

Académie de Poitiers
40^{èmes} Olympiades Académiques de la Chimie

Épreuve écrite du concours académique du Mercredi 17 Janvier 2024
Durée 2h : 14h-16h

Thème : Chimie et sport

CALENDRIER

- Les **16** premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez avertis **par mail** de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **31 janvier 2024** de 14h à 17h.
- Les **6** premiers à l'issue de ces 2 épreuves passeront une épreuve orale collaborative. Vous serez avertis **par mail** de votre participation éventuelle à cette **épreuve orale** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **14 février 2024** de 14h à 17h.
- Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à **Paris** les **14 et 15 mai** et 2024.



AVERTISSEMENT :

Le sujet comporte 2 parties indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.

Exercice 1 : Analyse d'une boisson énergisante.

Exercice 2 : Optimisation de la synthèse de l'éthanoate de benzyle.

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

Exercice 1 : Etude d'une boisson énergisante

Il convient de différencier boisson énergétique et boisson énergisante.

L'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA) fournit une explication à ce propos : « une boisson énergétique est un breuvage de l'effort, formulé pour fournir de l'énergie dans le cadre d'une grande dépense musculaire.

"Boisson énergisante" est une expression de marketing n'ayant ni réalité réglementaire ni nutritionnelle, relative aux boissons censées mobiliser l'énergie en stimulant le système nerveux. »



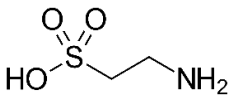
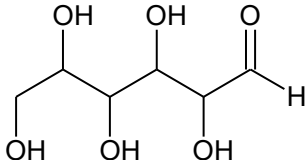
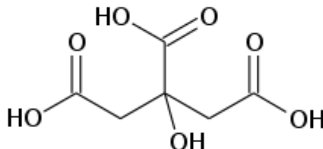
L'objectif de l'exercice est de déterminer la teneur en glucose d'une boisson énergisante par un dosage par étalonnage spectrophotométrique.

Document n°1 - Composition d'une boisson énergisante de 250 mL

Taurine : 1000 mg	Inosite : 50 mg	Adjuvants et additifs : acide citrique (E330) – arômes naturels et artificiels – colorants (caramel et riboflavine)
Glucuronolactone : 600 mg	Niacine : 20 mg	
Caféine : 80 mg	Vitamine B6 : 5 mg	
Saccharose : 21,5 g	Acide pantothénique : 5 mg	
Glucose : 5,25 g	Vitamine B12 : 0,005 mg	

1. Etude de quelques composants

Les représentations topologiques de quelques molécules présentes dans la boisson énergisante sont données dans le tableau ci-dessous.

Taurine	Glucose	Acide citrique
		

Q1. Entourer sur chaque molécule les groupes caractéristiques : une couleur par groupe. Nommer les familles fonctionnelles correspondantes (une fois suffira) en utilisant le même code couleur.

Q2. La taurine est un dérivé d'acide aminé soufré. Donner sa formule semi-développée.

Q3. La forme linéaire du glucose est encore appelée 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal. Justifier.

Q4. Calculer la masse totale de sucre présent dans la boisson énergisante.

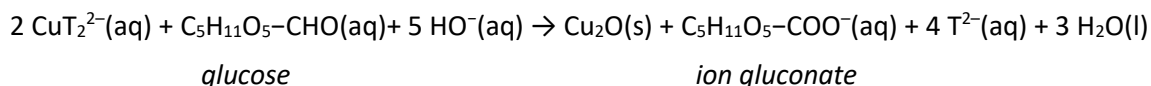
Q5. En déduire la proportion en masse du glucose par rapport aux sucres totaux.

