XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE - SUJET

DOCUMENT DESTINE AU CANDIDAT

Durée de l'épreuve : 3h30

Le document comporte 4 pages.

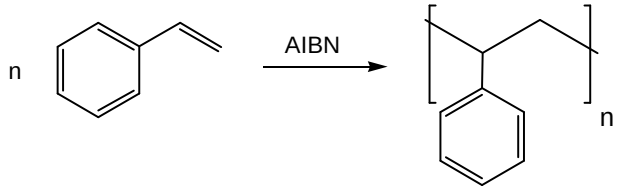
NOTES IMPORTANTES

- ***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. Vous disposez pour cela des données fournies en annexe.

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

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

2. Synthèse du polystyrène

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 (amorceur 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.

Appel n° 2 : 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.

3. Isolement du polystyrène

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

Appel n° 3 : 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.

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

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.

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

Mettre en œuvre ce protocole.

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

XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

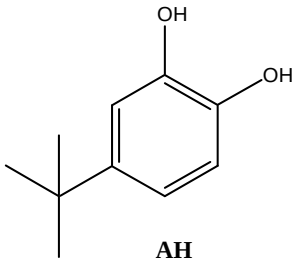
Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE

DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES

Le document comporte 6 pages.

<u>Document 1 :</u> Formule et pK_A du 4-tertbutylcatechol (noté AH)



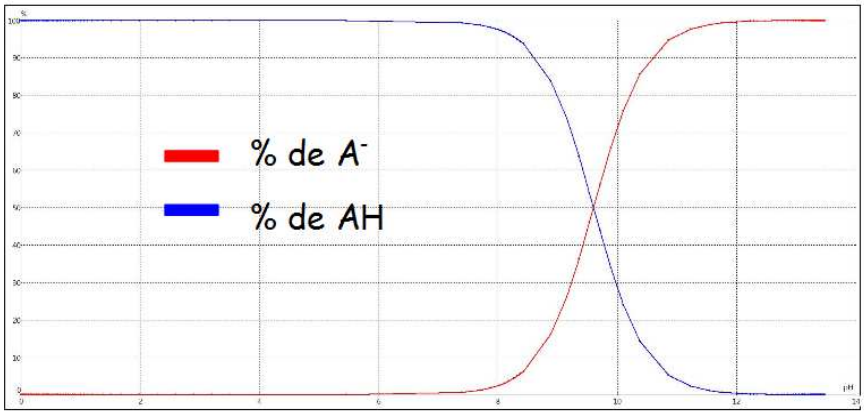
AH

$pK_A(AH/A^-) = 9,6$

<u>Document 2 :</u> Données de solubilité du 4-tertbutylcatechol (noté AH) à température ambiante

	AH	A^-	eau	styrène
Solubilité dans l'eau	+	+ +		– –
Solubilité dans le styrène	+ +	– –	– –	

<u>Document 3 :</u> Diagramme de distribution 4-tertbutylcatechol (noté AH) en fonction du pH



<u>Document 4 :</u> Solubilité du styrène et du polystyrène dans différents solvants et pictogrammes de danger associés aux solvants

Solvant	Toluène	Ethanol	Méthanol
Solubilité du polystyrène dans le solvant	+	–	– –
Solubilité du styrène dans le solvant	+	+	+
Pictogrammes			

Pour la signification des pictogrammes de danger, se référer à la fiche fournie en annexe.

<u>Document 5 :</u> Informations concernant l'éluant de la CCM

L'éluant de la CCM doit être préparé avec une grande précision et dans un récipient fermé hermétiquement pour éviter toute évaporation de ses constituants : le moindre écart dans les proportions fausse considérablement les résultats ; l'utilisation de verrerie jaugée est nécessaire. Les résultats de cette analyse chromatographique sont exceptionnellement sensibles à la composition de l'éluant :

Composition de l'éluant (proportions volumiques)		Rapports frontaux (R_f) des polymères de référence		
1,4-dioxane	heptane	M = 3 460 $g.mol^{-1}$	M = 9 630 $g.mol^{-1}$	M = 139 000 $g.mol^{-1}$
4,4	5	0,61	0,50	0,18*
4,5	5	0,57	0,49	0,22
4,6	5	0,63	0,54	0,30
4,7	5	0,55	0,49	0,32
4,8	5	0,65	0,57	0,36
4,9	5	0,55	0,51	0,35
5	5	0,74	0,66	0,51

