse. Le logiciel calcule un rapport isotopique R :

$$R = \frac{\text{Nombre d'atomes } ^{13}\text{C}}{\text{Nombre d'atomes } ^{12}\text{C}}$$

Puis la teneur en carbone 13 est exprimée à travers la déviation isotopique :

$$\delta = \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{référence}}}{R_{\text{référence}}}$$

La teneur de référence internationale en carbone 13 est : $R_{\text{référence}} = 1,1112$.

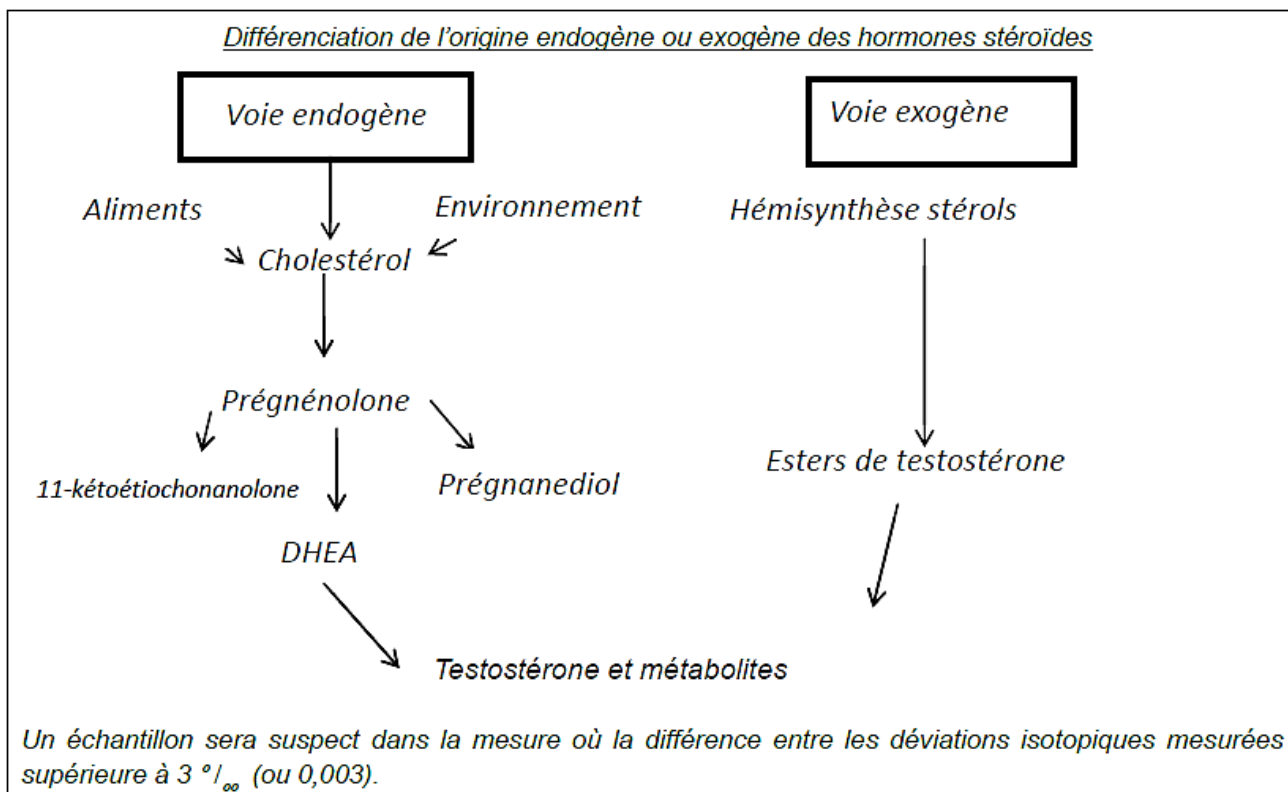
Les molécules considérées ici contiennent moins de carbone 13 que la référence.

Dans la voie endogène, l'hormone stéroïde mère (le cholestérol), subit des transformations au cours desquelles le rapport isotopique demeure constant. En revanche, dans la voie exogène, la testostérone est issue de stérols présents dans des végétaux naturellement appauvris en carbone 13.

