

	<p style="text-align: center;">ACADEMIE DE BORDEAUX</p> <p style="text-align: center;">EPREUVE THEORIQUE DE SELECTION REGIONALE DE NOUVELLE AQUITAINE Chimie et Sport</p> <p style="text-align: center;">41^{ème} OLYMPIADES DE LA CHIMIE</p>	<p style="text-align: center;">SESSION 2025</p> <p style="text-align: center;">12 FEV 25</p> <p style="text-align: center;">Durée de l'épreuve 2h</p>
---	--	--

- Pas de feuilles simples ni doubles, vous répondez directement sur ce document, avec soin et de façon lisible (une écriture illisible pourrait vous pénaliser) ;
- La calculatrice est autorisée ;

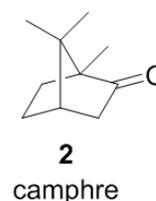
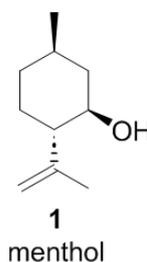
Table des matières

I. L'utilisation des terpènes chez le sportif	1
II. De la cellulose au triacétate de cellulose	7
III. Les polymères pour des équipements sportifs innovants	8
IV. Soins pour sportifs	12
V. Boissons énergisantes	16

I. L'utilisation des terpènes chez le sportif

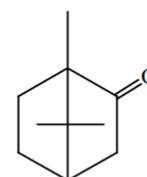
Les **terpènes** sont une classe d'hydrocarbures, produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères. Ce sont des composants majeurs de la résine et de l'essence de térébenthine produite à partir de résine.

Le baume du tigre est constitué de terpènes d'origine naturelle, le menthol **1** (10 %) et surtout le camphre **2** (25 %), qui possède des propriétés pharmaceutiques intéressantes pour les sportifs.



A. LE CAMPHRE N°CAS 464-48-2

I.A.1. Quelle propriété du camphre est recherchée par les sportifs qui utilisent des huiles camphrées ou autres produits de ce type ?



Formule plane du camphre

Dans les conditions normales de température et de pression, le camphre se sublime.

I.A.2. Expliquer ce qu'est une sublimation ?

I.A.3. Le camphre est un terpène bicyclique pontée. Quelle est sa formule brute ?

I.A.4. Citer le nom d'un terpène que vous connaissez, que l'on peut extraire de l'écorce de certains agrumes.

I.A.5. Le camphre est une molécule polaire. Quelle est la fonction responsable de la polarité de la molécule de camphre ?

I.A.6. Y-a-t-il des précautions à prendre lors de l'utilisation du camphre ? Justifier.

(-)-bornan-2-one

Regulatory process names 20 IUPAC names 7 Other identifiers 1

Substance identity

EC / List no.: 207-354-7

CAS no.: 464-48-2



Hazard classification & labelling



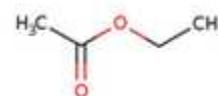
Warning! According to the classification provided by companies to ECHA in **CLP notifications** this substance is suspected of causing genetic defects, is a flammable solid, causes serious eye irritation, causes skin irritation and may cause respiratory irritation.

B. PREPARATION DU CAMPHRE

Produits/n° CAS	Données physico-chimiques	
Trioxyde de chrome/ n° CAS 1333-82-0	M = 100 g.mol ⁻¹	presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétate d'éthyle
Bornéol/ n° CAS 464-48-2	M = 154,3 g.mol ⁻¹	très peu soluble dans l'eau très soluble dans l'acétate d'éthyle
Camphre/ n° CAS 464-48-2	t _{éb} = 204°C	se sublime facilement solubilité faible dans l'eau 1,6 g/L
Acétate d'éthyle/ n° CAS 141-78-16	d = 0,90 t _{éb} = 77°C à pression atmosphérique normale	non miscible à l'eau

Bornéol

Additionally, the classification provided by companies to ECHA in CLP notifications identifies that this substance is a flammable liquid and vapour and may cause an allergic skin reaction.

Acétate d'éthyle

Danger! According to the harmonised classification and labelling (CLP00) approved by the European Union, this substance is a highly flammable liquid and vapour, causes serious eye irritation and may cause drowsiness or dizziness.

Trioxyde de chrome

Danger! According to the harmonised classification and labelling (CLP00) approved by the European Union, this substance is fatal if inhaled, is toxic if swallowed, is toxic in contact with skin, causes severe skin burns and eye damage, may cause genetic defects, may cause cancer, causes damage to organs through prolonged or repeated exposure, is very toxic to aquatic life, is very toxic to aquatic life with long lasting effects, may cause fire or explosion (strong oxidiser), is suspected of damaging fertility, may cause an allergic skin reaction and may cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.

