XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE - SUJET

DOCUMENT DESTINE AU JURY

Durée de l'épreuve : 3h30

Le document comporte 6 pages.

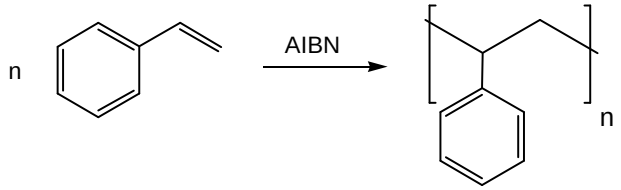
NOTES IMPORTANTES

- ***Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies en annexe.***
- ***Les manipulations devront s'arrêter à 11h45, les quinze dernières minutes de l'épreuve étant réservées à la communication orale (partie III de ce sujet).***
- ***Une « feuille de résultats » est fournie. Elle sera remplie au fur et à mesure de l'avancée du travail et comportera toutes les réponses relatives à la partie expérimentale.***
- ***L'évaluation portera sur la qualité des gestes expérimentaux, la compréhension des principes et phénomènes, le rendement de la synthèse, la qualité du produit obtenu et la précision du travail.***

TOUT MANQUEMENT AUX REGLES DE SECURITE SERA SEVEREMENT SANCTIONNE.

INTRODUCTION :

Les polymères sont très utilisés dans le sport car ils constituent souvent les matériaux de base à la construction du matériel utilisé par les sportifs. On peut citer par exemple le polyuréthane utilisé dans les combinaisons des nageurs et ayant permis entre 2005 et 2009 une spectaculaire amélioration des performances, certains allant jusqu'à évoquer un « dopage technologique ». L'utilisation des polymères dans l'élaboration des équipements du sportif constitue aujourd'hui, avec la pharmaceutique, le principal lien entre sportifs et chimistes. Pour illustrer cette contribution des chimistes à la pratique du sport, on propose, dans ce TP, la fabrication d'un polymère : le polystyrène.



Bien que l'utilisation principale de ce polymère soit essentiellement le conditionnement de produits et l'isolation thermique, il est employé dans le nautisme et dans le domaine du surf pour la fabrication des planches.

La production annuelle de polystyrène est de 17 millions de tonnes dont 3,1 millions de tonnes en Europe. C'est un secteur économique important de l'industrie chimique, notamment en France, avec plusieurs sites de productions assurant des emplois dans des zones géographiques actuellement lourdement touchées par les difficultés économiques. On peut citer les usines de *Total Petrochemical* à Carling (Moselle), à Gonfreville (Manche), celles de *Nova Chemicals* à Ribécourt (Oise) et à Berre l'Etang (Bouches du Rhône), ou encore celle d'Innovene à Wingles (Pas-de-Calais).

Ce TP comporte deux grandes phases de manipulation :

- la synthèse radicalaire du polystyrène à partir de styrène commercial,
- la caractérisation du polystyrène obtenu par une détermination de sa masse molaire moyenne par CCM.

L'odeur du styrène est forte et désagréable. On veillera à travailler sous la hotte pour le prélèvement, à boucher les récipients contenant ce produit et à stocker sous la hotte la verrerie souillée.

I. Préparation du polystyrène

1. Lavage du styrène

Le styrène commercial utilisé contient une faible quantité de stabilisant, le 4-tertbutylcatéchol (environ 15 mg par kg de styrène), inhibiteur de réactions radicalaires. Il permet d'empêcher la polymérisation du styrène dans la bouteille.

Envisager un mode opératoire permettant de séparer le 4-tertbutylcatéchol du styrène dans le but d'obtenir au moins 5 mL de styrène pur et sec pour la suite du TP. Pour cela vous disposez des données fournies en annexe.

<u>Appel n° 1 :</u> Proposer à l'examinateur le protocole opératoire du lavage du styrène.

Après accord de l'examinateur, réaliser l'expérience.

<u>CE QU'ON ATTEND DU CANDIDAT :</u>

- *Prélèvement d'une quantité suffisante (15 mL) de styrène stabilisé pour être sûr d'en avoir 5 mL à la fin (être tolérant sur la quantité proposée par le candidat, on attend une proposition supérieure à 5 mL).*
- *Lavage du styrène avec une base de façon à faire passer le 4-tertbutylcatéchol HA sous forme A^- dans la phase aqueuse, dans laquelle le styrène est, lui, insoluble.*
- *Séparation des deux phases avec une ampoule à décanter : la phase supérieure (phase organique) est récupérée (densité du styrène inférieure à celle de l'eau).*
- *Séchage de la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre et filtration.*

***Après l'interrogation**, l'examinateur donne, **par écrit**, les compléments suivants :*
- *Utiliser 15 mL de styrène (verser la totalité du contenu du flacon étiqueté « styrène »).*
- *Laver une fois avec 15 mL de solution de soude (Na^+, OH^-) à environ 1 mol.L^{-1}.*
- *Laver deux fois la phase organique avec 10 mL d'eau distillée.*
- *Sécher à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.*

2. <u>Synthèse du polystyrène</u>

On réalise maintenant la synthèse du polystyrène en partant de 5 mL de styrène pur et de 2 mL d'une solution d'AIBN dans le toluène (initiateur de radicaux permettant de démarrer la réaction de polymérisation), dont la concentration est de 34 g.L^{-1}.