La différenciation de l'origine endogène ou exogène des hormones stéroïdes se fait selon deux mesures :

- La déviation isotopique pour l'échantillon prélevé : δ_1
- La déviation isotopique pour des **composés endogènes de référence** : δ_2

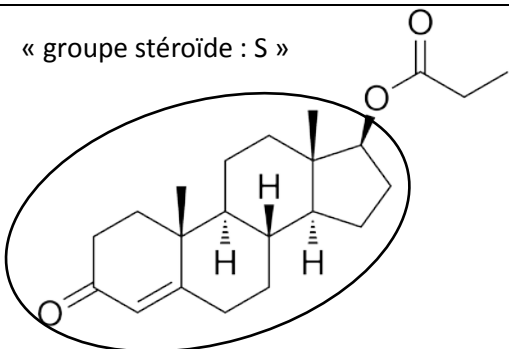
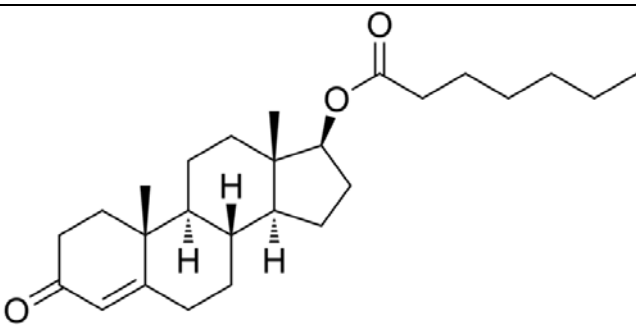
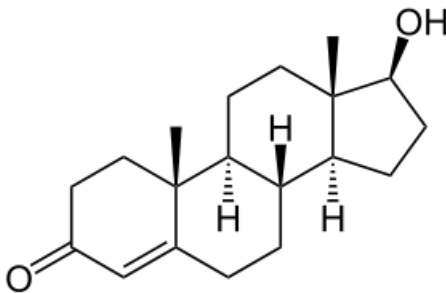
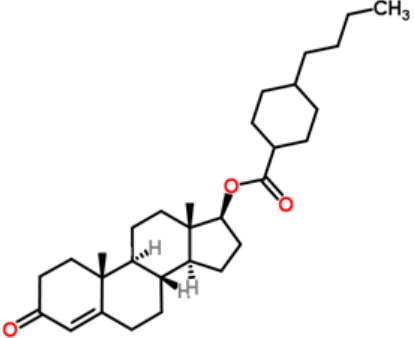
Document 2 :



- 8) Qu'entend-on par « exogène » ?
- 9) Quelle différence y a-t'il entre ¹³C et ¹²C ? Donner la masse molaire de ¹³C.

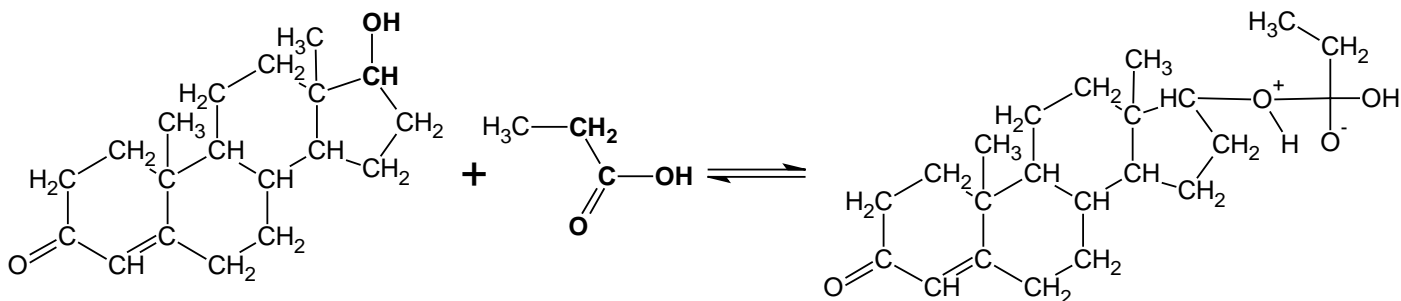
- 10) Sur le spectre de masse, on repère deux pics qui correspondent à des substances de masses molaires 44 et 45 g.mol⁻¹. A quoi correspondent-elles ?
- 11) D'après les documents fournis, proposer le nom d'un composé pouvant servir de « composé endogène de référence ».
- 12) Quel est le signe de δ_i (i = 1 ou 2) ? Justifier.
- 13) Une mesure conduit à : $\delta_1 = -9,0 \%$ et $\delta_2 = -6,9 \%$. L'échantillon considéré est-il suspect ? Justifier.