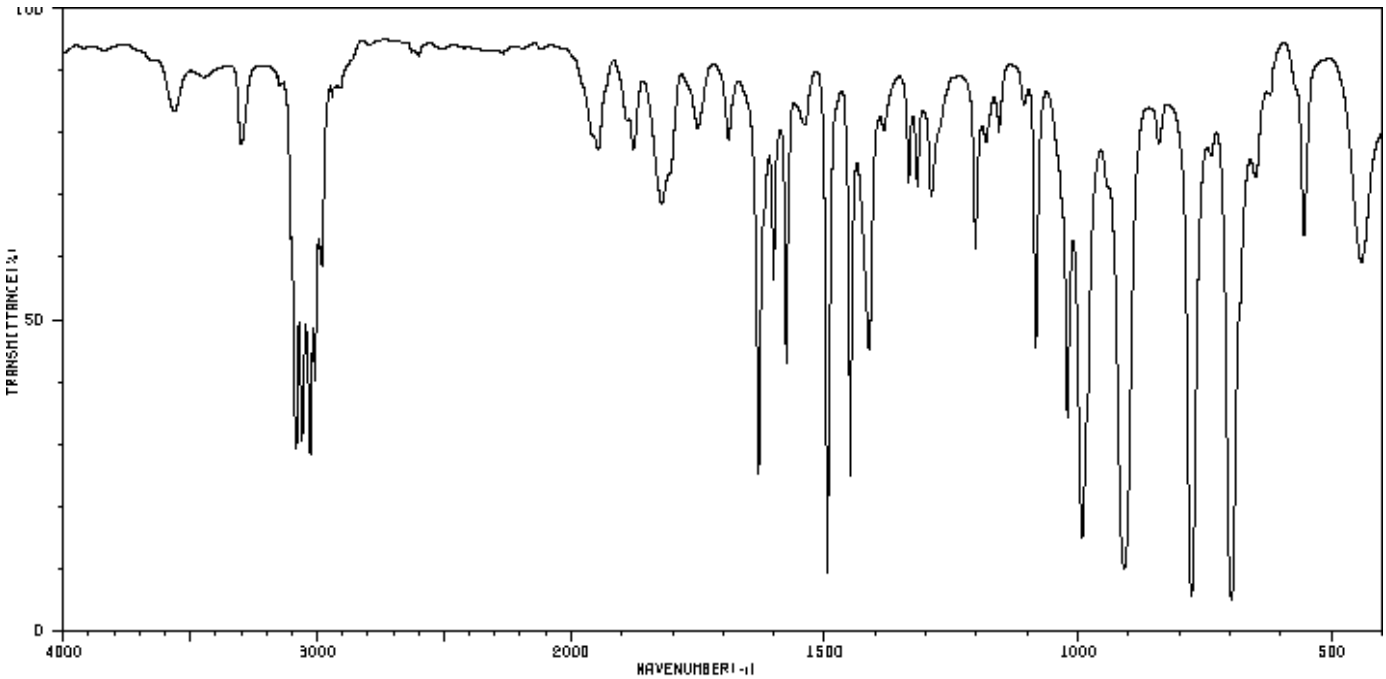
* Tache de forme assez allongée

<u>Document 6 :</u> Données numériques relatives à quelques espèces chimiques

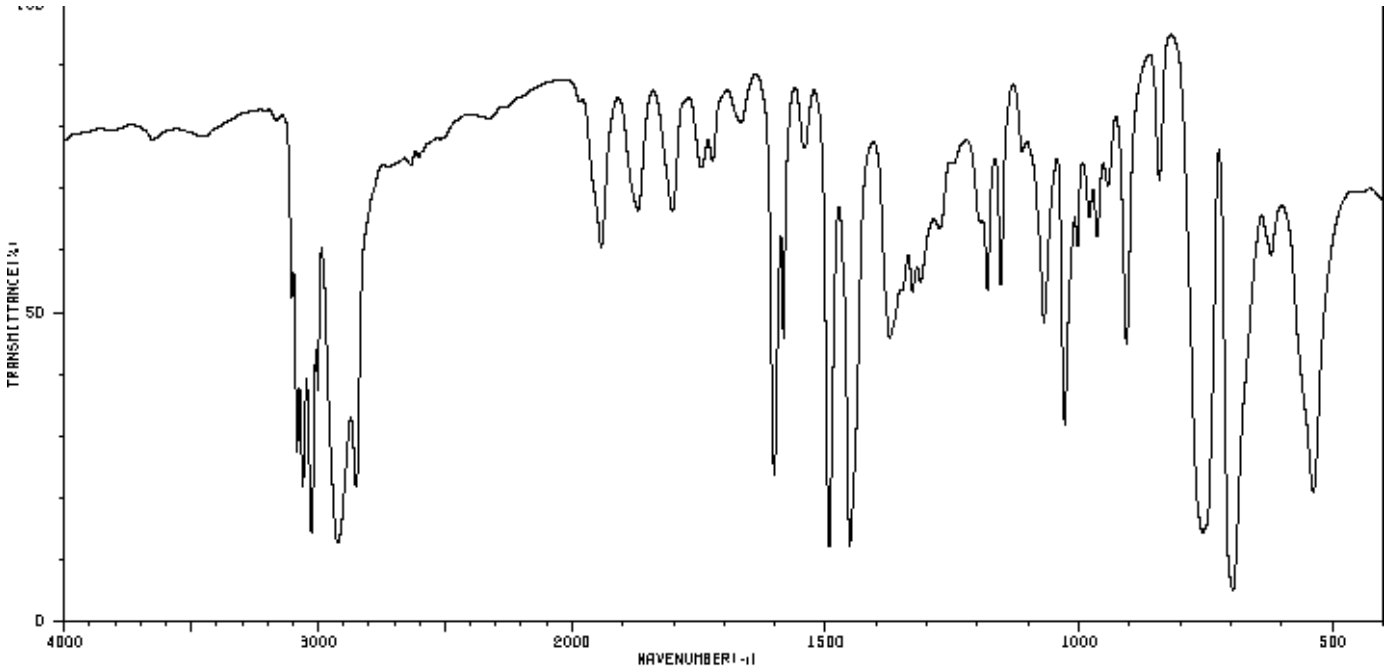
Espèces chimiques	**Masse volumique (en g/mL)**	**Masse molaire (en g/mol)**	**Température d'ébullition (en °C)**
Styrène	0,91	104	145
Acide chlorhydrique à 1 mol/L	1,0		100
Solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L	1,0		100
Ethanol	0,79	46	78
Methanol	0,79	32	65
Toluène	0,87	92	111
A.I.B.N		164	
Acétone	0,79	58	56

<u>Document 7 :</u> Spectres infra-rouge du styrène et du polystyrène

SPECTRE INFRAROUGE DU STYRENE



SPECTRE INFRAROUGE DU POLYSTYRENE

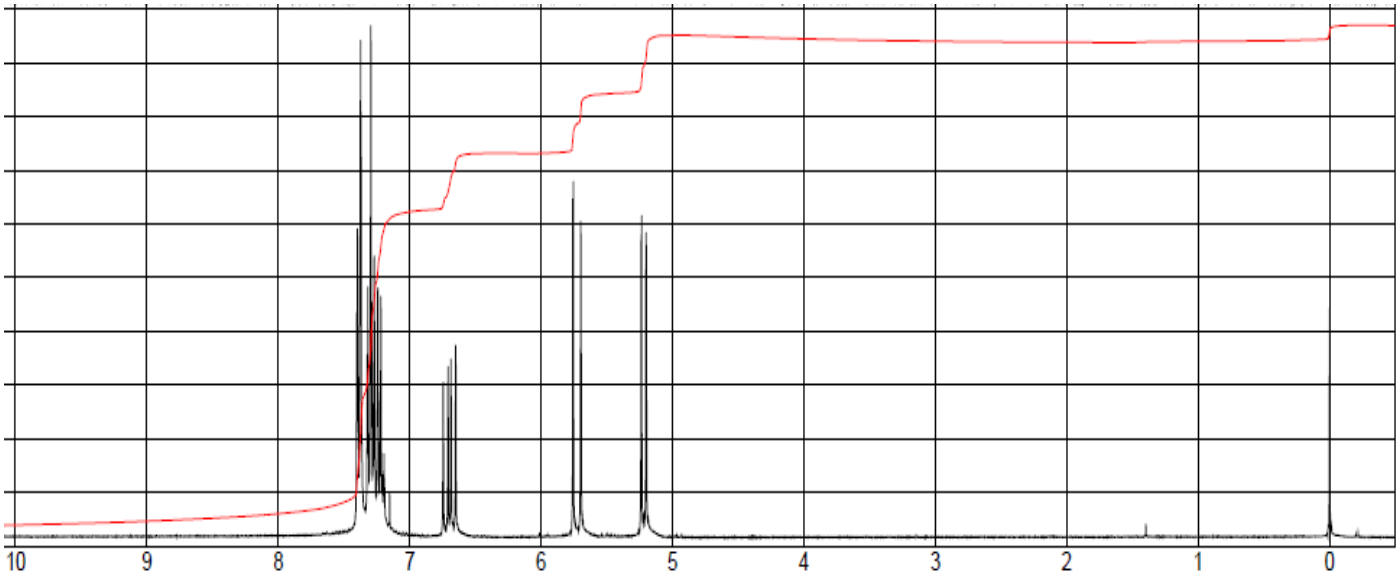


<u>Document 8 :</u> Extraits de la table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation

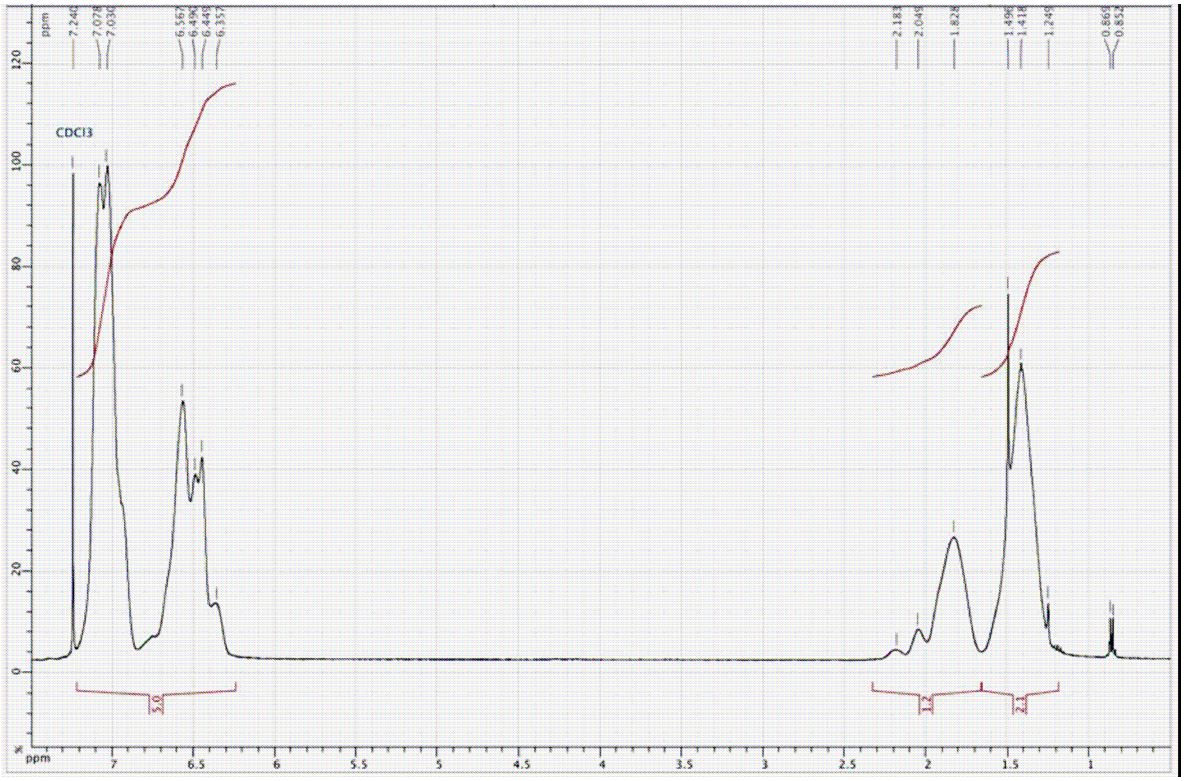
Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature de la vibration	Intensité
$\equiv C-H$ alcynes	C-H	3300	élongation	Moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	Moyenne
$HC=CH_2$ (vinyl)	C-H	3095-3075 3040-3010	élongation élongation	Moyenne Moyenne
HC=CH ou C=CH alcènes	C-H	3040-3010	élongation	Moyenne
$-CH_3$ alcanes	C-H	≅2960 ≅ 2870	élongation asym. élongation sym.	Forte Forte
$-CH_2-$ alcanes	C-H	≅ 2925 ≅ 2850	élongation asym. élongation sym.	Forte Moyenne à forte