2. Détermination de la teneur en glucose de la boisson

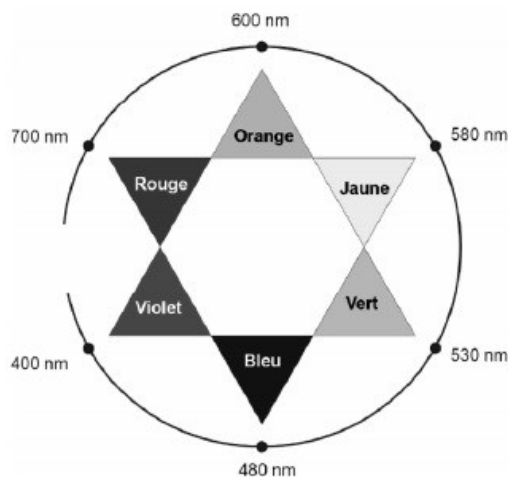
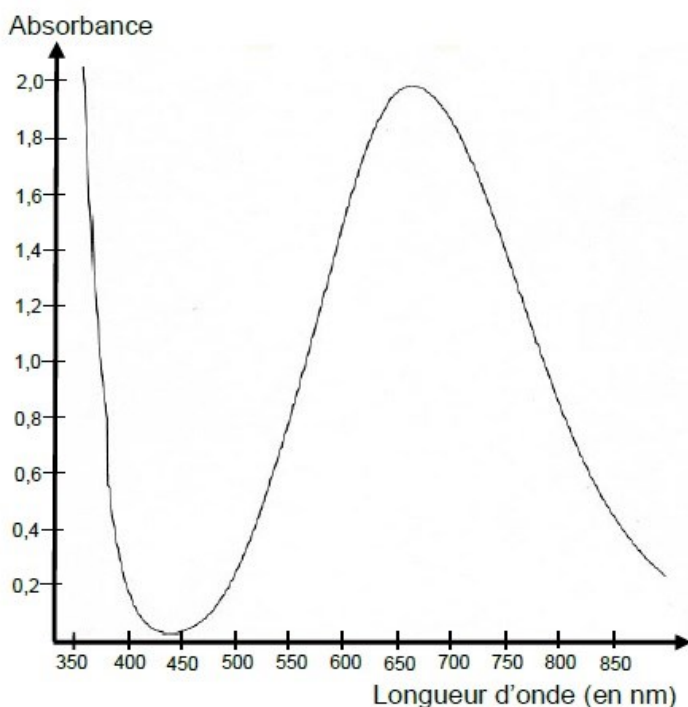
Pour doser le glucose présent dans la boisson énergisante, on prépare au préalable une solution de liqueur de Fehling de pH = 12. Elle contient des ions de formule $\text{CuT}_2^{2-}(\text{aq})$, seuls responsables de sa coloration bleue.

Lorsque l'on ajoute, à chaud, de la liqueur de Fehling à du glucose, celui-ci réagit avec les ions CuT_2^{2-} contenus dans la liqueur de Fehling. Cette transformation chimique est totale et produit des ions gluconate et un précipité d'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, de couleur rouge-brique.

L'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant cette transformation est :



Document n°2 - Spectre d'absorption de la liqueur de Fehling et cercle chromatique



Document n°3 - Protocole expérimental d'étalonnage

On réalise une courbe d'étalonnage selon le protocole expérimental suivant :

- ✓ Préparer une gamme de solutions aqueuses étalons de concentrations en masse C_m de glucose à partir d'une solution mère à $2,0 \text{ g.L}^{-1}$. Ces solutions étalons sont incolores.
- ✓ Faire réagir, une à une, $20,0 \text{ mL}$ de ces solutions étalons (mesurée à la pipette jaugée) avec $10,0 \text{ mL}$ de liqueur de Fehling (mesurée à la pipette jaugée) dans un bain-marie (environ 80°C) pendant 15 min ; il se forme le précipité rouge-brique Cu_2O .
- ✓ Laisser décanter et refroidir quelques minutes.
- ✓ Eliminer le précipité du mélange par filtration. Le filtrat obtenu est de couleur bleue.
- ✓ Remplir une cuve pour spectrophotomètre avec le filtrat et mesurer l'absorbance de la solution obtenue.