Ci-dessous sont données les formules topologiques de quelques stéroïdes.

<i>Propanoate de testostérone (1)</i>	<i>Enanthate de testostérone (2)</i>
« groupe stéroïde : S » 	
<i>Testostérone (3)</i>	<i>butyl-cyclohexylcarboxylate de testostérone (4)</i>
	

Il est possible d'obtenir la molécule (1) à partir de la molécule (3) par action d'un composé.

- 14) Donner sa famille chimique, son nom et sa formule topologique.
- 15) Ecrire l'équation de la réaction en adoptant la lettre S pour désigner le groupe stéroïde. Donner le nom de cette réaction. Est-elle totale ou limitée ? rapide ou lente ?
- 16) Dresser le tableau d'avancement pour un mélange équimolaire à 1,0 mol initiale de chaque réactif.
- 17) On donne une des étapes du mécanisme réactionnel de cette réaction. Rajouter les doublets non liants et les charges partielles sur **les parties en gras des molécules suivantes** et en déduire les centres donneurs d'électrons (nucléophiles) et accepteurs d'électrons (électrophiles). Représenter par une flèche courbe l'action de ces sites entre eux. Nommer cette étape.



L'administration orale et intramusculaire de testostérone « libre » est relativement inefficace en raison de l'élimination rapide de l'organisme par réactions cataboliques complètes par le foie.

Des préparations à libération contrôlée sont conçues pour fournir une vitesse lente et prolongée de l'absorption, afin de minimiser les fluctuations du profil de concentration plasmatique en fonction du temps, pendant l'intervalle entre les doses.

Les esters de testostérone sont ainsi considérés comme des « promédicaments », car ils sont métabolisés en stéroïde actif lorsque l'ester est hydrolysé en entrant dans la circulation générale.

Le tableau ci-dessous donne logP (P étant le coefficient de partage dans huile / eau) et la demi-vie de certains esters de stéroïdes, par rapport à la testostérone de méthyle :

Nom	P	Demi-vie
Enanthate de testostérone	$10^{6,73}$	4,5 jours
Propanoate de testostérone	$10^{4,77}$	2 jours
Testostérone	$10^{3,32}$	2 – 4 h
Butyl-cyclohexylcarboxylate de testostérone	$10^{8,44}$	29,5 jours

18) Définir la demi-vie d'un stéroïde.

