

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

Épreuve écrite du concours académique du Mercredi 15 Janvier 2025
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 mercredi **29 janvier 2025** 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 mercredi **19 février 2025** de 14h à 17h.
- Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à **Paris** les **14 et 15 mai 2025**.



AVERTISSEMENT :

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

Exercice 1 : Boisson à base de coca.

Exercice 2 : L'acide lactique, de la course à pied à la chimie verte

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

Exercice 1 : Boisson à base de coca

Au XIX^{ème} siècle, une boisson à base de feuilles de coca et de noix de cola était préconisée par son inventeur comme remède contre les problèmes gastriques. Cette boisson est actuellement vendue comme soda.

Sur l'étiquette de cette boisson, on peut lire la liste d'ingrédients suivante : eau gazéifiée au dioxyde de carbone ; sucre ; colorant (caramel) ; conservateur (acide benzoïque) ; acidifiant (acide phosphorique) ; extraits végétaux ; arômes naturels (extraits végétaux dont caféine).

Dans cet exercice on s'intéresse à différentes espèces chimiques présentes dans la composition de cette boisson.

Données :

- pH de la boisson au cola étudiée : 2,5 ;
- numéros atomiques et masses molaires atomiques :

	H	C	N	O	P
Z	1	6	7	8	15
M (en g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	31,0

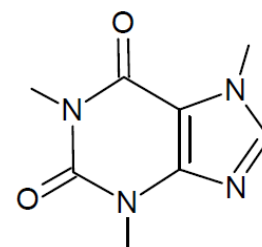
- la Dose Journalière Admissible (DJA) est la dose maximale d'une substance (exprimée en mg par kg de masse corporelle et par jour) à laquelle on peut être exposé de façon répétée sans risque pour la santé :

	Acide phosphorique	Caféine
DJA adulte (mg.kg ⁻¹ .jour ⁻¹)	70	5

- pour un enfant de 30 kg, l'apport quotidien de caféine ne doit pas dépasser 75 mg, ce qui correspond environ à deux canettes de soda de 33 cL.

1. La caféine

La formule topologique de la molécule de caféine est représentée ci-contre :



Q1. Ecrire la formule semi-développée de la molécule de caféine en y faisant figurer les doublets non-liants.

Q2. Sur le schéma précédent, entourer et nommer 2 groupes fonctionnels différents.

Q3. Déterminer la formule brute de la caféine.

Q4. À l'aide des données fournies, évaluer la concentration molaire approximative de la caféine dans le soda.

2. Extraction de la caféine

Données :

	Dans le dichlorométhane	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 65°C
Solubilité de la caféine	importante	faible	très importante

- Le dichlorométhane a pour densité 1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience.
- Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.

L'extraction de la caféine se fait en quatre étapes :

Étape 1 : On ajoute à 40 mL de la boisson au cola une solution de carbonate de calcium afin d'obtenir un pH = 9.

Étape 2 : On introduit sous la hotte la solution dans une ampoule à décanter et on ajoute 20 mL de dichlorométhane. On agite pendant 5 minutes puis on décante et on prélève la phase organique.

Étape 3 : On ajoute du sulfate de magnésium anhydre à la phase organique puis on la filtre.

Étape 4 : Après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.

Q5. Dessiner l'ampoule à décanter de l'étape 2 et indiquer la position des phases aqueuse et organique. Dans quelle phase se trouve la quasi- totalité de la caféine extraite? Justifier vos réponses.

Q6. Dans l'étape 2, quelle technique est mise en œuvre ?

Q7. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre utilisé dans l'étape 3 ?

Q8. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.

Q9. Citer une méthode d'identification d'un solide.

Lorsque la caféine est contenue dans des feuilles de thé par exemple, l'étape 1 est remplacée par un chauffage à reflux des feuilles dans de l'eau distillée.

Q10. Schématiser et légènder le montage de chauffage à reflux.

Q11. En utilisant les données, justifier la nécessité d'un chauffage.

3. Dosage de la caféine

On dispose d'une solution de caféine dans le dichlorométhane de concentration 32 mg.L^{-1} .