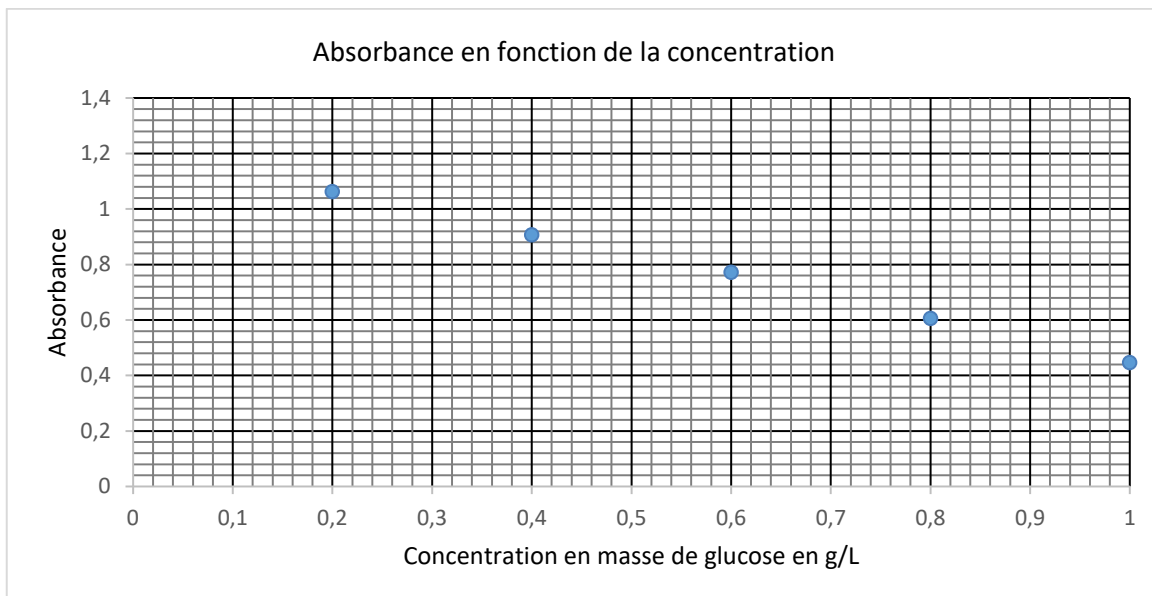
Q6. À l'issue de la réaction entre une solution étalon de glucose et la solution de liqueur de Fehling, le filtrat est de couleur bleue. Identifier le réactif limitant.

Q7. Justifier la couleur de la solution de liqueur de Fehling.

Q8. Proposer une longueur d'onde optimale pour régler le spectrophotomètre afin de réaliser les mesures.

Q9. Expliquer pourquoi l'absorbance du filtrat diminuera lorsque la concentration en masse de glucose augmentera.

Le protocole du document n°3 a été réalisé et la courbe d'étalonnage suivante a été obtenue :



Document n°4 - Protocole expérimental

Pour déterminer la concentration en masse de glucose de la boisson, on suit le protocole suivant :

- ✓ La boisson étant colorée, elle est dans un premier temps mélangée avec du charbon végétal. Le mélange est ensuite filtré et on recueille une boisson décolorée.
- ✓ La boisson est trop concentrée, il faut la diluer d'un facteur 100 pour obtenir la solution diluée S'.
- ✓ On réalise le même protocole expérimental que pour les solutions étalons avec la solution diluée S' et on mesure son absorbance : $A' = 1,048$

Q10. Calculer le volume de la boisson décolorée à utiliser pour préparer $V_{\text{ECH}} = 100$ mL de la solution diluée S'. Préciser la verrerie à utiliser.

Q11. Déterminer la concentration massique en glucose dans la boisson diluée.

Q12. En déduire la masse de glucose présente dans la boisson énergisante du commerce.

Q13. Ce résultat est-il conforme aux indications de l'étiquette ?

Ecart relatif : $\frac{|m_{\text{theo}} - m_{\text{exp}}|}{m_{\text{theo}}}$

Exercice 2 : Optimisation de la 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.






Cet exercice a pour objectif d'étudier dans un premier temps les espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'éthanoate de benzyle, puis d'étudier les conditions d'optimisation de cette synthèse.

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 volumique (g.mL ⁻¹)	1,05	1,04	1,06	-	1,00	0,78
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	60	108	150	98	18	84
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	-

➤ Densité de l'eau salée saturée : d = 1,25

➤ Concentration de référence : c° = 1,0 mol.L⁻¹

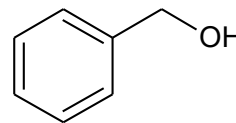
1. Des réactifs aux produits de la synthèse