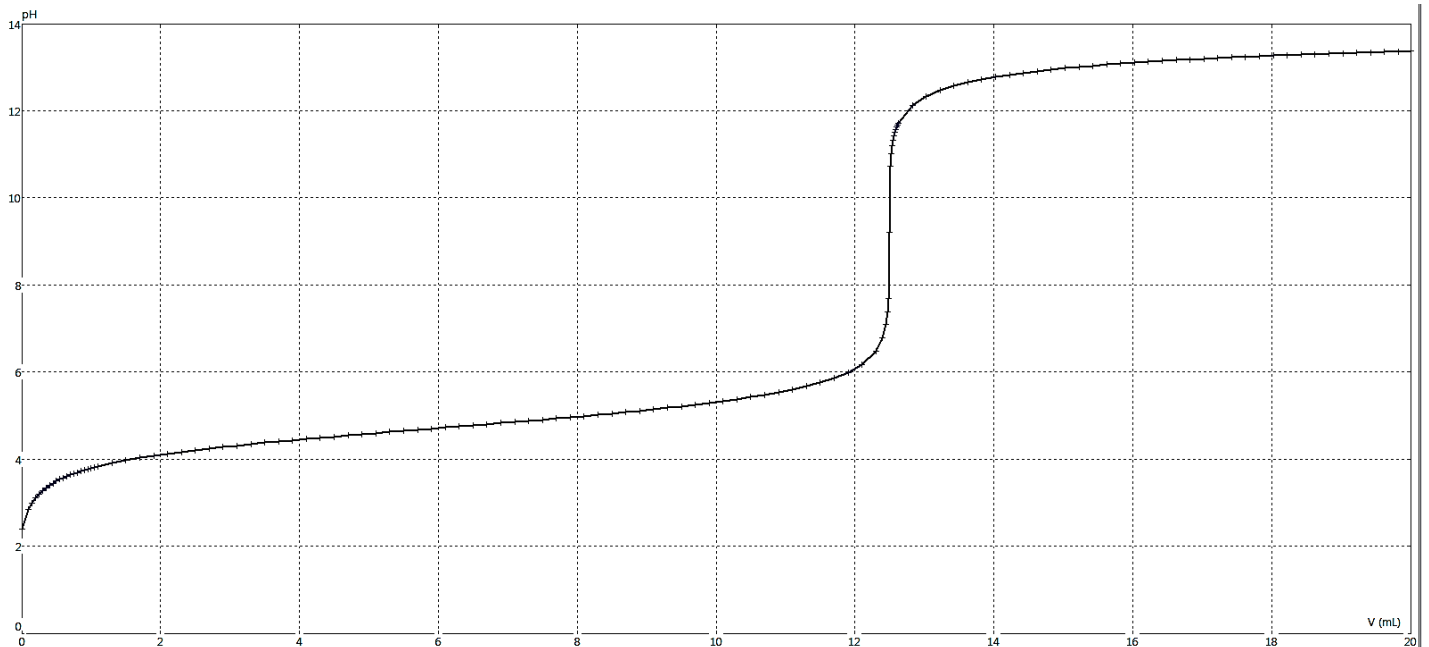
19) Définir le coefficient de partage P d'un composé A dans les deux solvants huile et eau.

20) Comment la demi-vie et le coefficient de partage sont-ils reliés à la structure de la molécule ?

21) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du propanoate de testostérone.

22) On peut suivre la cinétique de cette transformation en titrant, à intervalle de temps régulier l'acide propanoïque formé par la soude. Donner l'équation de la réaction acido-basique support du titrage. On donne les couples acido-basiques : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.

23) Le titrage pH-métrique d'un volume d'essai $V_0 = 10,0$ mL d'un mélange de propanoate de testostérone et d'eau par la soude à 1,0 mol/L après un temps $t = 10$ heures donne la courbe de la page suivante. Déterminer graphiquement le volume à l'équivalence du titrage et en déduire la quantité de matière d'acide présent dans le volume d'essai.



- 24) Sachant que le milieu réactionnel initial, de volume 100 mL, contenait 1.0 mol d'ester de testostérone, quel est le la quantité de matière de propanoate de testostérone restant au bout de 10 h d'hydrolyse ? Ce résultat est-il conforme à la valeur de la demi-vie de l'ester ?

III- Le sportif et son équipement

Le Nylon 6,6 :

En 1937, W.H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait aux Etats-Unis le brevet du nylon. Le nylon est un polyamide obtenu par une réaction chimique appelée polycondensation. C'est une réaction de polymérisation entre motifs monomères avec élimination de petites molécules. Une application industrielle est le « bas nylon » ou « soie synthétique ». Cette fibre est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, elle se dissout dans le phénol et fond à 263°C. Elle présente une meilleure élasticité que les fibres naturelles.

Le Nylon-6,6 est produit industriellement par réaction à 300 °C et sous pression entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque.

Le polymère a pour formule $\text{OH} - [-\text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}-]_n - \text{H}$.

Au laboratoire, on utilise plutôt le dichlorure d'hexanedioyle au lieu de l'acide. Dans un bécher, on verse avec précaution 10 mL d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle en solution à 5% en masse dans le dichlorométhane. Le long d'un agitateur en verre, on fait couler la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine. Il se forme deux phases. On rajoute quelques gouttes de phénolphaléine. À l'aide d'un crochet, on tire une fibre que l'on enroule autour d'un agitateur. On obtient un fil nylon rose. On effectue un lavage du fil à l'eau puis on le met à l'étuve.