Additionally, the classification provided by companies to ECHA in REACH registrations identifies that this substance is fatal in contact with skin, is suspected of damaging fertility or the unborn child and may cause respiratory irritation.



Additionally, the classification provided by companies to ECHA in CLP notifications identifies that this substance is fatal if swallowed and causes serious eye damage.

La dernière étape de la synthèse du camphre consiste en une oxydation du bornéol (3):



I.B.1. Écrire le couple rédox faisant intervenir le bornéol à l'aide de formules brutes, puis la demi-équation correspondante.

L'oxydant utilisé peut être l'oxone ou le trioxyde de chrome CrO_3 , oxydant du couple $\text{CrO}_3/\text{Cr}^{3+}$.

I.B.2. Écrire la demi-équation de réduction de CrO_3 en Cr^{3+} .

I.B.3. Présenter l'équation équilibrée de la réaction entre le bornéol et le trioxyde de chrome en milieu acide.

On souhaite mettre en œuvre 4,0 g de bornéol dans cette réaction.

I.B.4. Indiquer, en justifiant, les précautions à prendre lors de cette synthèse ?

I.B.5. Calculer la masse de trioxyde de chrome qui doit être ajoutée de manière à ce que les deux réactifs soient apportés dans les proportions stœchiométriques.

Le montage permettant la réalisation de la transformation est le suivant :

- ballon bicol contenant du bornéol dissout dans de la propanone ;
- une ampoule de coulée équipe le ballon et permet l'addition progressive d'une solution aqueuse acidifiée de trioxyde de chrome ;
- chauffage à reflux.

I.B.6. Réaliser un schéma annoté de ce montage.

Une fois la réaction terminée (on supposera donc que l'avancement X_{\max} est atteint), le mélange réactionnel est entièrement versé dans une ampoule à décanter. On ajoute dans l'ampoule un peu d'acétate d'éthyle et on agite l'ensemble en dégazant régulièrement.

I.B.7. Pourquoi traite-on la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle ?

I.B.8. Réaliser un schéma de l'ampoule à décanter à l'issue de l'agitation. On veillera à indiquer la position des phases, ainsi que celles du camphre synthétisé et des ions Cr^{3+} formés.

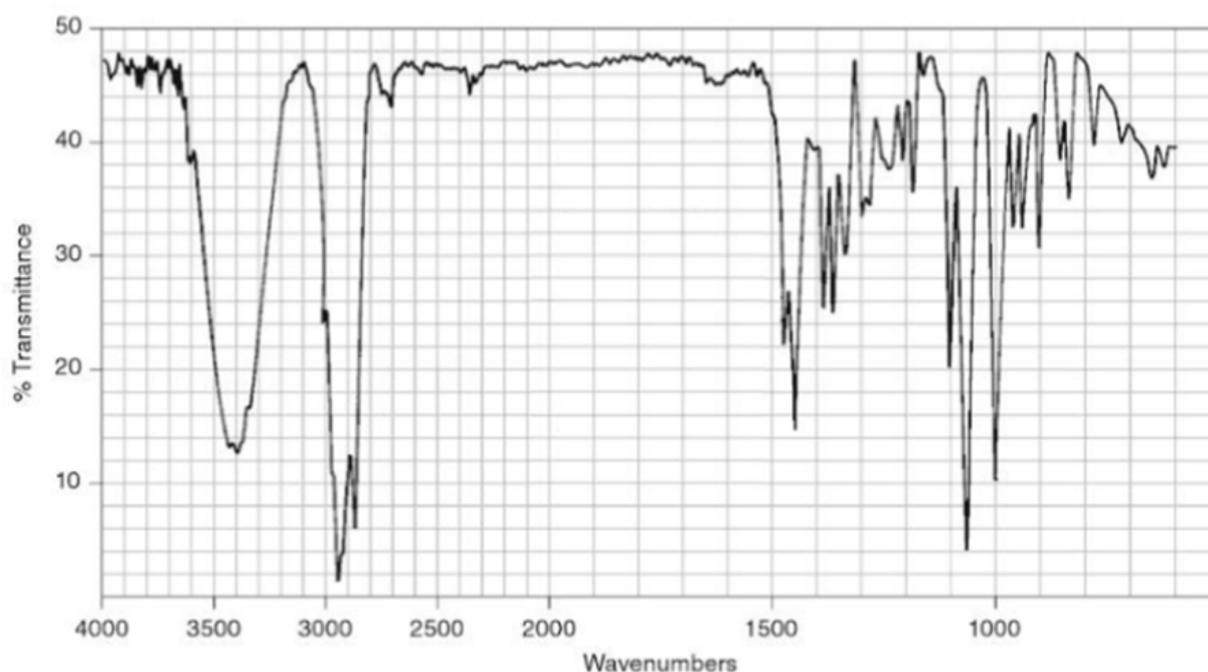
I.B.9. La phase contenant le camphre est ensuite lavée et isolée. Quelles sont les trois opérations qui restent à réaliser pour récupérer du camphre pur.