On désire préparer des solutions étalons de concentrations 4 mg.L^{-1} , 8 mg.L^{-1} , 12 mg.L^{-1} et 16 mg.L^{-1} .

Q12. Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution étalon de caféine de concentration 16 mg.L^{-1} . Justifier votre choix.

Matériel à disposition :

- béchers de 100 mL et 200 mL ;
- fioles jaugées de 50,0 mL ; 100,0 mL ;
- pipettes jaugées de 20,0 mL et 25,0 mL ;
- éprouvette graduée de 25 mL.

On a tracé ci-dessous (figure 1) le spectre d'absorption de la caféine entre 220 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine.

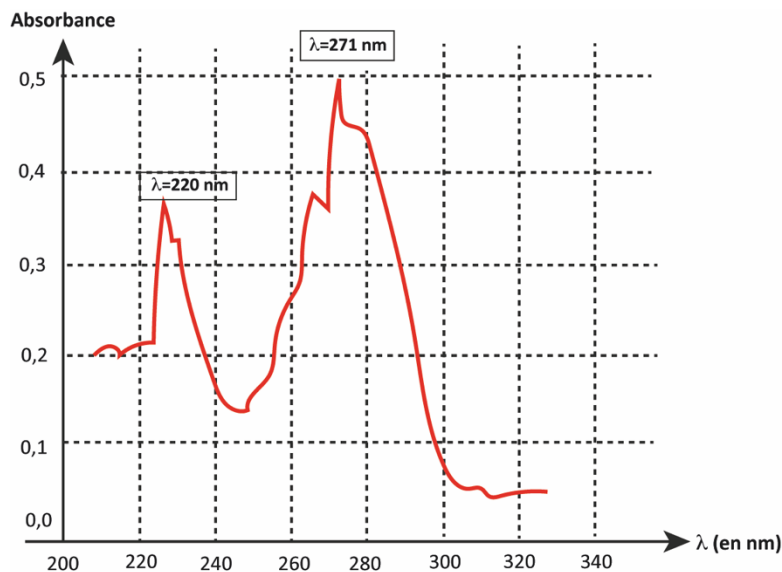


figure 1

Q13. Dans quel domaine de longueurs d'onde travaille-t-on ?

Q14. Proposer une longueur d'onde optimale pour régler le spectrophotomètre afin de réaliser les mesures.

Q15. Comment allez-vous faire le « blanc » ?

On mesure les absorbances des 5 solutions de caféine. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe d'étalonnage $A = f(t)$ ci-dessous (figure 2).

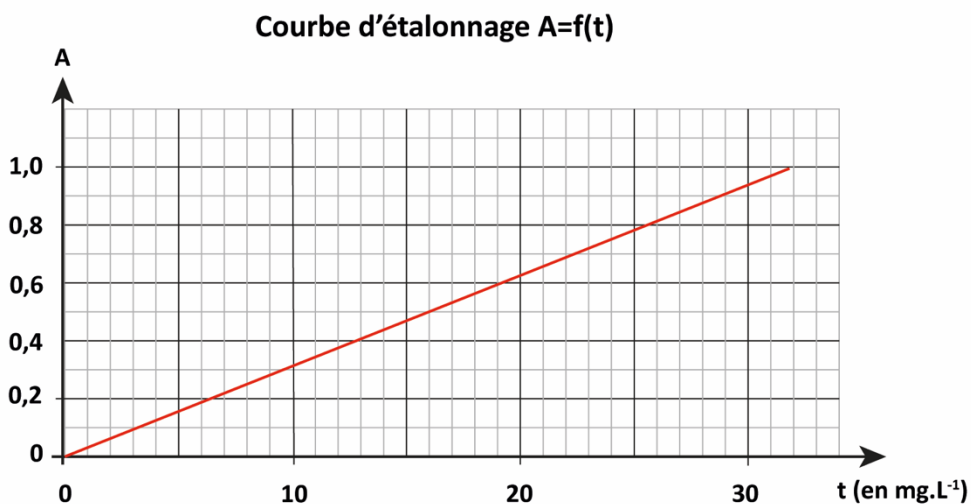


figure 2

Q16. Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de la boisson diluée 10 fois dans le dichlorométhane. On trouve $A_1 = 0,35$. Déterminer précisément la concentration en caféine de la boisson.