<u>Document 9 :</u> Spectres RMN ^{1}H du styrène et du polystyrène

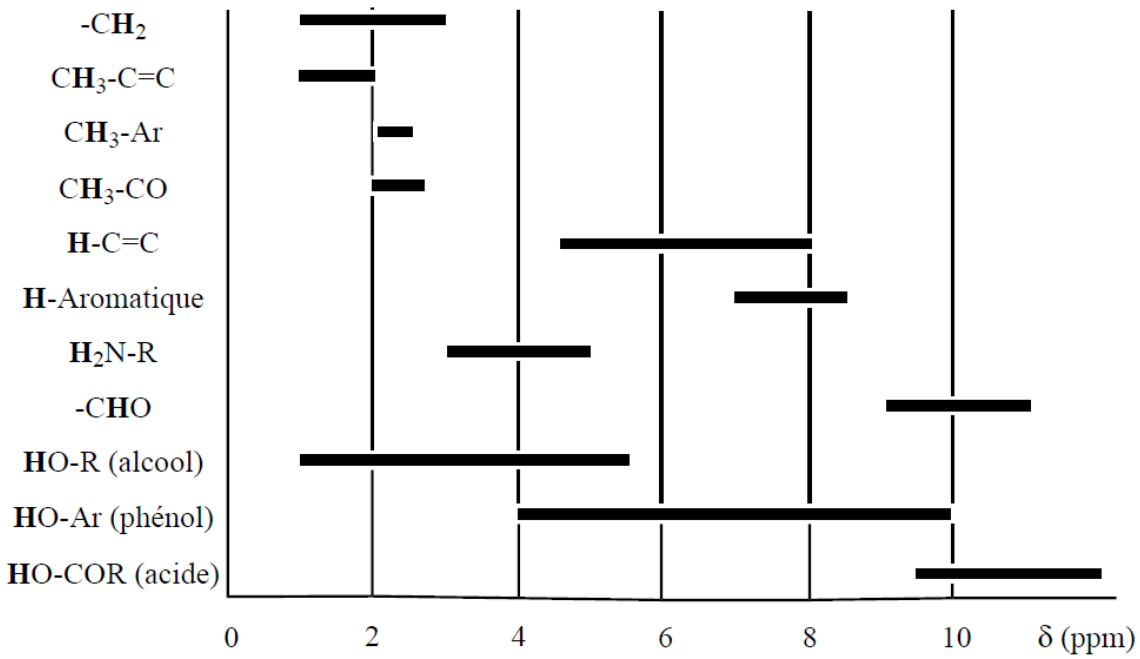
SPECTRE RMN ^{1}H DU STYRENE



SPECTRE RMN ^{1}H DU POLYSTYRENE



<u>Document 10 :</u> Tables spectroscopiques des déplacements chimiques en RMN ^1H



FIN DU DOCUMENT

EPREUVE PRATIQUE - DONNEES DE SECURITE

ESPECES CHIMIQUES	PHRASES DE RISQUE ET DE SECURITE CORRESPONDANTES
STYRENE	**R10 (H226)** – Liquide et vapeurs inflammables **R20 (H332)** – Nocif par inhalation **R36/38 (H315 – H319)** – Provoque une irritation de la peau et une sévère irritation des yeux **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs **S26 (P305/338/351)** – En cas de contact avec les yeux laver à l'eau pendant plusieurs minutes
POLYSTYRENE	**S3/7 (P403+P235)** – Stocker dans un endroit bien ventilé et frais **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques
4-TERTBUTYLCATECHOL	**R10 (H226) –** Liquide et vapeurs inflammables **R20 (H332)** – Nocif par inhalation **R34 (H314)** – Provoque des brûlures **R52/53 (H412)** – Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets à long terme pour l'environnement. **S9 (P 403)** – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S29 (P501)** – Ne pas jeter les résidus à l'égout. Récupérer dans un flacon approprié **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques **S61 (P273)** – Eviter le rejet dans l'environnement
TOLUENE	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **R38 (H315)** – Irritant pour la peau **R48/20/65 (H304)** – Risques d'effets graves par inhalation ou ingestion **R63 (H361d)** – Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour le fœtus **R67(H336)** – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges **S16 (P210)** – Conserver à l'écart des flammes, étincelles, sources chaudes. Ne pas fumer. **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs
ETHANOL	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **S7 (P233)** – Conserver dans un récipient bien fermé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer.
METHANOL	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **R23/24/25 (H301 – H311 – H331)** – Toxique par inhalation, par contact cutané et par ingestion **R39/23/24/25 (H 370)** – Risque avéré d'effets graves pour les organes **S7 (P233)** – Conserver dans un récipient bien fermé **S16** (**P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S23 (P260)** – Ne pas respirer les vapeurs

HEPTANE	**R11 (H225)** – Facilement inflammable **R38** (**H315)** – Irritant pour la peau **R50/53 (H410)** – Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets à long terme pour l'environnement. **R65 (H304)** – Très toxique en cas d'ingestion ou de pénétration dans les voies respiratoires **R67 (H336)** – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges **S9 (P403)**– Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle ou source chaude. Ne pas fumer. **S29 (P501)** – Ne pas jeter les résidus à l'égout. Récupérer dans un flacon approprié **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques **S61 (P273)** – Eviter le rejet dans l'environnement **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs
1,4-DIOXANE	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **R36/37 (H319 – H335)** – Provoque une sévère irritation des yeux. Peut irriter les voies respiratoires. **R40 (H351)** – Susceptible de provoquer le cancer **S9 (P403)** – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs **S26 (P305/351/338)** – En cas de contact avec les yeux, laver à l'eau pendant plusieurs minutes
2,2-AZOBIS(2-METHYLPROPIONITRILE) (A.I.B.N)	**R11 (H228)** – Matière solide inflammable sous l'effet de la chaleur **R22/23 (H302/332)** – Nocif en cas d'ingestion ou par inhalation **R52 (H412)** – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme **S29 (P273)** – Eviter le rejet dans l'environnement
SOLUTION MOLAIRE D'HYDROXYDE DE SODIUM	**R34/41 (H314)** – Provoque des brûlures sur la peau et des lésions oculaires graves **S26 (P305/351/338)** – En cas de contact avec les yeux laver à l'eau pendant plusieurs minutes
SOLUTION MOLAIRE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE	**R36/38 (H315/319)** – Provoque une irritation cutanée ou une sévère irritation des yeux **S26 (P305/351/338)** – En cas de contact avec les yeux laver à l'eau pendant plusieurs minutes
SULFATE DE MAGNESIUM ANHYDRE	**S22 (P260)** – Ne pas respirer les poussières **S24/25 (P262)** – Eviter le contact avec la peau et les yeux
ACETONE	**R11 (H225) –** Liquide et vapeurs très inflammables **R36 (H319)** – Provoque une sévère irritation des yeux. **R66** - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau. **R67 (336)** - Peut provoquer somnolence ou vertiges **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle ou source chaude. Ne pas fumer. **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques

XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE - SUJET

DOCUMENT DESTINE AU CANDIDAT

Durée de l'épreuve : 3h30

Le document comporte 4 pages.