3,0 g de camphre ont finalement été récupérés.

I.B.10. Que vaut le rendement de la synthèse ?

C. CONTROLE DE LA REACTION PAR SPECTROSCOPIE IR ET CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE.

Après avoir réalisé cette synthèse, un technicien a enregistré le spectre IR du bornéol brut préparé. Ce spectre est donné ci-dessous :

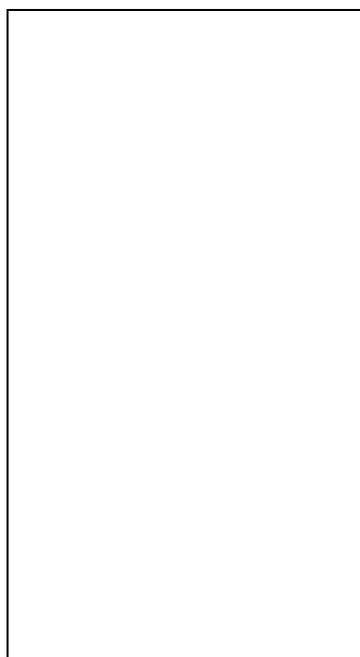


I.C.1. Donner les principales modifications attendues sur le spectre IR du solide obtenu par rapport à celui du bornéol si le solide est du camphre pur.

Données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bande d'absorption
O-H libre	3580 - 3650	Bande forte et fine
O-H liée (pont hydrogène)	3100 - 3500	Bande forte et large
O-H (acide carboxylique)	2500 - 3300	Bande forte et large
C _{tri} -H (C _{tri} : carbone trivalent)	3000 - 3100	Bande moyenne
C _{tet} -H (C _{tet} : carbone tétravalent)	2800 - 3000	Bande forte
C-H de CHO (aldéhyde)	2650 - 2800	Bande moyenne
C=O (aldéhyde, cétone)	1650 - 1730	Bande forte
C=O (acide carboxylique)	1690 - 1760	Bande forte
C=C	1625 - 1685	Bande moyenne
C _{tet} -H	1415 - 1470	Bande forte
C-O	1050 - 1450	Bande forte

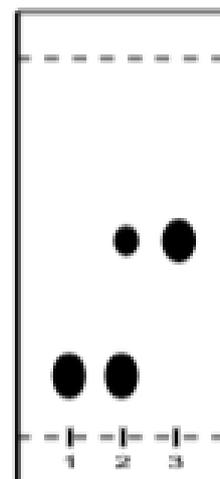
I.C.2. Le technicien a également réalisé une chromatographie sur couche mince pour suivre la transformation du bornéol en camphre. Il teste, au préalable, l'élution de ces deux substrats à l'aide d'un mélange de solvants méthanol/acétone (8/2), les rapports frontaux du bornéol et du camphre sont respectivement de 0,3 et de 0,05. Faites figurer ces points sur la plaque CCM ci-dessous.



I.C.3. Quelle modification des proportions du système de solvants d'élution pouvez-vous proposer pour obtenir un rapport frontal (R_f) de 0,52 pour le camphre ? justifier.

I.C.4. A l'issue de la transformation, une chromatographie a été réalisée. L'allure du chromatogramme obtenu est représenté ci-contre. Le rapport frontal R_f du camphre = 0,52.

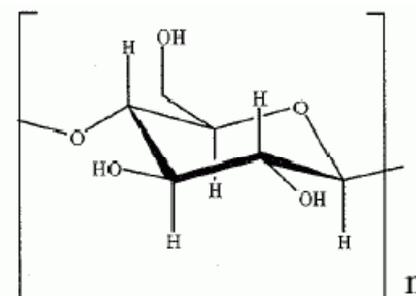
Décrire et analyser l'allure du chromatogramme obtenu, puis préciser les informations qu'il fournit sur la synthèse du camphre.



1. Prélèvement au début de la transformation
2. Prélèvement en cours de transformation
3. Prélèvement en fin de transformation

II. De la cellulose au triacétate de cellulose

II.1. Sur le **motif** de la cellulose, proposé ci-contre dans une présentation intermédiaire entre la formule topologique et la formule développée, nommer les groupes caractéristiques présents.