Le montage où se déroule la réaction doit permettre :
- de contrôler la température du milieu réactionnel,
- d'agiter et chauffer le milieu réactionnel sans perte de matière,
- de réaliser des ajouts de liquide en cours de réaction,
- d'éloigner rapidement la source de chaleur en cas de surchauffe.

Dans la liste de matériel figurant sur la feuille de résultats, cocher ce dont vous avez besoin pour réaliser cette synthèse.

<u>Appel n° 2 :</u> Présenter la liste de matériel à l'examinateur.

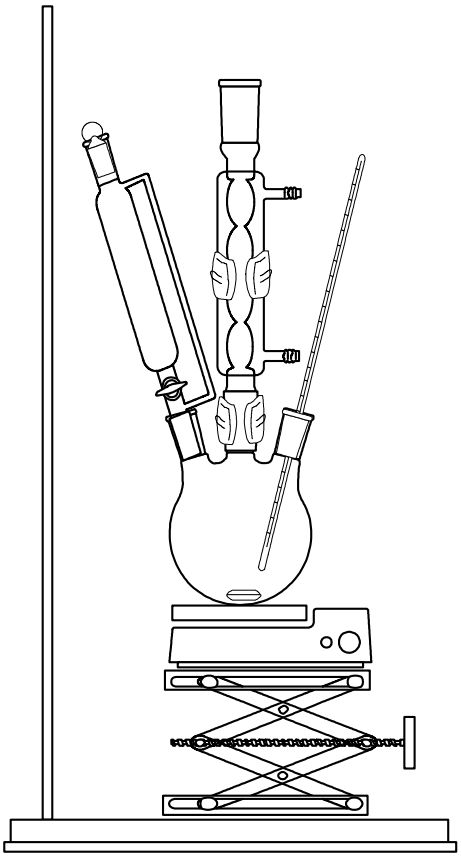
Après accord de l'examinateur, réaliser la synthèse. S'il vous manque du matériel que vous auriez oublié de demander, vous avez droit à un appel supplémentaire sans pénalité.

CE QU'ON ATTEND DU CANDIDAT :

La liste de matériel cochée est :

a	***b***	***c***	***d***	***e***	***f***	***g***	***h***	***i***	***j***	***k***	***l***	***m***	***n***	***o***	***p***	***q***	***r***	***s***	***t***	***u***	***v***	***x***	***y***
		x		x		x	x					x			x				x	x	x	x	

Pour votre information, le schéma du montage utilisé est le suivant :



Ce schéma n'est pas demandé au candidat.

***Après l'interrogation**, l'examinateur donne, **par écrit**, les compléments suivants :*

- *Durée du reflux : 45 min.*
- *Température : 105°C.*
- *Introduire 10 mL de toluène dans l'ampoule de coulée. Les ajouter en cours de réaction si le mélange réactionnel s'épaissit trop ou, sinon, en fin de réaction.*

3. Isolement du polystyrène

A l'aide des données fournies en annexe, élaborer un protocole détaillé permettant de récupérer le polystyrène solide.

<u>Appel n°3 :</u> Présenter le protocole à l'examinateur pour validation.

Mettre en œuvre ce protocole après accord de l'examinateur, puis sécher le polymère obtenu à masse constante dans une étuve réglée à 80°C.

<u>CE QU'ON ATTEND DU CANDIDAT :</u>

- *Objectif de cette étape : séparation du polystyrène du styrène encore présent.*
- *Choix du solvant : le styrène doit y être soluble tandis que le polystyrène doit y être insoluble. L'éthanol et le méthanol conviennent mais, par souci de sécurité, l'éthanol est à privilégier.*
- *Déroulement de l'opération : le mélange réactionnel est versé dans de **l'éthanol à 95 °**, le polystyrène précipite, la suspension obtenue est alors filtrée sous pression réduite puis le solide est lavé à l'**éthanol absolu**. Il est ensuite séché sommairement sous vide puis à l'étuve, jusqu'à masse constante.*

***Après l'interrogation**, l'examinateur donne, **par écrit**, les compléments suivants :*
- *On rincera le ballon avec du toluène.*
- *On utilisera 150 mL d'éthanol à 95 °.*
- *Si l'addition du mélange réactionnel dans l'éthanol est trop rapide, on obtient une pâte plutôt qu'un solide.*

II. <u>Détermination d'un encadrement de la masse molaire du polystyrène synthétisé par CCM</u>

Une caractérisation pertinente d'un polymère passe par la détermination de sa masse molaire moyenne. On cherche à obtenir ici l'intervalle approximatif dans lequel se situent les masses molaires des polymères contenus dans l'échantillon synthétisé. On propose donc de déposer sur une plaque CCM le produit synthétisé ainsi que plusieurs polystyrènes de référence (de masses molaires respectives : 3460, 9630, 139000 $g.mol^{-1}$).