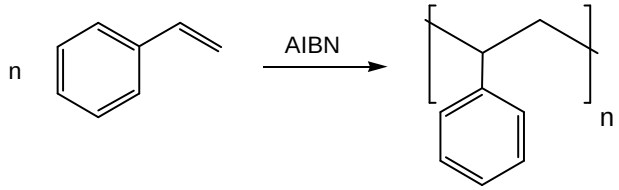
NOTES IMPORTANTES

- ***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. Vous disposez pour cela des données fournies en annexe.

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

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

2. Synthèse du polystyrène

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 (amorceur 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.

Appel n° 2 : 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.

3. Isolement du polystyrène

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

Appel n° 3 : 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.

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

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.

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

Mettre en œuvre ce protocole.

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

XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

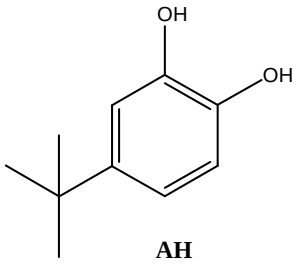
Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE

DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES

Le document comporte 6 pages.

<u>Document 1 :</u> Formule et pK_A du 4-tertbutylcatechol (noté AH)



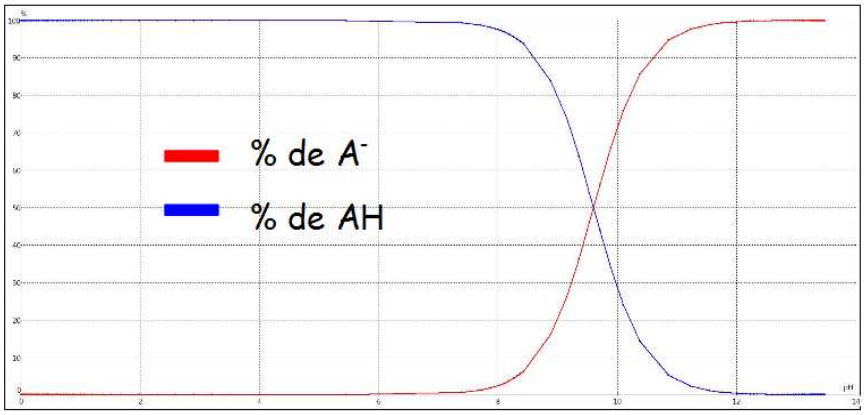
AH

$pK_A(AH/A^-) = 9,6$

<u>Document 2 :</u> Données de solubilité du 4-tertbutylcatechol (noté AH) à température ambiante

	AH	A^-	eau	styrène
Solubilité dans l'eau	+	+ +		– –
Solubilité dans le styrène	+ +	– –	– –	

<u>Document 3 :</u> Diagramme de distribution 4-tertbutylcatechol (noté AH) en fonction du pH



<u>Document 4 :</u> Solubilité du styrène et du polystyrène dans différents solvants et pictogrammes de danger associés aux solvants

Solvant	Toluène	Ethanol	Méthanol
Solubilité du polystyrène dans le solvant	+	–	– –
Solubilité du styrène dans le solvant	+	+	+
Pictogrammes			

Pour la signification des pictogrammes de danger, se référer à la fiche fournie en annexe.

<u>Document 5 :</u> Informations concernant l'éluant de la CCM

L'éluant de la CCM doit être préparé avec une grande précision et dans un récipient fermé hermétiquement pour éviter toute évaporation de ses constituants : le moindre écart dans les proportions fausse considérablement les résultats ; l'utilisation de verrerie jaugée est nécessaire. Les résultats de cette analyse chromatographique sont exceptionnellement sensibles à la composition de l'éluant :

Composition de l'éluant (proportions volumiques)		Rapports frontaux (R_f) des polymères de référence		
1,4-dioxane	heptane	M = 3 460 $g.mol^{-1}$	M = 9 630 $g.mol^{-1}$	M = 139 000 $g.mol^{-1}$
4,4	5	0,61	0,50	0,18*
4,5	5	0,57	0,49	0,22
4,6	5	0,63	0,54	0,30
4,7	5	0,55	0,49	0,32
4,8	5	0,65	0,57	0,36
4,9	5	0,55	0,51	0,35
5	5	0,74	0,66	0,51