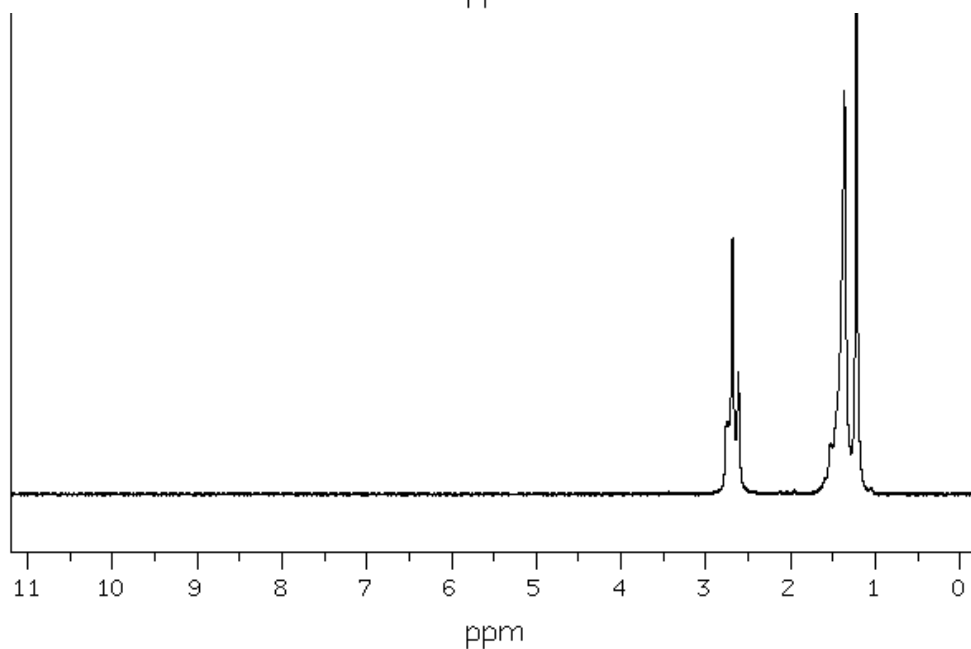
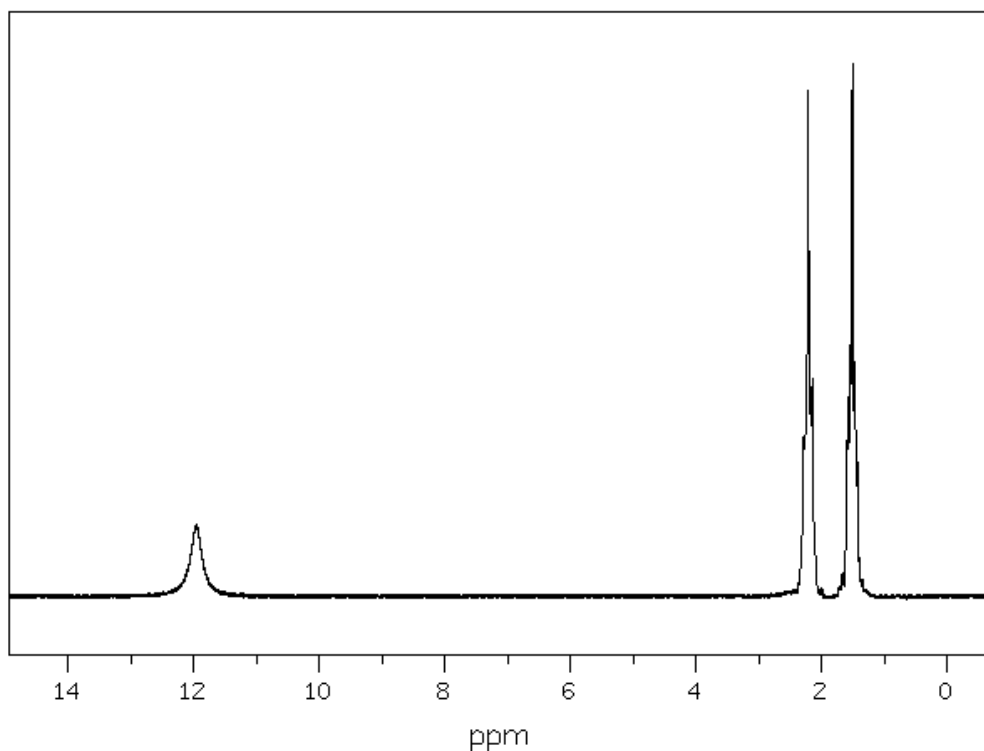
Données physico-chimiques :