Le choix de l'éluant est une étape cruciale dans la réalisation d'une CCM. Parmi les éluants proposés en annexe, choisir celui qui est le mieux adapté à l'expérience que nous souhaitons mener. Envisager ensuite le protocole à suivre pour réaliser cette CCM.

<u>Appel n° 4 :</u> Indiquer à l'examinateur l'éluant de votre choix puis lui présenter le protocole de la CCM pour validation.

Mettre en œuvre ce protocole.

<u>CE QU'ON ATTEND DU CANDIDAT :</u>

- ***Choix de l'éluant permettant la meilleure séparation possible :***
  éluant 1,4-dioxane/heptane : 4,5 / 5 ou 4,6 / 5 avec justification cohérente.

- ***Elaboration du protocole de la CCM :***
  - *dissolution du polystyrène dans un solvant adapté (nature du solvant non exigible)*
  - *préparation de la plaque*
  - *élution*
  - *révélation*
  - *calcul des R_f*

***Après l'interrogation**, l'examinateur donne **oralement** les compléments suivants :*
- *Dissoudre 6 cg du polystyrène synthétisé dans 10 mL d'acétone.*
- *Contrôler la taille des dépôts sous la lampe UV, **avant élution**.*

III. Communication orale

Avec le dictaphone fourni par le responsable de salle, à l'aide d'un exposé oral structuré d'une durée maximale de 4 minutes, communiquer vos conclusions sur le TP :

- en faisant l'analyse du chromatogramme obtenu,
- en critiquant les résultats obtenus et, éventuellement, le protocole élaboré au cours de cette manipulation,
- en exprimant vos interrogations sur ce TP (doute sur les résultats obtenus, compréhension…).

FIN DU DOCUMENT

NOM du candidat 1 (C1): **N° du poste :** **Centre :**
NOM du candidat 2 (C2): **N° du poste :** **Centre :**

Grille d'évaluation Initiative du candidat 2013

<u>Appel n° 1 :</u> Proposer à l'examinateur le protocole opératoire du lavage du styrène

Catégorie	Description de la catégorie	Appréciation professeur	Nombre de points
A	- Le candidat propose seul un protocole cohérent d'un point de vue théorique et technique (bon choix de matériel) - Le candidat propose seul un protocole cohérent d'un point de vue théorique et technique (bon choix de matériel) mais des détails pratiques sont oubliés (mauvaise estimation de la quantité initiale de styrène, oubli du séchage au sulfate de magnésium anhydre). Après discussion il se corrige.		7
B	- Le candidat propose seul un protocole cohérent d'un point de vue théorique et technique (bon choix de matériel) mais des détails pratiques sont oubliés (mauvaise estimation quantité initiale de styrène, oubli au séchage à sulfate de magnésium anhydre). Malgré la discussion il ne parvient pas à se corriger. - Le candidat propose une bonne analyse théorique du problème mais ne parvient pas construire seul un protocole. Après discussion, il arrive à proposer un protocole. - Le candidat propose une analyse théorique avec des erreurs. Après discussion il se corrige. Il propose ainsi un protocole cohérent.		5
C	- Le candidat propose une analyse théorique **<u>ou</u>** un protocole faux qu'il n'arrive pas à corriger seul. Malgré son aide, l'examinateur est obligé de donner la réponse. -Le candidat ne parvient pas à proposer une analyse théorique **ou** ne parvient pas à proposer un protocole malgré l'aide de l'examinateur qui doit lui donner la réponse.		2
D	- Le candidat propose une analyse théorique **<u>et</u>** un protocole faux qu'il n'arrive pas à corriger seul. Malgré son aide, l'examinateur est obligé de donner la réponse. -Le candidat ne parvient pas à proposer une analyse théorique **et** ne parvient pas à proposer un protocole (candidat bloqué) malgré l'aide de l'examinateur qui doit lui donner la réponse.		0

NOM du candidat 1 (C1): **N° du poste :** **Centre :**
NOM du candidat 2 (C2): **N° du poste :** **Centre :**

<u>Appel n° 2 :</u> Présenter la liste du matériel nécessaire à la réalisation de la synthèse