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

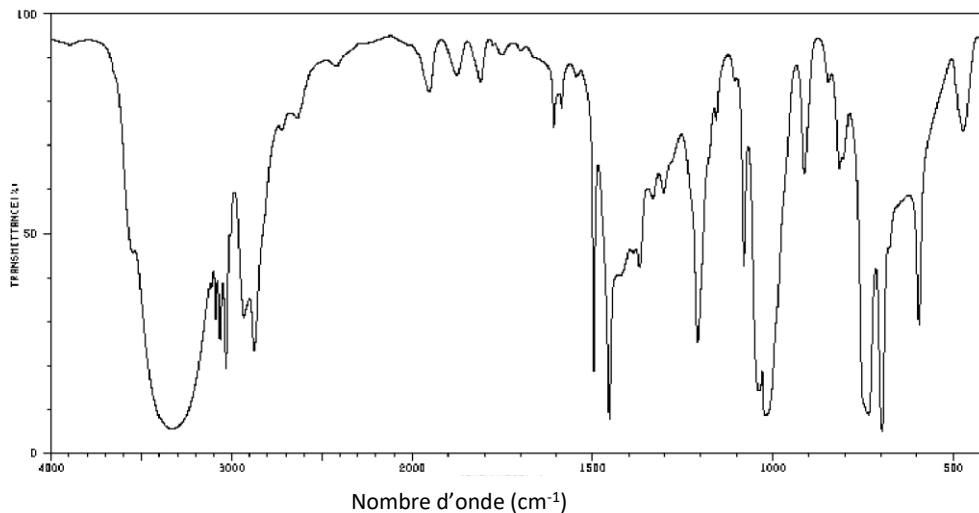
Q14. Donner la représentation semi-développée de la molécule d'acide éthanoïque.

Q15. On donne ci-dessous les spectres infrarouges des deux réactifs de la synthèse.

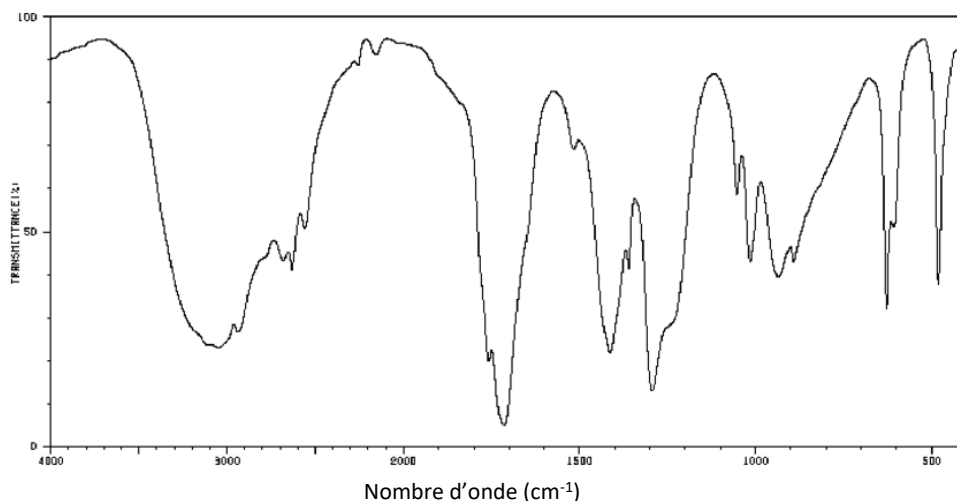
Identifier, en justifiant, le spectre correspondant à l'alcool benzylique, dont la représentation topologique est la suivante :



Spectre A



Spectre B



Q16. Identifier la représentation topologique de l'éthanoate de benzyle.

Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3

Q17. Écrire à l'aide des formules brutes dans le tableau d'avancement fourni, l'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate de benzyle. Identifier l'autre espèce chimique produite. Justifier.

Q18. Compléter le tableau d'avancement fourni sur la fiche réponse. On notera n_1 la quantité de matière initiale en alcool benzylique et n_2 la quantité de matière initiale en acide éthanoïque.

Q19. Donner l'expression du quotient de réaction Q_R de cette réaction d'estérification.

Attention, lors de cette réaction de synthèse, l'eau ne peut pas être considérée comme un solvant !

2. Optimisation de la synthèse au laboratoire de l'éthanoate de benzyle

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 à air, dans un bain-marie et chauffer en maintenant la température constante.

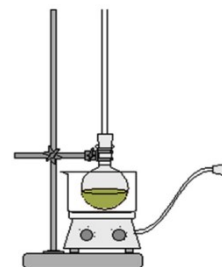


Figure 1. Schéma du montage expérimental

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

Q20. Indiquer les consignes de sécurité à adopter lors de la manipulation. Justifier.

Q21. Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

Q22. En exploitant les résultats expérimentaux, indiquer les conditions expérimentales permettant d'optimiser la cinétique de cette synthèse.

Q23. Le suivi cinétique a été effectué par chromatographie. Justifier, à l'aide du chromatogramme de la **Figure 2**, que la réaction soit lente et non totale.

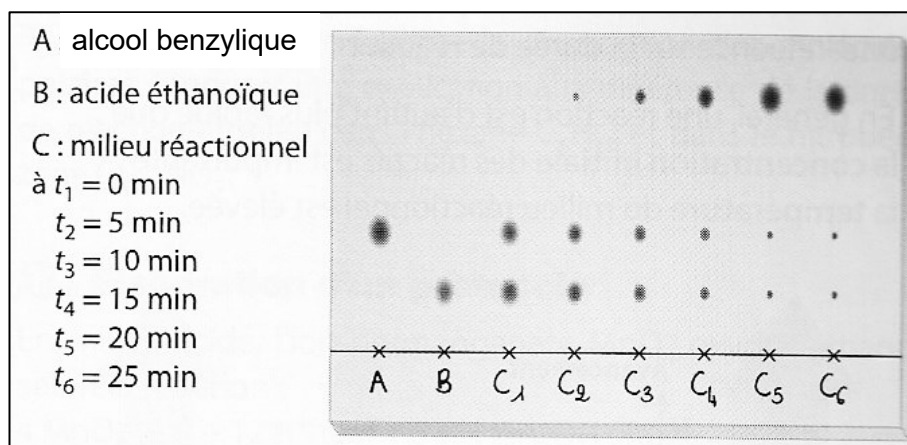


Figure 2 : Chromatogramme

On s'intéresse désormais exclusivement à l'expérience 4.

A la fin de la synthèse, on ajoute 100 mL d'eau glacée (il faut éviter l'hydrolyse de l'ester) dans le ballon avant de verser son contenu dans un bécher de 250 mL.

Le mélange contient l'acide éthanoïque qui n'a pas réagi et l'acide sulfurique. Ces deux acides sont responsables de l'acidité totale de la solution.

On procède au titrage acido-basique de ce mélange par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (K^+ (aq) ; $HO^-(aq)$) de concentration $C_B = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie et les courbes $\text{pH} = f(V_B)$ et $d\text{pH} / dV = f(V_B)$ sont représentées à la **Figure 3**.

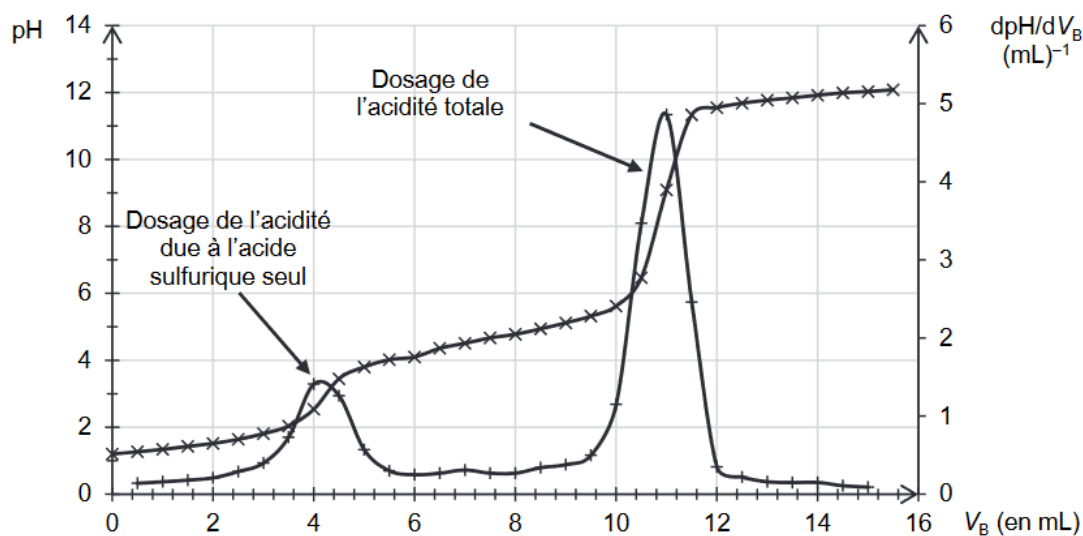


Figure 3. Courbes expérimentales obtenues lors du titrage de la phase aqueuse

- Q24.** Déterminer les quantités de matière des réactifs dans le mélange initial de l'expérience 4.
- Q25.** Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'acide éthanoïque et l'ion hydroxyde.
- Q26.** Déterminer le volume V_E d'hydroxyde de potassium nécessaire pour titrer l'acide éthanoïque restant.
- Q27.** Définir l'équivalence et en déduire la quantité de matière d'acide éthanoïque restant à la fin de la synthèse.
- Q28.** Déterminer la valeur de l'avancement final et en déduire la valeur du rendement de la synthèse.
- Q29.** Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction à 60°C .
- Q30.** En vous aidant des questions précédentes, déterminer la valeur de l'avancement final atteint **dans le cadre de l'expérience 3**.
- Q31.** Montrer alors que le rendement de la synthèse est d'environ 66 % dans le cadre l'expérience 3.
- Q32.** En déduire un moyen d'optimiser le rendement de cette synthèse.