Q17. Cette concentration est-elle cohérente avec la valeur obtenue à la question **Q4** ? On calculera un écart relatif.

3. L'acide phosphorique

Des études récentes laissent penser que l'acide phosphorique H_3PO_4 contenu dans certains sodas au cola est responsable d'un accroissement des risques d'insuffisance rénale et d'ostéoporose s'il est consommé en quantités trop importantes.

Cette partie vise à évaluer la consommation maximale de soda sans que l'acide phosphorique ne présente un risque pour la santé.

Dosage de l'acide phosphorique dans le soda étudié

Pour déterminer la concentration en acide phosphorique dans le soda, on dégaze un volume $V_0 = 10,0$ mL de soda afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous.

On réalise ensuite le titrage de la boisson dégazée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$; $HO_{(aq)}$) de concentration molaire $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie

On donne ci-dessous les mesures effectuées lors de ce titrage, V étant le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé :

V (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH	2,9	3,1	3,2	3,3	3,6	4,5	5,8	6,2	6,3	6,4	6,4

Dans cette partie, on admet que seul le couple $H_3PO_{4(aq)}/H_2PO_{4(aq)}^-$ intervient et que l'acide benzoïque étant en faible quantité, sa présence influe très peu sur le dosage de l'acide phosphorique.

Q18. Combien de bouteilles de soda de 1,5 L une personne adulte de 70 kg peut-elle consommer par jour, sans que l'acide phosphorique ne présente un risque pour la santé ?

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Exercice 2 : L'acide lactique, de la course à pied à la chimie verte

Partie 1 : Course à pied et acide lactique

La course à pied est l'un des meilleurs moyens de s'entretenir physiquement. La chimie est à même d'apporter des réponses aux questions que peut se poser un coureur.

Au sein de la grande famille des sucres, à chacun son rôle et son utilité pour le sportif ! Le saccharose ou sucre de table apporte une énergie immédiatement utilisable par les muscles. Les glucides complexes (riz, pâtes, pommes de terre, semoule...) sont quant à eux chargés de transformer l'énergie mise en réserve sous forme de glycogène au niveau des muscles et du foie.

<https://sante.lefigaro.fr/article/sport-comment-adapter-sa-consommation-de-sucre-avant-et-apres-l-effort>

Le muscle assure ses réserves en glycogène uniquement à partir de glucose, en effet le fructose ne peut pas pénétrer dans le muscle faute de récepteurs.

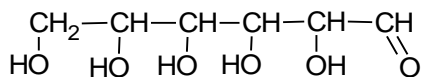
D'après Running Coach – HS n°9 – janvier / février 2016 - p 54

Contrairement au glucose, le fructose possède un index glycémique bas. Il entraîne une hausse rapide de la glycémie, peu élevée mais constante, fournissant une énergie durable dans le temps. Il permet de réguler la glycémie et de reconstituer spécifiquement le glycogène hépatique en phase de récupération.

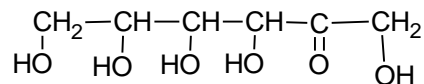
https://www.therascience.com/fr_lu/la-nutrition-base-de-la-performance-sportive

Données :

- Masse molaire du glucose : $180,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Formules semi-développées :



Glucose



Fructose

Q19. Expliquer pourquoi ces deux molécules sont isomères.

Q20. Expliquer, en vous aidant des textes introductifs, pourquoi les boissons énergétiques qui mélangent plusieurs types de glucides sont conseillées pendant un marathon.