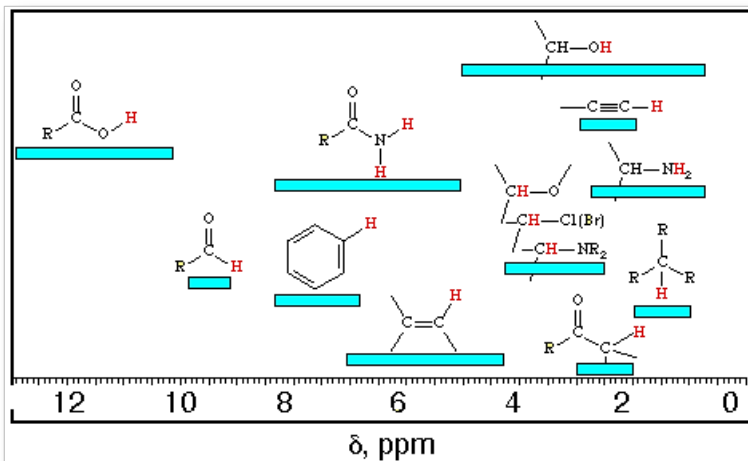
Espèces chimiques	Solubilité dans l'eau	Densité	Sécurité
Dichlorure d'hexanedioyle	Insoluble	1,1	Corrosif
Hexane-1,6-diamine	Soluble	0,9	Corrosif
Dichlorométhane	Insoluble	1,3	Inflammable

1. Nylon industriel

- Réécrire la formule du Nylon-6,6 en utilisant la représentation topologique. Entourer et nommer le groupe fonctionnel.
- Donner la formule semi-développée des deux monomères utilisés dans l'industrie : l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque (ou adipique).

- 3) Dans le texte on lit « avec élimination de petites molécules ».
Quelle petite molécule est éliminée lorsque le Nylon-6,6 est synthétisé à partir du diacide (acide hexanedioïque ou adipique) ? Justifier.
- 4) L'acide adipique est obtenu par oxydation basique du cyclohexanol par le permanganate de potassium solide. Le mélange réactionnel doit être chauffé modérément à reflux sous agitation (température ≤ 100 °C). Nommer le dispositif à mettre en place et réaliser un schéma soigneusement légendé.
- 5) Pourquoi utilise-t-on un support élévateur dans ce montage ?
- 6) Quelle est l'utilité de la pierre ponce ?
- 7) Il est possible de déterminer la masse molaire du polymère par chromatographie en comparant l'échantillon à des polymères de même nature et dont l'indice de polymérisation est connu avec une grande précision. Rappeler le principe de la chromatographie. Faire un schéma d'une chromatographie en cours d'éluion.
- 8) On a donné ci-dessous les spectres RMN des deux réactifs : acide adipique et hexaméthylène diamine. Identifier chaque spectre en utilisant trois arguments différents.





	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
Spectre 1	2,70	4 H	Singulet
	1,40 – 1,50	8 H	Multiplet
	1,20	4 H	triplet
Spectre 2	12,0	2 H	singulet
	2,21	4 H	Triplet
	1,51	4 H	triplet

2. Synthèse au laboratoire

Attention pour ces questions, reprendre le protocole décrit Page 10

- 9) À l'aide des données physico-chimiques, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.
- 10) Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.
- 11) Pourquoi qualifie-t-on cette polycondensation d'interfaciale ?
- 12) Dans quel état physique obtient-on la fibre de nylon ?
- 13) La solution aqueuse est colorée ainsi que la fibre de nylon. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?
- 14) Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?