A l'issue du titrage, on procède au relargage en ajoutant 36 g de chlorure de sodium au mélange de manière à saturer la phase aqueuse en sel. On peut alors séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Q33. Nommer la verrerie permettant de séparer les 2 phases. La schématiser et faire figurer la position et la composition de chacune des phases.

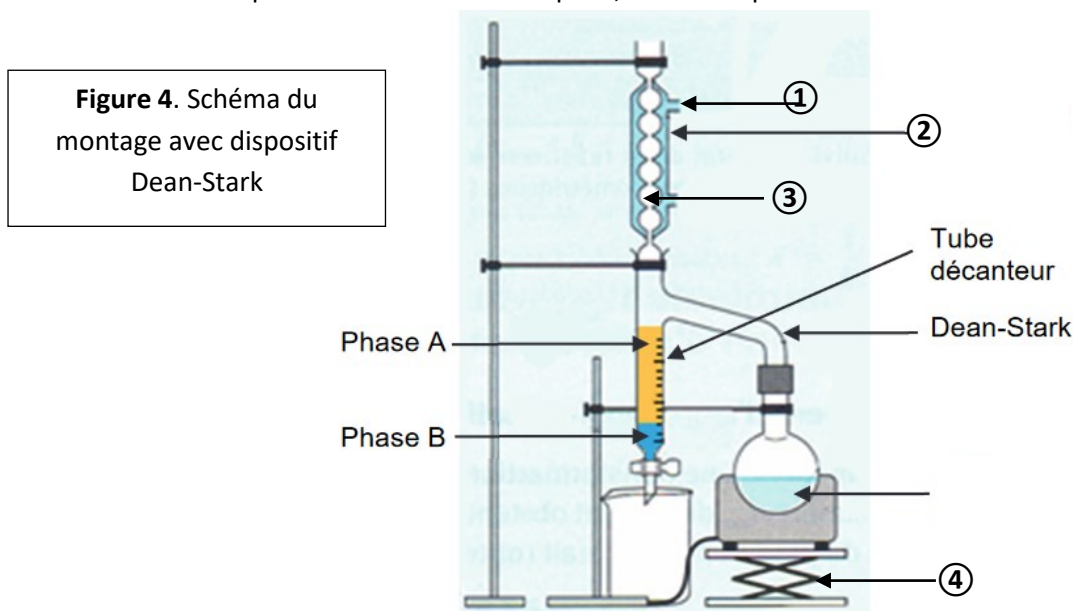
Q34. Quelle méthode proposeriez-vous pour isoler l'éthanoate de benzyle ?

3. Amélioration du rendement de la synthèse grâce à l'utilisation d'un tube décanteur de Dean-Stark

On réalise de nouveau l'expérience 3 mais en utilisant un dispositif de Dean-Stark (voir **figure 4**), qui permet de séparer en continu l'eau formée du reste du milieu réactionnel.

Le tube décanteur de ce dispositif est initialement vide. Un volume de 30 mL de cyclohexane est ajouté initialement dans le milieu réactionnel, puis on chauffe à reflux le mélange réactionnel.

On suppose que seuls l'eau et le cyclohexane se vaporisent alors que les réactifs et l'éthanoate de benzyle restent dans le ballon. Le cyclohexane et l'eau se liquéfient dans le réfrigérant à eau et tombent dans le tube décanteur du Dean-Stark. Lorsque le tube décanteur est plein, l'excès de phase A s'écoule dans le mélange réactionnel.



Q35. Légendez le schéma.

Q36. Identifier la nature des phases A et B présentes dans le tube décanteur. Justifier.

Q37. Indiquer l'intérêt de ce dispositif pour optimiser cette synthèse. Vous vous appuyerez sur l'expression du quotient de réaction.

Q38. Lorsque la transformation est terminée, le volume d'eau recueilli dans le tube décanteur est de $V = 1,8$ mL. En déduire la quantité de matière d'ester formé et conclure quant à l'efficacité de ce dispositif.