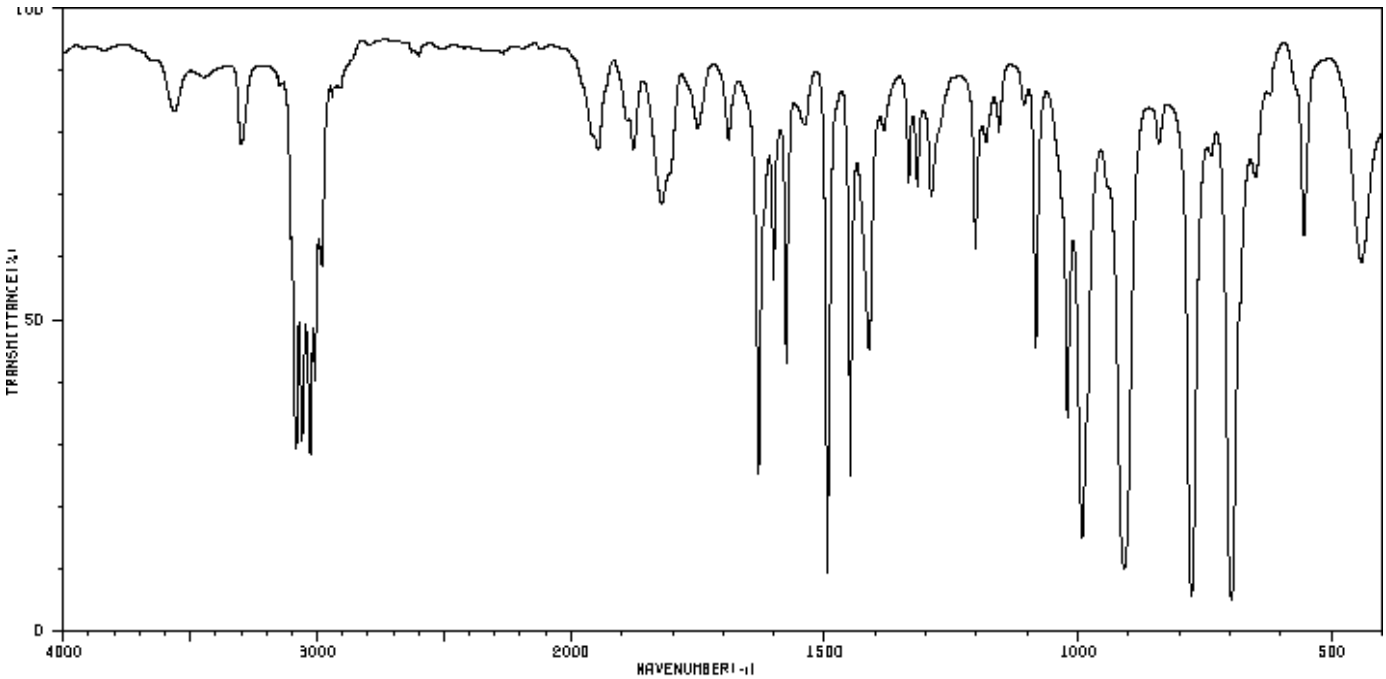
* Tache de forme assez allongée

<u>Document 6 :</u> Données numériques relatives à quelques espèces chimiques

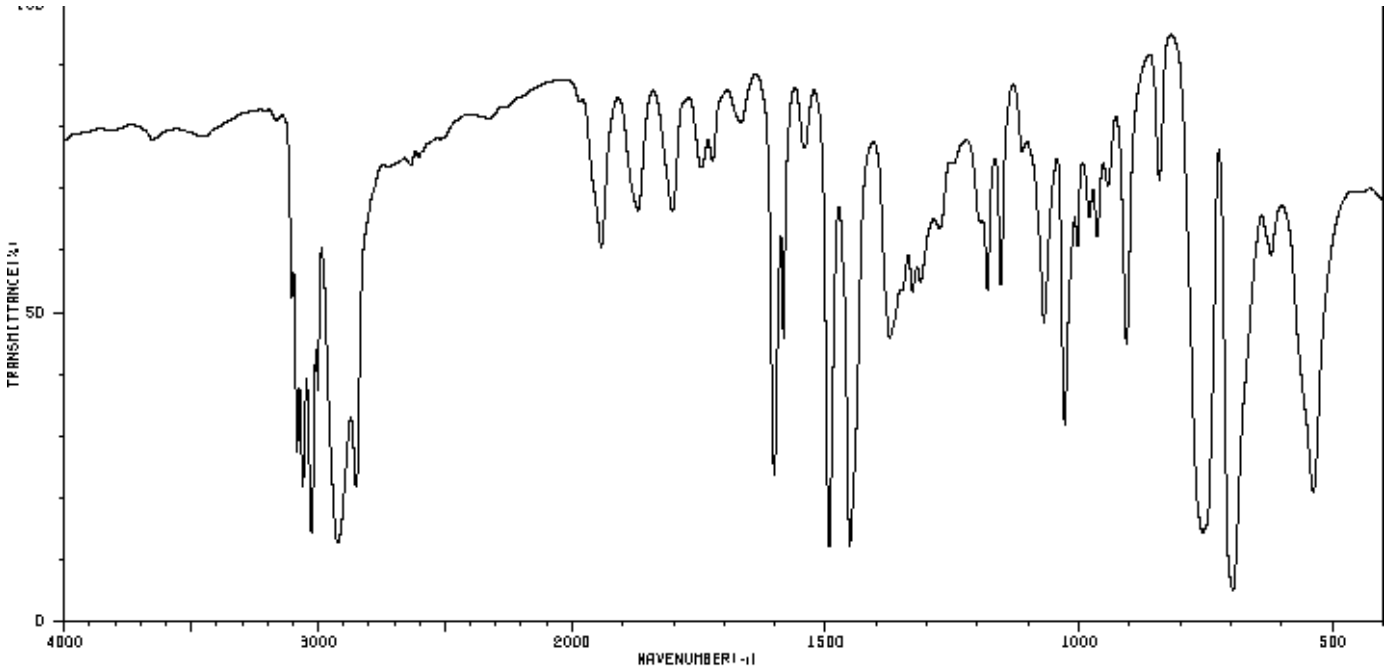
Espèces chimiques	**Masse volumique (en g/mL)**	**Masse molaire (en g/mol)**	**Température d'ébullition (en °C)**
Styrène	0,91	104	145
Acide chlorhydrique à 1 mol/L	1,0		100
Solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L	1,0		100
Ethanol	0,79	46	78
Methanol	0,79	32	65
Toluène	0,87	92	111
A.I.B.N		164	
Acétone	0,79	58	56

<u>Document 7 :</u> Spectres infra-rouge du styrène et du polystyrène

SPECTRE INFRAROUGE DU STYRENE



SPECTRE INFRAROUGE DU POLYSTYRENE

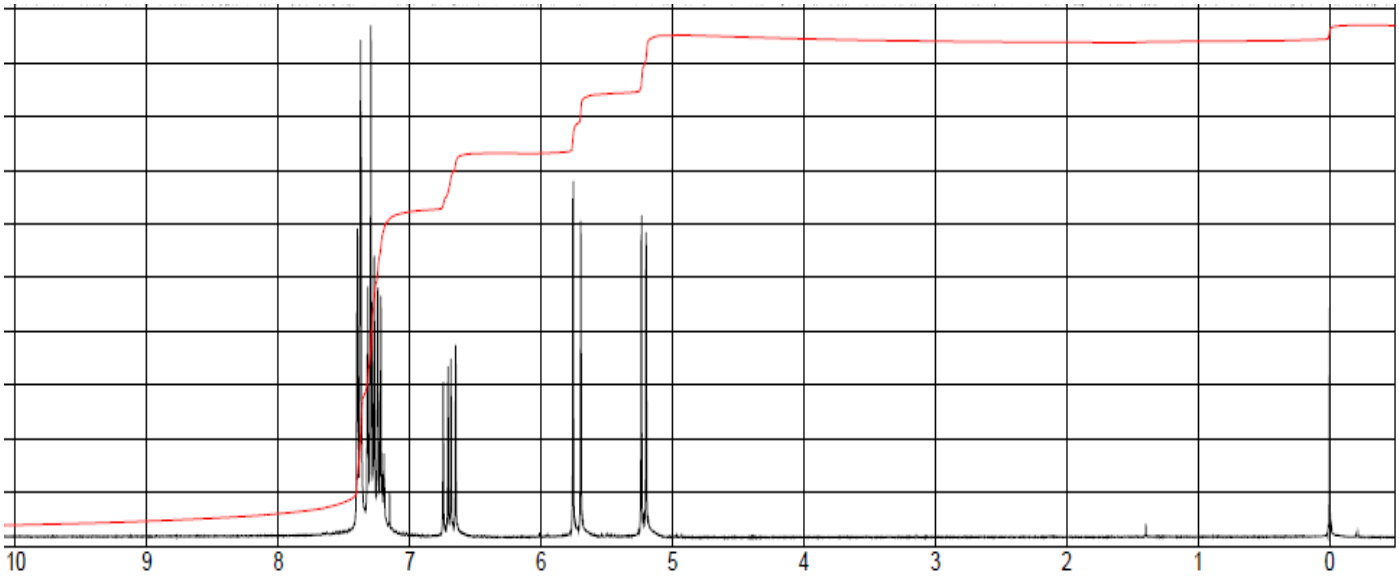


<u>Document 8 :</u> Extraits de la table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation

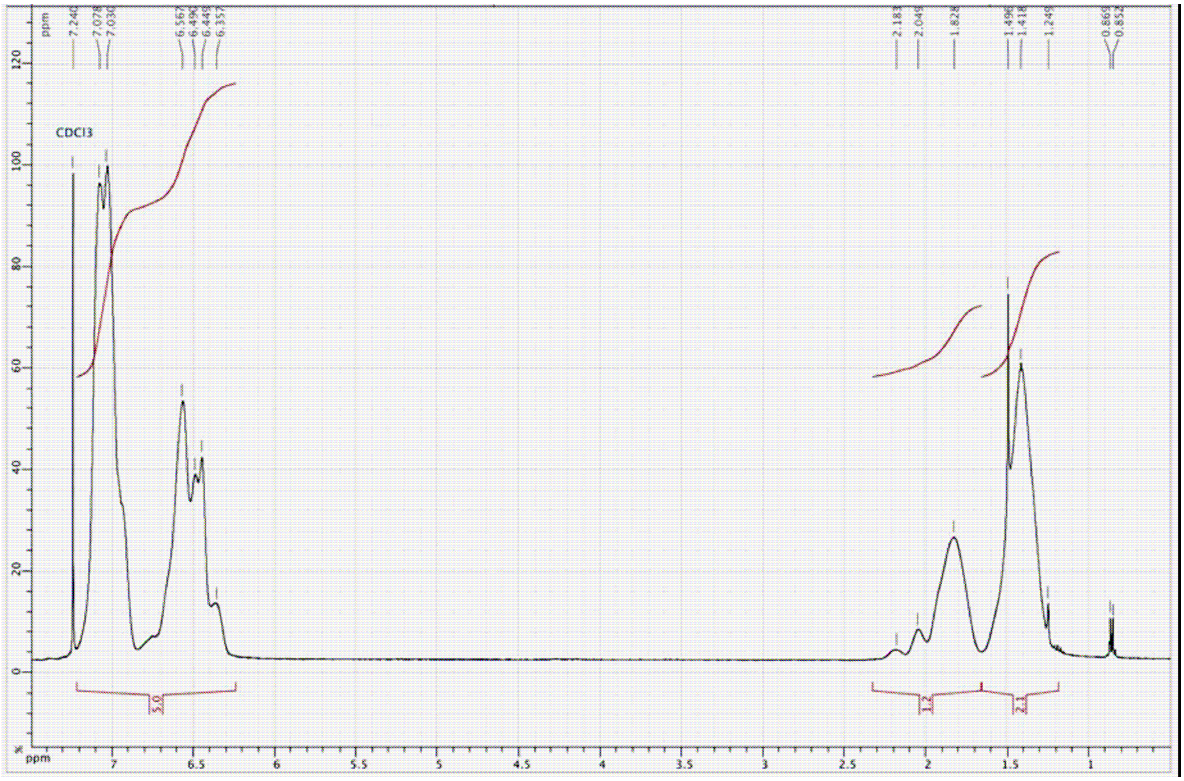
Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature de la vibration	Intensité
$\equiv C-H$ alcynes	C-H	3300	élongation	Moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	Moyenne
$HC=CH_2$ (vinyl)	C-H	3095-3075 3040-3010	élongation élongation	Moyenne Moyenne
HC=CH ou C=CH alcènes	C-H	3040-3010	élongation	Moyenne
$-CH_3$ alcanes	C-H	≅2960 ≅ 2870	élongation asym. élongation sym.	Forte Forte
$-CH_2-$ alcanes	C-H	≅ 2925 ≅ 2850	élongation asym. élongation sym.	Forte Moyenne à forte

<u>Document 9 :</u> Spectres RMN ^{1}H du styrène et du polystyrène

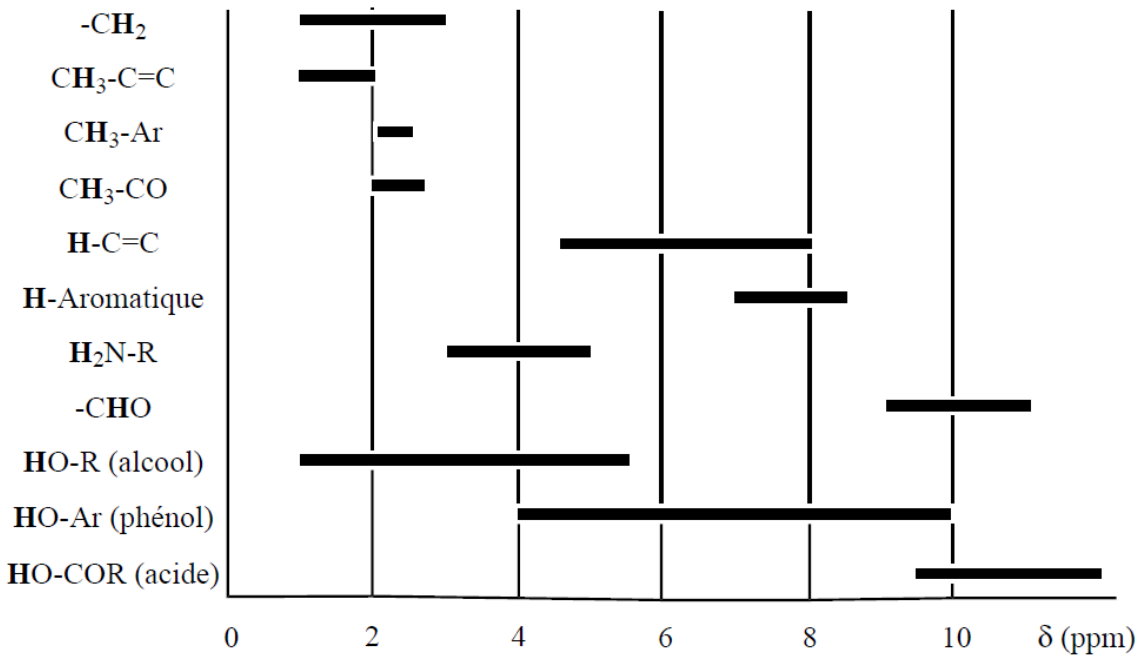
SPECTRE RMN ^{1}H DU STYRENE



SPECTRE RMN ^{1}H DU POLYSTYRENE



<u>Document 10 :</u> Tables spectroscopiques des déplacements chimiques en RMN ^1H



FIN DU DOCUMENT

EPREUVE PRATIQUE - DONNEES DE SECURITE

ESPECES CHIMIQUES	PHRASES DE RISQUE ET DE SECURITE CORRESPONDANTES
STYRENE	**R10 (H226)** – Liquide et vapeurs inflammables **R20 (H332)** – Nocif par inhalation **R36/38 (H315 – H319)** – Provoque une irritation de la peau et une sévère irritation des yeux **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs **S26 (P305/338/351)** – En cas de contact avec les yeux laver à l'eau pendant plusieurs minutes
POLYSTYRENE	**S3/7 (P403+P235)** – Stocker dans un endroit bien ventilé et frais **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques
4-TERTBUTYLCATECHOL	**R10 (H226) –** Liquide et vapeurs inflammables **R20 (H332)** – Nocif par inhalation **R34 (H314)** – Provoque des brûlures **R52/53 (H412)** – Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets à long terme pour l'environnement. **S9 (P 403)** – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S29 (P501)** – Ne pas jeter les résidus à l'égout. Récupérer dans un flacon approprié **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques **S61 (P273)** – Eviter le rejet dans l'environnement
TOLUENE	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **R38 (H315)** – Irritant pour la peau **R48/20/65 (H304)** – Risques d'effets graves par inhalation ou ingestion **R63 (H361d)** – Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour le fœtus **R67(H336)** – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges **S16 (P210)** – Conserver à l'écart des flammes, étincelles, sources chaudes. Ne pas fumer. **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs
ETHANOL	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **S7 (P233)** – Conserver dans un récipient bien fermé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer.
METHANOL	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **R23/24/25 (H301 – H311 – H331)** – Toxique par inhalation, par contact cutané et par ingestion **R39/23/24/25 (H 370)** – Risque avéré d'effets graves pour les organes **S7 (P233)** – Conserver dans un récipient bien fermé **S16** (**P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S23 (P260)** – Ne pas respirer les vapeurs