II.2. Que signifie le « n » dans la formule de la cellulose ci-dessus ?

De la cellulose disponible au laboratoire est annoncée avec une masse molaire d'environ $486\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.3. Que vaut n ?

L'obtention du triacétate de cellulose consiste en la formation de fonctions ester à la place de toutes les fonctions alcool présentes dans la cellulose.

II.4. Pourquoi le terme « tri » dans l'appellation "triacétate de cellulose" du produit ?

Chaque groupe alcool pourra être représenté de manière simplifiée sous la forme : R-OH . Les fonctions alcool réagissent mole à mole avec l'anhydride éthanóique.

II.5. Écrire la formule topologique complète de l'anhydride éthanoïque.

II.6. Écrire l'équation chimique de formation d'un ester par réaction entre une molécule d'alcool, noté R-OH et l'anhydride éthanoïque.

II.7. Quel est le nom du deuxième produit de la réaction qui se forme en même temps que l'ester ?

II.8. Présenter le **motif** du triacétate de cellulose.

II.9. Partant initialement de 5,0 g de cellulose, on arrive finalement à récupérer 5,0 g de triacétate de cellulose. Que vaut le rendement de la réaction ?

II.10. Citer au moins deux propriétés intéressantes que présentent les vêtements en acétate de cellulose ?

III. Les polymères pour des équipements sportifs innovants

Les polymères sont des matériaux incontournables des équipements des sportifs. Leurs propriétés dépendent de leur structure chimique. Mais ce sont surtout les matériaux composites qui permettent d'affiner les performances.

Les balles de golf, les cordages de raquettes de tennis, les cordes d'escalade, les vêtements de sport, les équipements de plongée sont réalisés en polyamide pour leur haute performance et leur durabilité dans le temps. *Après quelques généralités sur les polymères nous nous proposons d'étudier le cas particulier très répandu des polyamides.*

A. GENERALITES

III.A.1. Qu'appelle-t-on "polymère" ?

III.A.2. A partir des acronymes donnés ci-dessous, nommer les polymères correspondants et citer une application dans la vie courante de ces polymères.

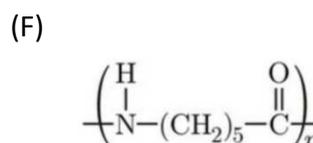
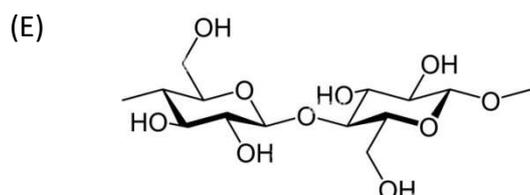
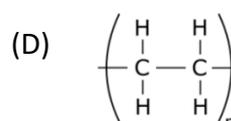
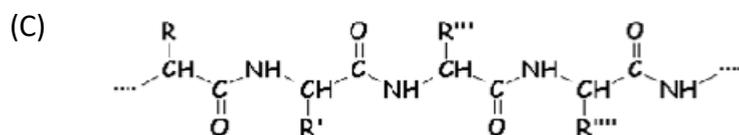
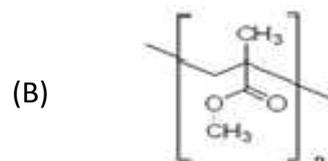
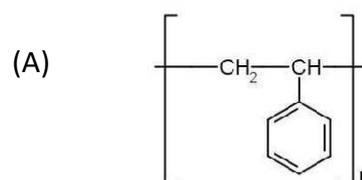
a. PP

b. PVC

c. PS

III.A.3. Parmi les polymères suivants (de (A) à (F)), lequel correspond à :

- une protéine ?
- un polyamide ?
- du polystyrène ?
- de la cellulose ?
- du polyéthylène ?
- du polyméthacrylate de méthyle (ou verre acrylique) ?



III.A.4. Citer quelques propriétés que présentent les polymères qui rendent leur usage indispensable dans les équipements sportifs.

III.A.5. Présenter, à l'aide de formules semi-développées, la réaction de formation du polyéthylène à partir de l'éthylène (*l'éthylène est aussi appelé éthène*).

B. POLYAMIDES

On dispose des deux composés suivants : $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ et $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$

III.B.1. Écrire les formules développées de ces composés.

III.B.2. Quels groupes fonctionnels contiennent-ils ? Entourez les.

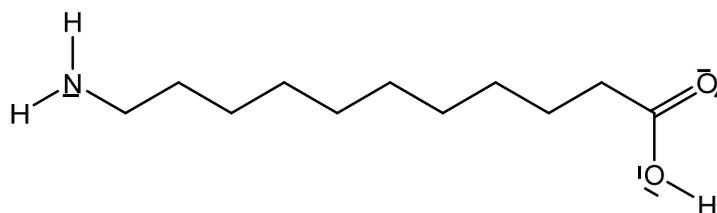
III.B.3 La réaction qui peut se produire entre ces deux corps conduit à un copolymère.

- De quel type de polymérisation s'agit-il ?
- Écrire l'équation chimique de la réaction entre les deux monomères.
- À quelle famille appartient le polymère obtenu ?
- Donner la formule développée du motif de ce polymère.

III.B.4. Calculer la masse molaire du motif élémentaire.

III.B.5. En déduire la masse molaire du polymère sachant que le degré de polymérisation est 140.

L'acide 11-aminoundécanoïque (formule ci-dessous) peut servir de monomère pour l'obtention d'un polymère de la famille des nylons, le nylon 11.



III.B.6. Pourquoi lui donne-t-on ce nom d'acide 11-aminoundécanoïque ?

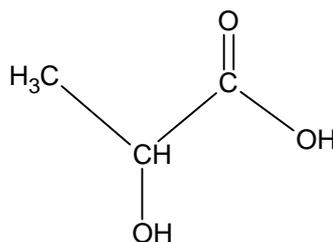
III.B.7. Écrire la formule semi-développée d'un dimère réalisé à partir de 2 monomères tout en faisant apparaître les fonctions qui les relient.

III.B.8. Quelles sont les petites molécules qui sont éliminées lors de la réaction de formation du polymère ?

III.B.9. En quoi ce polymère est-il différent de celui obtenu à la question III.B.3.? Justifier votre réponse.

C. POLYCONDENSATION DE MONOMERES NATURELS

L'acide lactique permet de synthétiser des films plastiques, polymères (poly acide lactique) complètement biodégradables : les PLA. Une simple hydrolyse (action de l'eau) suffit à régénérer le



monomère de départ : l'acide lactique.

Une condensation-déshydratation intermoléculaire entre deux molécules d'acide lactique conduit au lactide, molécule précurseur du polymère PLA.

III.C.1. Écrire l'équation de la réaction chimique la plus probable entre 2 molécules d'acide lactique :

III.C.2. De quel type de réaction s'agit-il ? Comment la rend-on plus efficace ?

III.C.3. Le polymère PLA procède de ce type de réaction. Représenter ce polymère : quel est le motif du polymère obtenu ?

IV. Soins pour sportifs

A. Étude d'un tensioactif

Une crème solaire est préconisée pour les sportifs dont les sports se pratiquent en extérieur. Une crème est une émulsion contenant un mélange de corps gras, une phase aqueuse, des tensioactifs, et d'autres additifs.

Document 1 : Structure d'un tensioactif et formation de micelles

Les tensioactifs ont une structure dite amphiphile : ils possèdent un groupe caractéristique hydrophile et une longue chaîne carbonée hydrophobe.

Les tensioactifs forment alors un film continu à la surface de l'eau : les têtes hydrophiles plongent dans l'eau et les chaînes carbonées se dressent hors de l'eau, serrées les unes contre les autres.

Mais que se passe-t-il lorsque cette couche est saturée ? Les molécules s'associent alors pour former des micelles : les chaînes carbonées se regroupent, entourées des têtes hydrophiles en contact avec l'eau.

D'après un texte tiré de « Matière et matériaux », E. Guyon, Pour la science

IV.A.1. Pourquoi la présence d'au moins un tensioactif est indispensable à la réalisation d'une émulsion ?

Document 2 : Protocole expérimental de mesure de la concentration micellaire critique (CMC)

Une solution de SDS de concentration molaire $C_{\text{SDS}} = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$ a été préparée à l'avance pour éviter la présence de mousse.

On introduit dans un bécher 75 mL d'eau distillée et on ajoute un volume V de la solution de SDS. La conductivité σ de la solution obtenue est mesurée avec une sonde conductimétrique. Les mesures sont consignées dans le tableau ci-après.

C désigne la concentration molaire du SDS dans le mélange obtenu.

La température est supposée constante pendant l'expérience.

V (mL)	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0
C (mmol.L ⁻¹)	1,0		4,71	6,67	8,42	10,0	11,4	12,7	13,9	16,0
σ (mS.m ⁻¹)	9,07	21,8	41,1	55,5	65,0	72,0	77,6	82,7	87,6	96,0

Données : Formule brute du SDS : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

Masse molaire du SDS : $M = 288 \text{ g.mol}^{-1}$

Espèce tensioactive du SDS : ion dodécylsulfate $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$

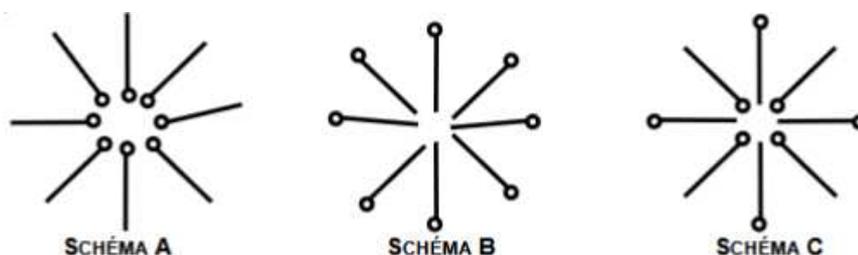
Questions d'après Bac 2014 Liban : Le dodécylsulfate de sodium est un tensioactif anionique

IV.A.2. Écrire la formule topologique ou semi-développée de l'ion dodécylsulfate et entourer la partie hydrophile.

IV.A.3. Expliquer la manière dont cette représentation simplifiée dite en forme de « sucette »  rend compte de la structure de l'ion dodécylsulfate et des tensioactifs de manière plus générale.

IV.A.4. À l'aide de la représentation en forme de « sucette » faire un schéma indiquant la manière dont se placent les tensioactifs à la surface de l'eau.

IV.A.5. Parmi ces 3 schémas, entourer celui correspond à une micelle de SDS dans l'eau.



Justifier.

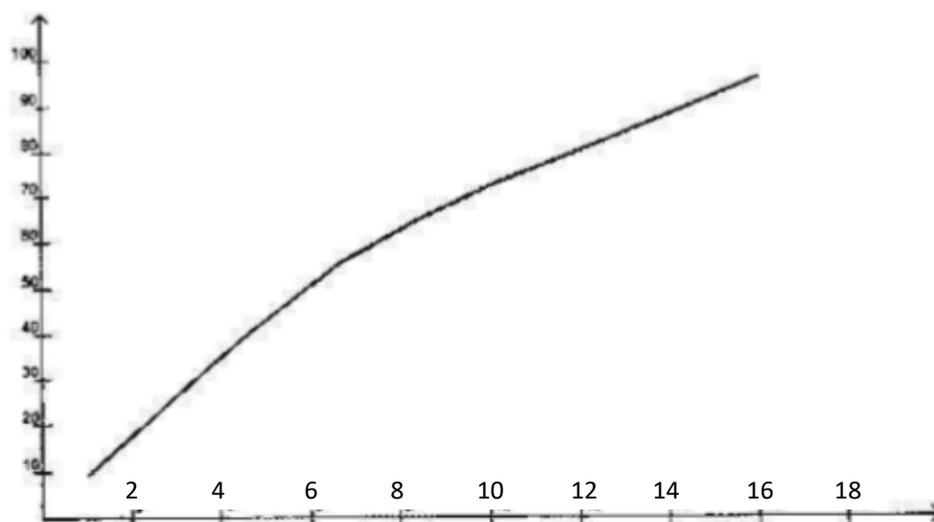
IV.A.6. En moyenne, la masse molaire des micelles de SDS dans l'eau est égale à $17 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le nombre d'ions dodécylsulfate présents dans la micelle représentée ci-dessus correspond-il à la réalité ? Justifier par un calcul.

L'apparition de micelles se produit au-delà d'une certaine concentration massique en tensioactif, appelée concentration micellaire critique (CMC) exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

IV.A.7. Déterminer la valeur manquante dans le tableau du document 2.

La courbe ci-contre a été tracée à partir des mesures obtenues expérimentalement. Elle permet de déterminer, par une méthode graphique, la concentration micellaire critique (CMC) du SDS.

IV.A.8. Quelles sont les grandeurs représentées en abscisse et en ordonnée ? Préciser leurs unités.



IV.A.9. Expliquer l'allure de la courbe. Justifier le fait que la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS peut être déduite de l'abscisse du point de la rupture de pente.

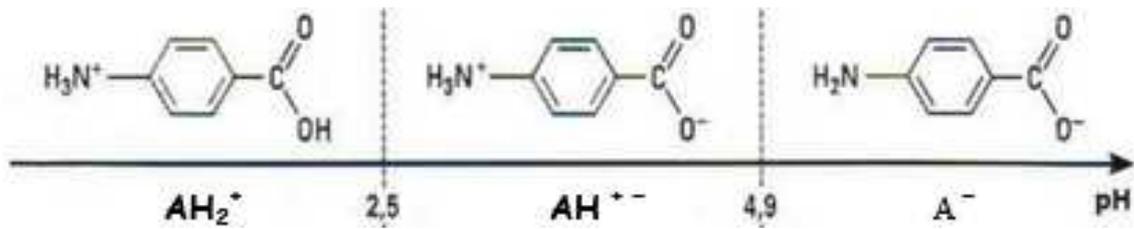
IV.A.10. On verse 0,30 g de SDS dans 200 mL d'eau distillée. La solution obtenue comporte-t-elle des micelles ? Expliquer la démarche suivie.

B Le filtre solaire.

Document 1 : l'acide 4-aminobenzoïque

L'acide 4-aminobenzoïque est un acide aminé solide, il comporte un groupe amine NH_2 (base faible) qui lui donne des propriétés basiques et un groupe carboxylique COOH (acide faible).

Il existe sous trois formes données sur le diagramme de prédominance ci-dessous :



La masse molaire de la forme dite zwitterionique AH^{+-} est $M = 137,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa solubilité est $s = 5,9 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C .

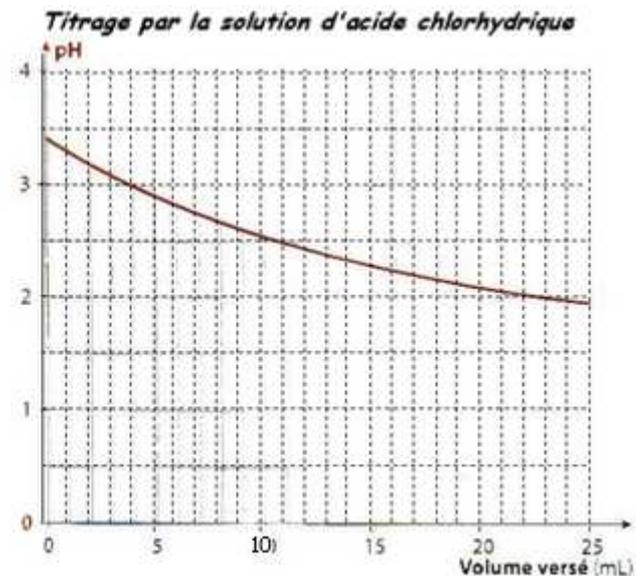
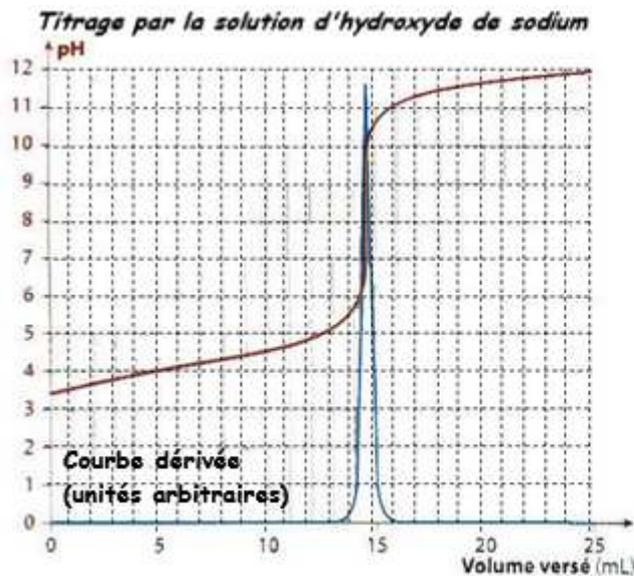
Cet acide appelé PABA dans la nomenclature internationale des cosmétiques entre dans la composition des crèmes solaires où il joue le rôle de filtre UV-B à bande étroite (autour de 300 nm).

Document 2 : titrage du PABA

Un étudiant en chimie veut vérifier la pureté d'un échantillon de PABA. Pour cela, il prélève une masse $m = 200 \text{ mg}$ de PABA qu'il dissout de manière à obtenir 100 mL de solution aqueuse S. Il se demande s'il doit titrer par une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de concentration $C_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ou par une solution d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ de concentration $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour trancher, il réalise les deux titrages avec un volume de la prise d'essai de 100 mL, et il mesure le pH après chaque ajout de solution titrante. On admet qu'en solution aqueuse, la forme AH^{+-} est prédominante.

Il obtient les courbes suivantes :



IV.B.1. La courbe de titrage par les ions H_3O^+ n'est pas exploitable. Pourquoi ?

IV.B.2. Justifier que la forme prédominante dans la solution S est bien la forme dite zwitterionique AH^{+-} .

IV.B.3. Écrire l'équation de la réaction de titrage du PABA par les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

IV.B.4. Exprimer la quantité de PABA contenu dans l'échantillon en fonction de C_B et de V_{BE} (volume versé à l'équivalence).

IV.B.5. Calculer la masse, puis le pourcentage de PABA dans l'échantillon.

V. Boissons énergisantes

Les boissons énergisantes contiennent généralement du sucre, de la taurine, du glucuronolactone et de la caféine (80 mg pour une canette de 250 mL).

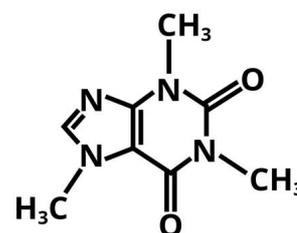
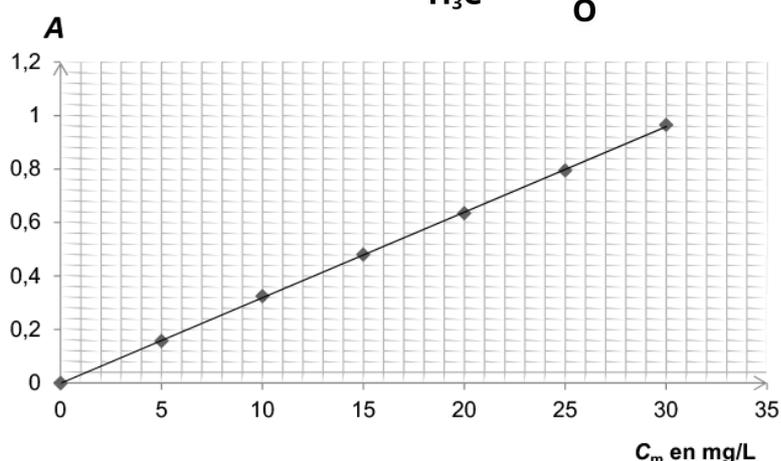
A l'issue d'une extraction de la caféine d'une boisson énergisante, on enregistre le spectre d'absorption de la poudre obtenue.

Dosage par étalonnage de la caféine contenue dans une tasse de café

On prépare une gamme d'étalonnage de 5 à 30 mg/L à partir de caféine commerciale en poudre dont on mesure l'absorbance en solution aqueuse. Les valeurs obtenues permettent de tracer le graphique ci-contre.

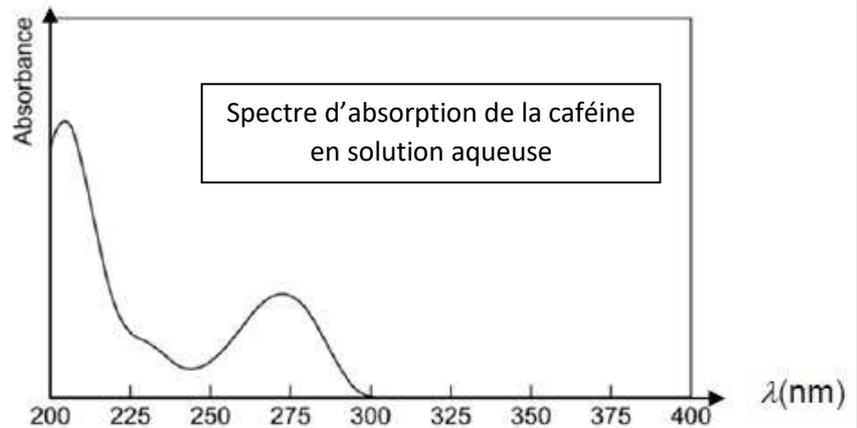
On prépare une tasse de café contenant 75 mL de boisson. On dilue 20 fois cette boisson et on mesure l'absorbance de la solution obtenue.

On trouve $A = 0,68$.



V.1. Donner les 4 étapes principales de la démarche expérimentale permettant d'obtenir la courbe d'étalonnage à partir de la caféine commerciale en poudre.

V.2. Le spectrophotomètre n'émet que des radiations de longueur d'onde comprises entre 230 nm et 650 nm. Déterminer une valeur possible de longueur d'onde utilisée lors du dosage.



V.3. La couleur du café a-t-elle une influence gênante sur la valeur de l'absorbance mesurée ?

V.4. Evaluer le nombre de tasses de café qui apporteraient la même quantité de caféine que celle présente dans une canette de 250 mL de boisson énergisante. Commenter le résultat.