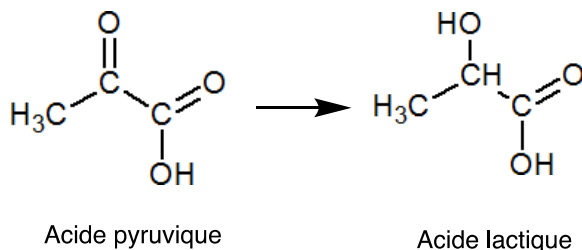
La Société Internationale de Nutrition Sportive préconise de consommer par heure 30 à 60 g de glucides, à raison de petites portions de 15 à 30 cl toutes les 15 minutes, sans dépasser 800 mL.

Q21. Quel volume maximal d'une solution à $0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, contenant 1,5 fois plus de glucose que de fructose, le coureur peut-il boire par heure ?

Lors de l'effort sportif, le glucose est dégradé par l'organisme en acide pyruvique. Selon les conditions d'oxygénation, l'acide pyruvique $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ sera dégradé à son tour :

- soit en dioxyde de carbone et en eau (milieu aérobie),
- soit en acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ en milieu insuffisamment oxygéné lors d'un effort anaérobie.

On s'intéresse à la transformation de l'acide pyruvique en acide lactique suite à une oxygénation insuffisante.



Q22. Écrire la demi-équation électronique de la réduction de l'acide pyruvique en acide lactique. Justifier qu'il s'agit bien d'une réduction.

Données :

- Le pH sanguin est d'environ 7,4.
- Le pKa du couple acide lactique / ion lactate est de 3,9 à 37°C .

Q23. Le nom de l'acide lactique en nomenclature officielle est acide 2-hydroxypropanoïque. Entourer les groupes caractéristiques sur la molécule et justifier son nom officiel.

Q24. Écrire l'équation de la réaction acido-basique de l'acide lactique avec l'eau à l'aide des représentations de Lewis.

Q25. En utilisant le formalisme des flèches courbes, indiquer le mécanisme réactionnel.

Q26. Construire le diagramme de prédominance du couple acide lactique / ion lactate.

Q27. Un coureur, après une course longue et intense, fait la remarque suivante : « j'ai de l'acide lactique plein les jambes ». En utilisant le diagramme précédent, commenter sa remarque.

Partie 2 : Acide lactique et chimie verte

Document 1 : Synthèse d'un solvant agrosourcé : le lactate d'éthyle.

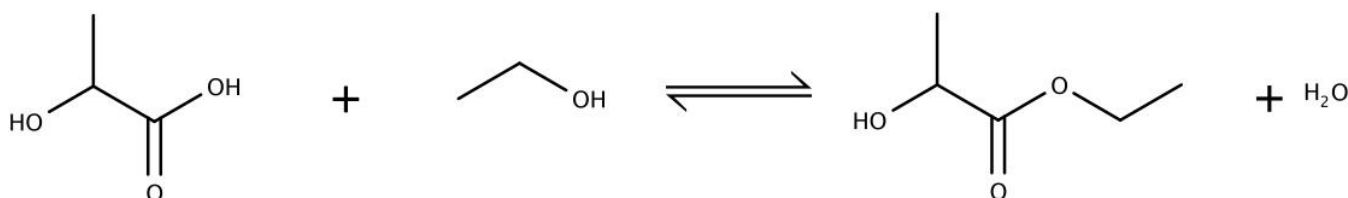
Les solvants constituent une classe de substances largement utilisées dans de nombreux secteurs économiques où ils jouent des rôles divers. Ce sont des liquides capables de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres composés sans engendrer de modifications chimiques. Cependant, les solvants traditionnels sont généralement des composés organiques volatils, nocifs pour la santé et pour l'environnement. Dans ce contexte, de nouveaux solvants, non toxiques et biodégradables, sont apparus sur le marché.

Le lactate d'éthyle est l'un de ces solvants agrosourcés. Il est produit par estérification de l'acide lactique avec l'éthanol (produit par fermentation de sucres). Un problème majeur de cette réaction est qu'elle est équilibrée. Pour obtenir un rendement correct, il est donc nécessaire de déplacer l'équilibre. Ceci est notamment possible en utilisant un excès d'éthanol.