HEPTANE	**R11 (H225)** – Facilement inflammable **R38** (**H315)** – Irritant pour la peau **R50/53 (H410)** – Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets à long terme pour l'environnement. **R65 (H304)** – Très toxique en cas d'ingestion ou de pénétration dans les voies respiratoires **R67 (H336)** – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges **S9 (P403)**– Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle ou source chaude. Ne pas fumer. **S29 (P501)** – Ne pas jeter les résidus à l'égout. Récupérer dans un flacon approprié **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques **S61 (P273)** – Eviter le rejet dans l'environnement **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs
1,4-DIOXANE	**R11 (H225)** – Liquide et vapeurs très inflammables **R36/37 (H319 – H335)** – Provoque une sévère irritation des yeux. Peut irriter les voies respiratoires. **R40 (H351)** – Susceptible de provoquer le cancer **S9 (P403)** – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle. Ne pas fumer. **S23 (P261)** – Eviter de respirer les vapeurs **S26 (P305/351/338)** – En cas de contact avec les yeux, laver à l'eau pendant plusieurs minutes
2,2-AZOBIS(2-METHYLPROPIONITRILE) (A.I.B.N)	**R11 (H228)** – Matière solide inflammable sous l'effet de la chaleur **R22/23 (H302/332)** – Nocif en cas d'ingestion ou par inhalation **R52 (H412)** – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme **S29 (P273)** – Eviter le rejet dans l'environnement
SOLUTION MOLAIRE D'HYDROXYDE DE SODIUM	**R34/41 (H314)** – Provoque des brûlures sur la peau et des lésions oculaires graves **S26 (P305/351/338)** – En cas de contact avec les yeux laver à l'eau pendant plusieurs minutes
SOLUTION MOLAIRE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE	**R36/38 (H315/319)** – Provoque une irritation cutanée ou une sévère irritation des yeux **S26 (P305/351/338)** – En cas de contact avec les yeux laver à l'eau pendant plusieurs minutes
SULFATE DE MAGNESIUM ANHYDRE	**S22 (P260)** – Ne pas respirer les poussières **S24/25 (P262)** – Eviter le contact avec la peau et les yeux
ACETONE	**R11 (H225) –** Liquide et vapeurs très inflammables **R36 (H319)** – Provoque une sévère irritation des yeux. **R66** - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau. **R67 (336)** - Peut provoquer somnolence ou vertiges **S16 (P210)** – Conserver à l'écart de toute flamme ou étincelle ou source chaude. Ne pas fumer. **S33 (P243)** – Eviter l'accumulation de charges électrostatiques

EPREUVE PRATIQUE
SIGNIFICATION DES PICTOGRAMMES DE DANGER

	J'explose.	Explosif.
	Je flambe.	Inflammable. Peut s'enflammer au contact d'une flamme, de l'eau ou de l'air selon les cas.
	Je fais flamber.	Comburant. Provoque ou aggrave un incendie.
	Je suis sous pression.	Gaz sous pression contenu dans un récipient.
	Je ronge.	Corrosif. Détruit et attaque les métaux. Peuvent ronger la peau et/ou les yeux en cas de projection.
	J'altère la santé.	Peut provoquer l'un des effets suivants : • irritation (yeux, nez gorge ou peau) • allergie • somnolence et vertiges • empoisonnement à forte dose
	Je nuis gravement à la santé.	Ce sigle est apposé sur les produits mutagènes, cancérigènes, toxiques pour la reproduction ou les produits pouvant porter gravement atteinte au fonctionnement de certains organes (foie, poumons…)
	Je tue.	Empoisonne rapidement, même à faible dose.
	Je pollue.	Provoque des effets néfastes sur les organismes aquatiques.

XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE

QUESTIONS ET DOCUMENTS-REPONSES

DOCUMENT DESTINE AU CANDIDAT

NOM : **PRÉNOM :**

TERMINALE(1) **:** **S** **STL**

CENTRE(1) **:** **UPMC** **ENCPB**

Durée de l'épreuve : 3 h30

Le document comporte 4 pages.

Notes importantes :

Compléter la « feuille de résultats » au fur et à mesure de l'avancée du travail.
Les résultats des calculs numériques seront donnés avec 3 chiffres significatifs au maximum.
Tout résultat donné sans unité sera considéré comme faux.

1 () Entourer la bonne réponse

	PARTIE 1 : PREPARATION DU POLYSTYRENE **Lavage du styrene**	
1.	Donner la formule semi-développée de l'espèce A^-	
2.1	Justifier la différence de solubilité de l'espèce A^- dans l'eau et dans le styrène.	
2.2	Justifier la différence de solubilité de l'espèce AH dans l'eau et dans le styrène.	
		P1 =

	Partie 1 : PREPARATION DU POLYSTYRENE **Synthèse du polystyrène**	
3.1	Donner l'unité de répétition du polymère.	
3.2	Calculer la quantité de matière de styrène introduite.	
3.3	On définit le degré de polymérisation moyen *n*comme étant le nombre d'unités de répétition dans le polymère. Sachant que la masse molaire du polystyrène de l'étalon n°3 qui sera utilisé en CCM est de 139 000 $g.mol^{-1}$ à 10 % près, estimer l'indice de polymérisation de ce polymère. *On donnera le résultat sous forme d'un encadrement.* *Indication :* Dans le cas présent, la relation de composition des incertitudes se ramène à : $\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta M(\text{polymère})}{M(\text{polymère})}$	
3.4	Pour atteindre un degré de polymérisation moyen proche de celui calculé précédemment, il faut que le pourcentage molaire d'amorceur par rapport au réactif soit proche de 1%. Vérifier que les quantités proposées dans cette synthèse respectent ce critère.	
		P2 =

	Partie 1 : PREPARATION DU POLYSTYRENE **Isolement du polystyrène**	
4.1	Pour un polymère, le rendement de la réaction est donné par la relation : $$\eta = \frac{masse\ de\ polymère\ obtenue}{masse\ initiale\ de\ monomère}$$ Calculer le rendement de la polymérisation.	
	PARTIE 2 : SPECTRES DU STYRENE ET DU POLYSTYRENE	
5.1	L'avancement de la synthèse pourrait être suivi par spectroscopie Infra-Rouge (IR). Dans le spectre IR du polystyrène, repérer les bandes qui permettent d'affirmer que la réaction a bien eu lieu et a donné le produit attendu.	
5.2	L'avancement de la synthèse pourrait être suivi par spectroscopie RMN ^{1}H. Dans le spectre RMN ^{1}H du polystyrène, repérer les signaux qui permettent d'affirmer que la réaction est terminée et a donné le produit attendu. Indiquer ensuite comment on peut s'assurer du fait que le monomère n'est plus présent dans le produit final.	
		P3 =
		P =

FIN DU DOCUMENT

XXIXes Olympiades Nationales de la Chimie 2013

Chimie et sport

EPREUVE PRATIQUE FEUILLE DE RESULTATS

DOCUMENT DESTINE AU CANDIDAT

NOM : **PRÉNOM :**

TERMINALE(1) **:** **S** **STL**

CENTRE(1) **:** **UPMC** **ENCPB**

Le document comporte 3 pages.