Catégorie	Description de la catégorie	Appréciation professeur	Nombre de points
A	- Le candidat propose seul une liste de matériel complète. - Le candidat propose seul une liste de matériel avec des oublis mineurs (bouchon ampoule de coulée, tuyaux réfrigérants, barreau aimanté). Après discussion avec l'examinateur il se corrige seul et complète sa liste lors du deuxième appel.		5
B	- Le candidat propose une liste de matériel avec des oublis mineurs. Néanmoins il ne se corrige pas seul malgré la discussion. - Le candidat a une idée cohérente du montage à réaliser mais la liste de matériel est mal faite : oublis majeurs de verrerie. Après discussion avec l'examinateur il se corrige lors du deuxième appel.		3
C	- Le candidat propose une liste de matériel avec des anomalies majeures. Lors du deuxième appel, il se corrige partiellement mais l'examinateur doit tout de même compléter la liste de matériel.		1
D	- Le candidat propose une liste de matériel avec des anomalies majeures. Lors du deuxième appel il ne parvient pas se corriger et l'examinateur doit lui fournir le matériel. - Le candidat ne parvient pas à proposer une liste de matériel (bloqué). Malgré son aide, l'examinateur doit lui fournir le matériel.		0

NOM du candidat 1 (C1): **N° du poste :** **Centre :**
NOM du candidat 2 (C2): **N° du poste :** **Centre :**

<u>Appel n° 3 :</u> Présenter le protocole d'isolement du polystyrène

Catégorie	Description de la catégorie	Appréciation professeur	Nombre de points
A	- Le candidat propose seul le bon solvant en justifiant de manière précise. Il propose seul un protocole correct pour récupérer le solide. - Le candidat propose seul le bon solvant en justifiant de manière précise. Il propose seul un protocole correct pour récupérer le solide. Il ne précise pas le caractère « sous vide ». Après discussion le candidat évoque cela. - Le candidat propose seul le bon solvant en justifiant de manière précise. Il propose seul un protocole correct pour récupérer le solide. Néanmoins il oublie les phases de lavage et de séchage. Après discussion avec l'examinateur il propose ces phases.		5
B	- Le candidat se trompe de solvant. Après discussion avec l'examinateur il se corrige en justifiant précisément. Le protocole mis en place est quasiment correct. Les éventuelles imperfections (oubli lavage et séchage) sont corrigées par le candidat lors de la discussion. - Le candidat a le bon solvant (directement ou après discussion). Il évoque une filtration « simple ». Après discussion il se corrige et évoque une filtration sous vide.		3
C	- Le candidat se trompe de solvant malgré la discussion et l'examinateur doit lui donner le bon. Le protocole de filtration est correct (avec ou discussion). - Le candidat a le bon solvant (avec ou sans discussion). En revanche malgré la discussion le protocole proposé est faux (filtration simple par exemple). L'examinateur doit donner la réponse.		1
D	- Le candidat se trompe de solvant et n'arrive pas à proposer un protocole malgré l'aide de l'examinateur qui lui donne les différents éléments de réponse. - Le candidat se trompe de solvant et propose un protocole faux (filtration simple par exemple) malgré l'aide de l'examinateur qui donner les différents éléments de réponse.		0

NOM du candidat 1 (C1): **N° du poste :** **Centre :**
NOM du candidat 2 (C2): **N° du poste :** **Centre :**

<u>Appel n°4 :</u> Présenter le protocole de CCM à l'examinateur pour validation.

Catégorie	Description de la catégorie	Appréciation professeur	Nombre de points
A	- Le candidat propose seul le bon éluant en justifiant de manière précise. Il propose seul un protocole correct pour la CCM. - Le candidat propose seul le bon éluant en justifiant de manière précise. Il propose seul un protocole correct mais pas forcément optimal (ex : plusieurs plaques). Après discussion il se corrige.		7
B	- Le candidat se trompe d'éluant. Après discussion avec l'examinateur il se corrige en justifiant précisément. Le protocole mis en place est quasiment correct. Les éventuelles imperfections (oubli lavage et séchage) sont corrigées par le candidat lors de la discussion. - Le candidat a le bon éluant. Il y a des problèmes dans son protocole qu'il corrige grâce à la discussion.		5
C	- Le candidat se trompe d'éluant malgré la discussion et l'examinateur doit lui donner le bon. Le protocole de CCM est correct (avec ou discussion). - Le candidat a le bon solvant (avec ou sans discussion). En revanche il ne sait pas faire une CCM et propose un protocole incorrect. L'examinateur est obligé de lui donner la réponse.		2
D	- Le candidat se trompe d'éluant et n'arrive pas à proposer un protocole malgré l'aide de l'examinateur qui donner les différents éléments de réponse. - Le candidat se trompe d'éluant et propose un protocole faux (filtration simple par exemple) malgré l'aide de l'examinateur qui donner les différents éléments de réponse.		0

TOTAL		