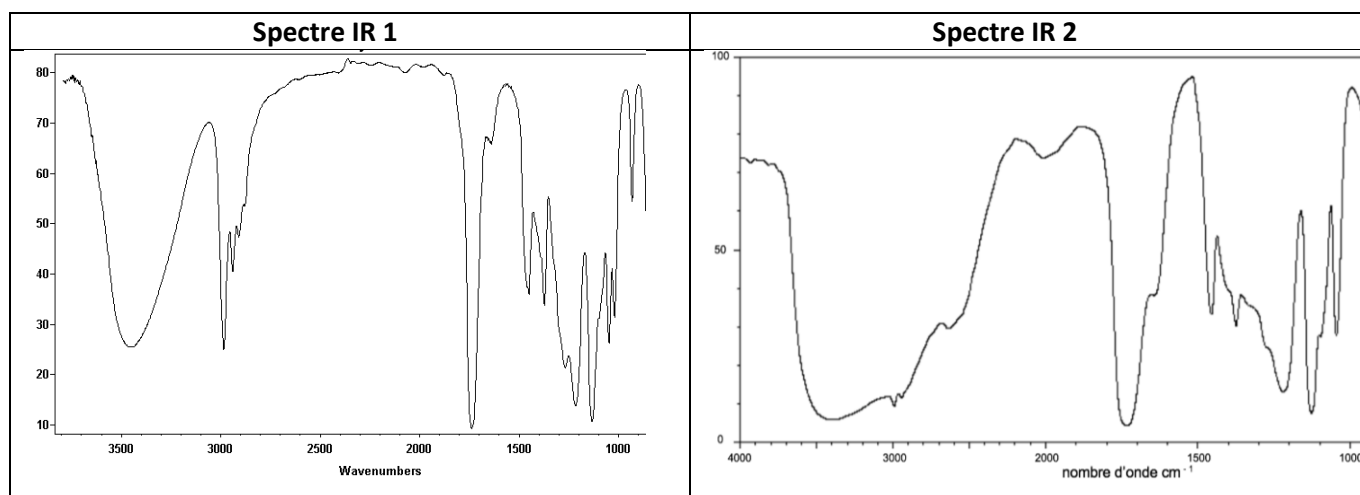
Une autre solution est d'ajouter au milieu réactionnel un solvant insoluble dans l'eau dans lequel le lactate d'éthyle est plus soluble que dans la phase de départ (acide lactique, éthanol).

D'après <https://patents.google.com/patent/WO2011107712A1/fr>

Le lactate d'éthyle est synthétisé par action de l'éthanol sur l'acide lactique. L'eau constitue un sous-produit de la réaction. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :



Q28. Les spectres Infrarouge de l'acide lactique et du lactate d'éthyle sont donnés ci-dessous. Associer chaque spectre à la molécule correspondante en justifiant.



➤ Table spectroscopique infrarouge simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H alcool	3200 - 3400	forte, large
O – H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
C-H tétraédrique	2 800 - 3 100	Variable, Moyenne à forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide carboxylique	1680 - 1710	forte

L'estérification est réalisée selon deux modes opératoires :

Procédé a : La synthèse de lactate d'éthyle est réalisée dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Les quantités suivantes de réactifs sont introduites dans le réacteur : 84,0 mL d'éthanol et 39,0 g d'acide lactique. 0,33 g d'acide sulfurique est ajouté aux réactifs. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique et porté à la température de 80 °C.

Procédé b : La synthèse de lactate d'éthyle est réalisée de la même manière que pour le procédé a mais en ajoutant un solvant d'extraction aux réactifs.