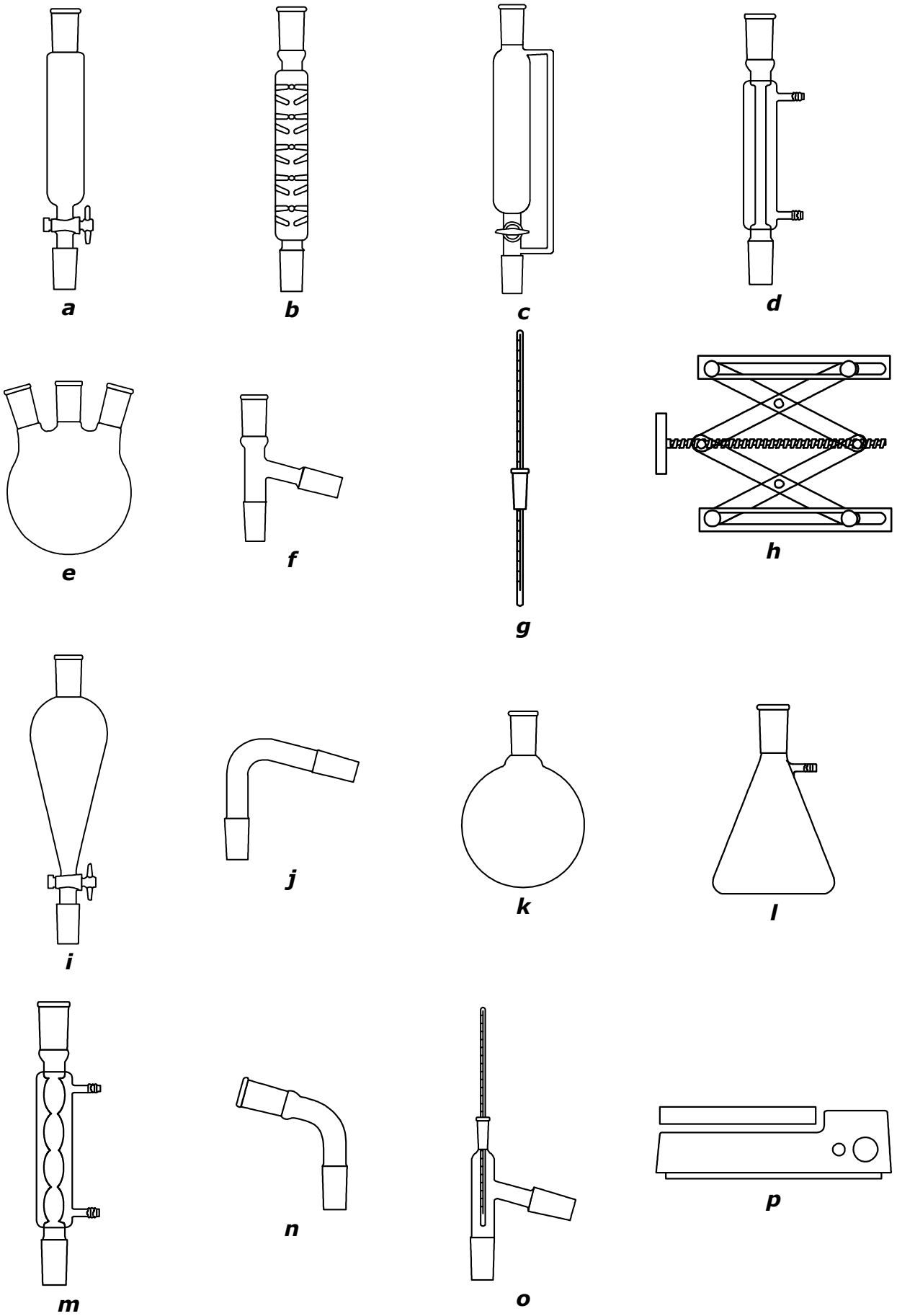
I. Préparation du polystyrène

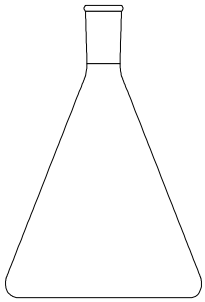
1. Montage

On désire réaliser un montage de synthèse du polystyrène. Indiquer dans la liste (**a**,... **y**) du tableau ci-dessous les éléments nécessaires pour cette manipulation. On ne précisera pas les éléments nécessaires ne figurant pas dans cette liste.

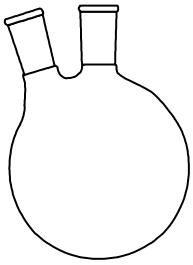
a	***b***	***c***	***d***	***e***	***f***	***g***	***h***	***i***	***j***	***k***	***l***	***m***	***n***	***o***	***p***	***q***	***r***	***s***	***t***	***u***	***v***	***x***	***y***

1 () Entourer la bonne réponse

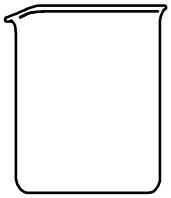

a
b
c
d
e
f
g
h
i
j
k
l
m
n
o
p



q

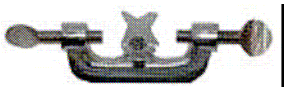


r

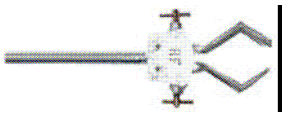


s

t
bouchon rodé



u



v

x
olive aimantée

y
barreau aimanté droit

2. <u>Masse de polystyrène obtenue</u>

Indiquer la masse de polystyrène sec obtenue : *m* =

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

Coller ici la plaque CCM :	Calcul des rapports frontaux :

FIN DU DOCUMENT

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

Grille d'évaluation Manipulation du candidat 2013

Points à évaluer chez le candidat	C1	C2
Partie 1 : Synthèse du polystyrène		
LAVAGE DU STYRENE		
Utilisation d'une éprouvette graduée pour le prélèvement du styrène	♥	♥
Tenue correcte de l'ampoule à décanter Dégazage fréquent Bouchon enlevé lors de la séparation des phases (soutirage) Lors du dernier lavage, vérifier que le candidat a laissé passer une goutte de phase organique plutôt que le contraire	♥♥♥ ♥♥♥	♥♥♥ ♥♥♥
Le pot de sulfate de magnésium anhydre est refermé Introduction progressive (ni trop, ni pas assez : poudre fine en suspension) Filtration correcte (pas de solide dans le filtrat, pas de liquide à côté du ballon) ou séparation par décantation	♥♥	♥♥
SYNTHESE DU POLYSTYRENE		
Réalisation du montage à reflux : • Pièces de verrerie agencées correctement • Support élévateur en position haute • Pince serrée pour le ballon et lâche pour le réfrigérant • Graisse sur les rodages • Arrivée et sortie d'eau correctement placées, débit d'eau correct • Ampoule de coulée fermée • Thermomètre avec adaptateur bien positionné • Mise en route de l'agitation Erreurs ne figurant pas dans la grille : • •	♥♥♥ ♥♥♥ ♠♠	♥♥♥ ♥♥♥ ♠♠
Prélèvements du styrène et de la solution d'AIBN : • Utilisation correcte de la pipette jaugée (pour le styrène) : respect des traits de jauge et contact de la pointe de la pipette avec la paroi du ballon • Utilisation correcte de la pipette graduée pour la solution d'AIBN	♥♥	♥♥

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

Conduite de la synthèse : • Respect du temps de reflux de 45 min • Contrôle de la température (105 °C) • Qualité de l'agitation	♥♥	♥♥
ISOLEMENT DU POLYSTYRENE		
Erlenmeyer correctement attaché Agitation suffisante	♥♥	♥♥
Filtration sous vide : • fiole à vide fixée • filtre humidifié (si Büchner) • casser le vide lors du lavage • trituration • séchage partiel sous vide	♥♥♥♥	♥♥♥♥
Boîte de Pétri tarée Transfert quantitatif du solide	♥♥	♥♥
Séchage du solide à masse constante	♥	♥
Partie 2 : CCM du polystyrène		
Préparation de l'échantillon : pesée précise et volume de solvant adapté	♥♥	♥♥
Réalisation de la CCM : Trait de crayon droit et léger (ne pas gratter la silice) Dépôts (taches de 1 mm de diamètre, plusieurs dépôts à chaque fois) Taches équidistantes Arrêter l'élution à environ 1 cm et noter le front de l'éluant Révélation : penser à entourer les taches	♥♥♥ ♥♥♥	♥♥♥ ♥♥♥
EVALUATION EN CONTINU		
Propreté de la paillasse (pas de produit sur la paillasse, paillasse dégagée, flacons de prélèvement non souillés …) Organisation du travail Flacons refermés après usage	♠♠♠	♠♠♠
Maladresses ne figurant pas dans la grille d'évaluation : • • • • •	♠♠♠♠	♠♠♠♠
Sécurité		

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

Port de lunettes de sécurité : 2 signes ♠ par oubli	♠♠♠♠	♠♠♠♠
Usage inapproprié des gants Maladresses graves ne figurant pas dans la grille d'évaluation (préciser éventuellement)	♠♠	♠♠
Blouse fermée et cheveux attachés Objet quelconque porté à la bouche	♠♠	♠♠

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

Centre :

	Candidat C1	Candidat C2
Noms des candidats		
N° de poste		

NOTATION FINALE

NOMBRE DE SIGNES ♥ et ♠	♥	♠	**TM**
Candidat C1			
Candidat C2			

TM = nombre de ♥ - nombre de ♠

P est la note totale du questionnaire.

R est la note des résultats expérimentaux

	TM	**GM**	**I**	**P**	**R**
C1					
C2					
	/ 36		**/ 24**	**/ 21**	**/**