On obtient les résultats suivants :

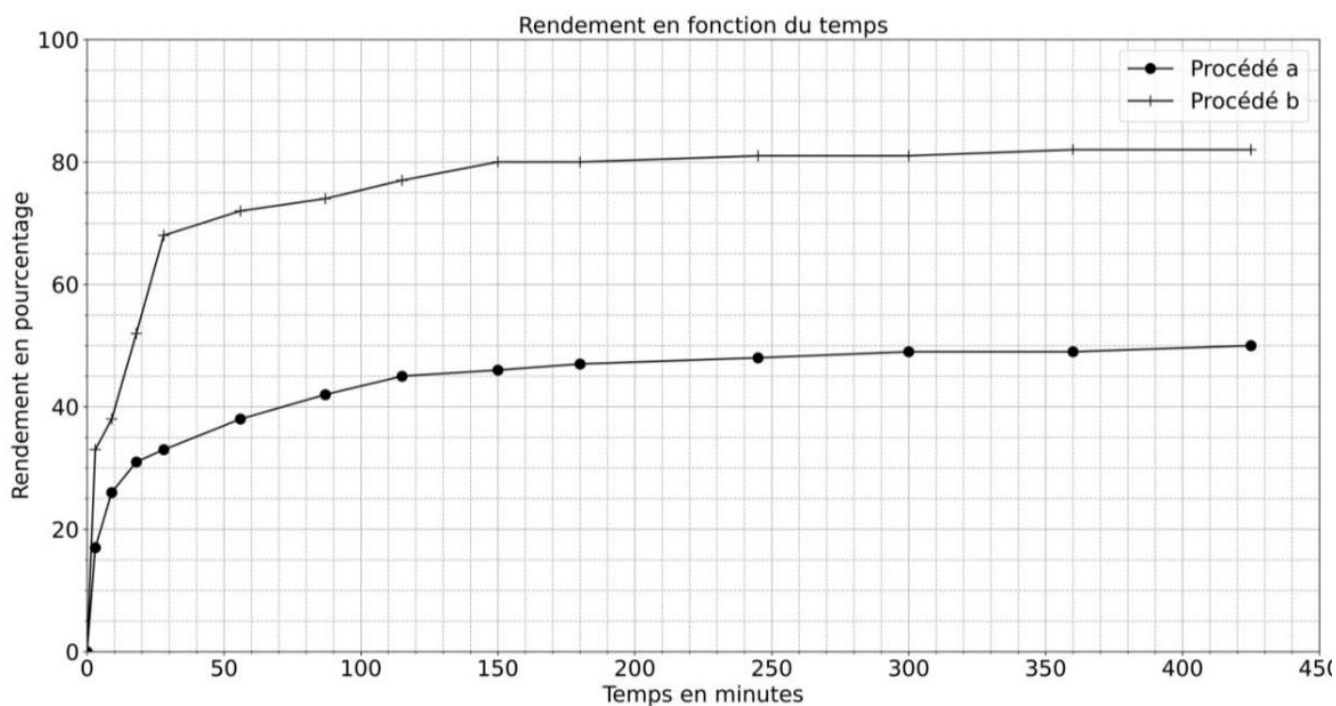


Figure 3. Évolution temporelle du rendement de la réaction d'estérification suivant le procédé a ou b.

Données :

➤ Caractéristiques physiques de quelques espèces chimiques :

	Acide lactique	Éthanol	Lactate d'éthyle
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	90,0	46,0	118
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,25	0,789	1,03

➤ Solubilités dans le solvant d'extraction utilisé lors de la synthèse b du lactate d'éthyle :

	Acide lactique	Éthanol	Lactate d'éthyle	Eau
Solubilité dans le solvant d'extraction du procédé b	insoluble	insoluble	soluble	insoluble

Q29. Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

Q30. Vérifier par calcul que l'éthanol est en excès dans les procédés a et b décrits précédemment.

Q31. En utilisant la figure 3, indiquer le procédé le plus efficace. Justifier.

Q32. Calculer la masse de lactate d'éthyle obtenue expérimentalement avec le procédé le plus rapide.

Q33. Donner l'expression du quotient Q_r de la réaction d'estérification étudiée.

Q34. Le lactate d'éthyle étant plus soluble dans le solvant introduit dans le procédé b que dans la phase de départ (acide lactique, éthanol), justifier que l'ajout d'un solvant lors de la synthèse du lactate d'éthyle permette de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification.