

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

Épreuve écrite du concours académique du Mercredi 26 Janvier 2022

Durée 2h : 14h-16h

Thème : Chimie des cosmétiques

AVERTISSEMENT :

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

Partie 1 : Indice de saponification d'une huile d'argan et mode d'action d'un savon fabriqué à partir de cette huile.

Partie 2 : Décomposition photochimique puis synthèse du salicylate de méthyle, ester présent dans le Monoï.

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

CALENDRIER

Les **16** premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez avertis par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **9 février 2022** de 14h à 17h. **Convocation par mail.**

Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à Paris les 31 mai et 1^{er} juin 2022.

Partie A : Huile d'argan

Document 1 : L'huile d'argan, un nouveau cosmétique

En ces temps de "retour à la nature", l'huile d'argan, produit ancestral du Maroc issu des fruits de l'arganier (arbre endémique du Sud-Ouest marocain), fait le bonheur des femmes occidentales en quête de produits de soin sans chimie. Au-delà de son image "naturelle", l'huile d'argan est parée de nombreuses vertus : sa forte teneur en acides gras essentiels (acide linoléique : 36%) et en vitamine E lui procure des propriétés hydratantes, anti-âge et de renouvellement cellulaire. Pour bénéficier des bienfaits de cette huile pour le visage, le corps et même les cheveux, il faut qu'elle ait été pressée à froid et qu'elle soit utilisée pure. Mieux vaut donc regarder l'origine et la composition (*Argania spinosa*) du produit.

D'après https://www.lemonde.fr/vous/article/2007/12/25/l-huile-d-argan-un-nouveau-cosmetique_993273_3238.html

Document 2 : Indice de saponification

L'indice de saponification IS correspond à la **masse de potasse (KOH) – exprimée en mg** - indispensable pour neutraliser les acides gras libres et pour saponifier les acides gras combinés **dans un gramme de corps gras**.

Plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible : l'indice de saponification est par conséquent une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras.

Quelques indices de saponification

Corps gras végétal		Corps gras animal	
Coprah	255 - 267	Beurre	215 - 235
Palme	246 - 254	Suif de bœuf	192 - 198
Colza	170 - 192	Saindoux	191 - 197
Argan	191 - 196	Hareng	180 - 194

Document 3 : Données

	Acides gras	Potasse
Solubilité dans l'eau	Quasi nulle	Très élevée
Solubilité dans l'éthanol	Elevée	Elevée
Solubilité dans l'éther diéthylique	Très élevée	Très faible

Zone de virage de quelques indicateurs colorés.

	Teinte « acide »	Zone de virage	Teinte « basique »
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Indicateur TA	incolore	8,2 – 10,0	Rose

Masse molaire de la potasse : $M(\text{KOH}) = 56,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Document 4 : Incertitudes

- Lorsque l'on fait un grand nombre de mesures, la **valeur retenue comme résultat de la mesure est la moyenne \bar{m}** de toutes les valeurs expérimentales.
- L'**incertitude sur cette moyenne \bar{m} est appelée incertitude-type et notée $u(\bar{m})$** .

Pour n mesures m_i	MOYENNE	$\bar{m} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{n}$
	ECART-TYPE expérimental	$s_{n-1}(\bar{m}) = \sqrt{\frac{(m_1 - \bar{m})^2 + (m_2 - \bar{m})^2 + \dots + (m_n - \bar{m})^2}{n-1}}$
	INCERTITUDE-TYPE	$u(\bar{m}) = \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}}$

- Suivant les modèles de calculatrice, l'écart-type expérimental se note : σ_{n-1} , S_x , s_x ou écart-type échantillon.

A-1 : Détermination de l'indice de saponification d'une huile d'argan

On se propose ici de déterminer l'indice de saponification d'une huile d'argan achetée en pharmacie en réalisant un dosage en retour : On fait réagir à chaud une solution d'acide gras avec un excès de potasse alcoolique, puis on dose l'excès de potasse par une solution d'acide chlorhydrique.

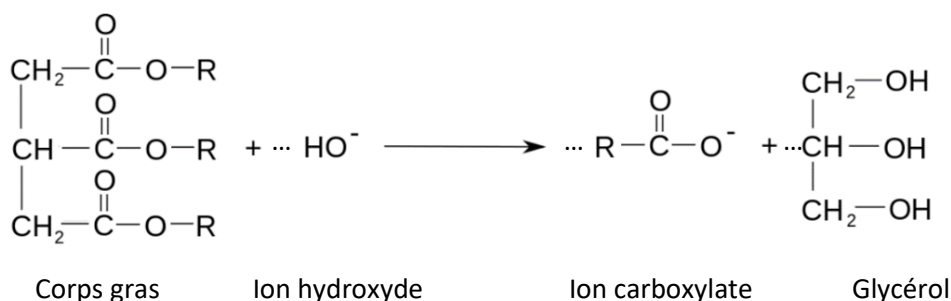
Etape 1 : Préparation de la solution de corps gras.

Protocole :

- ✓ Introduire 4,00 g d'huile d'argan dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- ✓ Compléter et ajuster au trait de jauge avec une solution constituée d'éthanol (50%) et d'éther diéthylique (50%).
- ✓ Agiter pour dissoudre la totalité du corps gras.
- ✓ On notera S_0 la solution obtenue

Etape 2 : Saponification de l'huile d'argan.

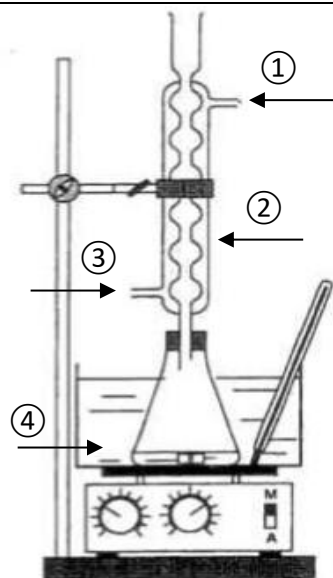
Au cours de la première réaction, les ions hydroxyde HO^- hydrolysent les corps gras en ions carboxylate. Cette réaction appelée saponification, est une réaction totale, lente à température ambiante mais qui prend entre 40 à 60 minutes par chauffage par ébullition douce.



Dans les représentations semi-développées ci-dessus, le groupe « R » est une chaîne carbonée comportant un nombre « n » élevé d'atomes de carbone reliés entre eux ($n > 15$).

Protocole :

- ✓ Prélever 10,0 mL de la solution S_0 et les introduire dans un ballon à fond plat ;
- ✓ Ajouter 25,0 mL de potasse alcoolique (K^+ , HO^-), solution obtenue par dissolution de KOH dans l'éthanol, de concentration $C_1 = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ✓ Ajouter de la pierre ponce ;
- ✓ Placer dans un bain-marie et chauffer à reflux pendant 45 à 60 minutes le mélange.



A.1.1. Pourquoi utilise-t-on une solution de potasse alcoolique et non une solution aqueuse ?

A.1.2. Légender le dispositif de chauffage à reflux.

A.1.3. Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ?

A.1.4. Ajuster l'équation de la réaction de saponification.

A.1.5. Nommer le glycérol en nomenclature officielle.

A.1.6. Déterminer la quantité de matière n_1 d'ions hydroxyde introduite avant chauffage à reflux.

Etape 3 : Dosage de l'excès de potasse.

On réalise ensuite le dosage de l'excès de potasse : la réaction de dosage permettra de déterminer la quantité de potasse restante à la fin de la saponification.

Protocole :

- ✓ Laisser refroidir le milieu réactionnel.
- ✓ Ajouter quelques gouttes d'indicateur TA.
- ✓ Doser les ions hydroxyde HO^- en excès à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_2 = 0,600 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en agitant constamment jusqu'au virage de la phénolphtaléine.
- ✓ Relever la valeur du volume équivalent obtenu. Réaliser deux essais concordant à la goutte près.
Volume obtenu par un groupe : $V_E = 18,5 \text{ mL}$

A.1.7. Faire un schéma légendé du montage expérimental.

A.1.8. Etablir l'équation support de la réaction de titrage.

A.1.9. Définir l'équivalence et préciser comment elle est repérée dans ce dosage par titrage.

A.1.10. Calculer la quantité de matière n_2 d'ions hydroxyde présente après chauffage à reflux.

A.1.11. En déduire la quantité de matière n_3 d'ions hydroxyde consommée par la réaction de saponification.

A.1.12. Calculer la masse de potasse KOH utilisée pour neutraliser les corps gras de l'huile d'argan dans la solution S_0 .

A.1.13. En déduire l'indice de saponification IS de l'huile d'argan testée.

Voici l'ensemble des résultats obtenus par un groupe de TP :

IS	204	196	188	204	188	213	188	204	196	196	204	188
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

A.1.14. Déterminer la valeur moyenne de l'indice de saponification \bar{IS} ainsi que son incertitude-type $u(\bar{IS})$. Conclure en comparant à la valeur attendue.

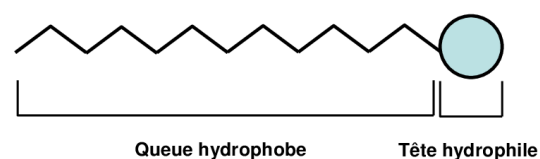
A.2. Mode d'action d'un savon.

Les ions carboxylates $\text{R-COO}^-_{(\text{aq})}$ produits par la saponification des corps gras, constituent le principe actif des savons. La chaîne carbonée « R » est constituée d'un nombre « n » élevé d'atomes de carbone C.

Document 5 : Mode d'action d'un tensioactif en solution aqueuse

Les tensioactifs sont des molécules constituées de deux parties, l'une lipophile (ou hydrophobe) et l'autre hydrophile.

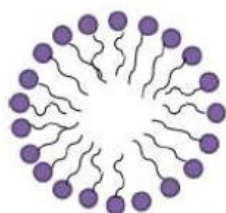
On les représente schématiquement de la façon suivante :



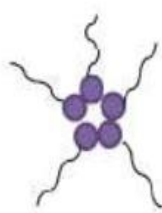
À faible concentration dans l'eau, les molécules tensioactives sont mobiles en solution mais tendent à s'adsorber préférentiellement à l'interface eau-air, autrement dit à la surface.

Lorsque la concentration en tensioactifs augmente dans le milieu, ces molécules finissent par saturer l'interface.

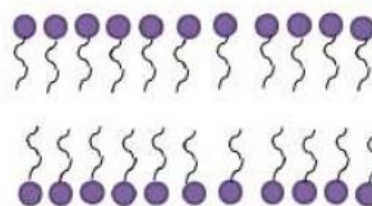
Au-delà d'une concentration appelée « concentration micellaire critique » ou CMC, les tensioactifs se regroupent et forment des structures appelées micelles afin de minimiser le contact entre l'eau et leurs chaînes carbonées hydrophobes. Ces micelles sont très volumineuses et se déplacent difficilement au sein de la solution.



Micelle directe



Micelle inverse

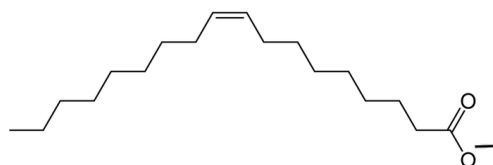


Structure bicouche

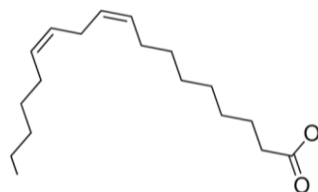
Pour qu'un savon soit efficace pour laver une tâche, il est nécessaire que des micelles se forment afin d'entourer la salissure, avant d'être éliminées avec l'eau de rinçage. Il faut donc atteindre la concentration micellaire critique. Une solution de tensioactifs sera d'autant plus efficace qu'elle contiendra davantage de micelles.

D'après la revue du Palais de la Découverte

A.2.1. Le savon fabriqué à partir de l'huile d'argan contient essentiellement des ions oléate et linoléate. Justifier que ces ions soient des tensio-actifs.



Ion oléate



Ion linoléate

A.2.2. Indiquer sur un schéma comment les tensio-actifs se placent à la surface de l'eau (interface eau-air) avant d'avoir atteint la concentration micellaire critique. Justifier.

A.2.3. Parmi les deux schémas ci-dessous, quel est celui qui peut illustrer le mode d'action d'un savon sur une salissure grasse ? Justifier votre choix.

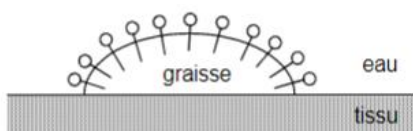


Schéma A.

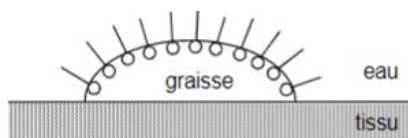
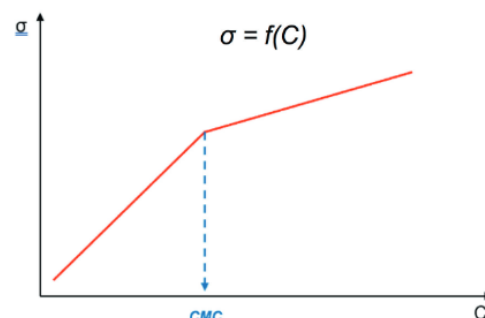


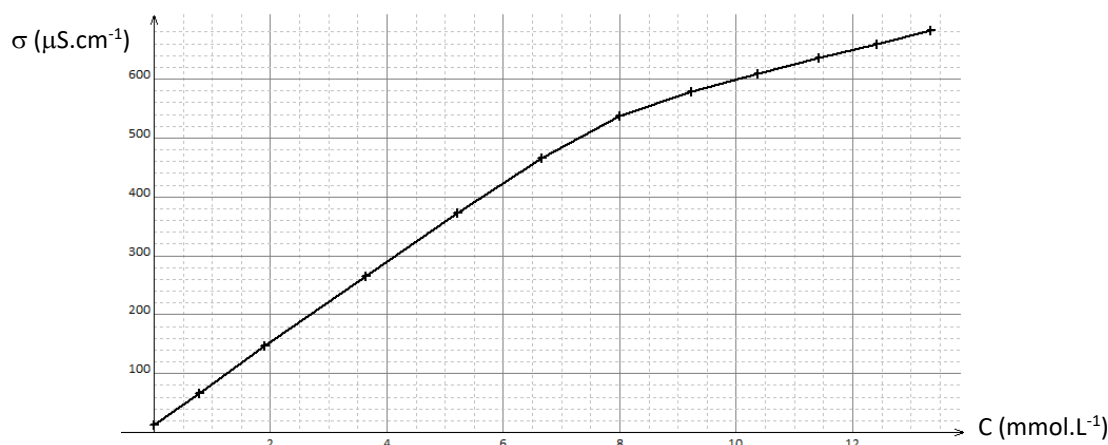
Schéma B.

A.2.4. La concentration micellaire critique peut être déterminée par mesure de la conductivité de l'eau savonneuse. En effet, la conductivité σ d'une solution traduit la capacité de celle-ci à conduire le courant. Elle est due à la présence en solution d'espèces ioniques mobiles.



A.2.4.1. Justifier l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(C)$ d'une eau savonneuse donnée ci-contre.

Document 6 : Conductivité σ d'une solution de SDS en fonction de sa concentration.



A.2.4.2. Déterminer la valeur de la CMC du dodécylsulfate de sodium (SDS), un agent tensio-actif industriel utilisé dans les dentifrices et shampoings.

A.2.4.3. La CMC d'un savon à l'huile d'argan est de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹. Lequel de ces 2 tensio-actifs sera le plus efficace pour éliminer des salissures ? Justifier.

Partie B : Etude du salicylate de méthyle

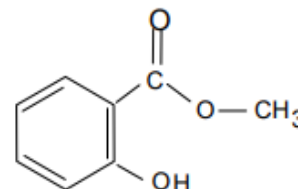
Document 7 : De la fleur de Tiaré à l'huile de monoï

La fleur de Tiaré, fleur emblématique de Tahiti, possède de nombreuses propriétés exploitées en cosmétique. Elle est reconnue pour ses qualités apaisantes grâce au salicylate de méthyle qu'elle contient.

Mélangée avec l'huile de coprah (issu de la noix de coco) elle permet d'obtenir, après macération, une huile délicatement parfumée à la Tiaré, le monoï. Cette huile est ultra-nourrissante, antiseptique, purifiante et hydratante. C'est aussi un excellent soin après-soleil. Mais, contrairement à certaines idées reçues, le monoï n'offre pas de protection solaire car il ne contient pas de FPS (facteur de protection solaire).

B.1. Absorption du rayonnement UV par le salicylate de méthyle.

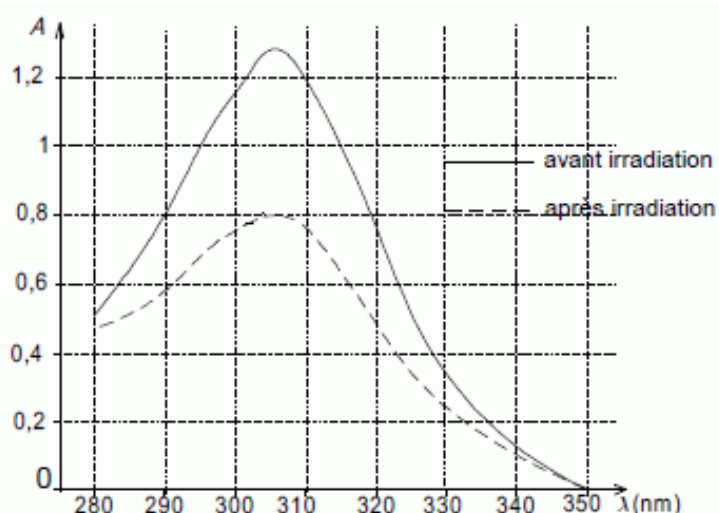
Le salicylate de méthyle est une molécule pouvant subir différentes réactions de décomposition ou de dégradation. En effet, comme nombre de composés moléculaires organiques, le salicylate de méthyle se dégrade sous l'action de la lumière.



Document 8 : Etude spectrophotométrique de la dégradation photochimique du salicylate de méthyle.

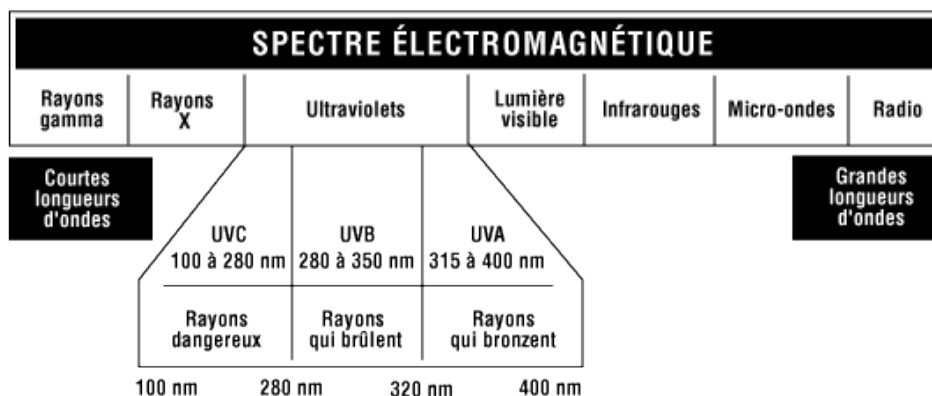
On soumet des films contenant du salicylate de méthyle à un rayonnement de longueurs d'onde comprises entre 280 et 350 nm, à une température de 60°C. La puissance du rayonnement reçu, par unité de surface du film est égale à environ 6 fois celle qui correspond à une irradiation solaire maximale.

Courbe donnant l'évolution de l'absorbance du film contenant du salicylate de méthyle en fonction de la longueur d'onde avant irradiation et après quelques heures d'irradiation.



Document 9 : Le rayonnement ultra-violet

La nocivité des rayons solaires est due aux UV, radiations de longueurs d'onde comprises entre 100 et 400 nm. Les rayonnements UV arrivant à la surface de la terre sont classés en trois domaines décrits ci-dessous.



L'Homme n'est soumis principalement qu'aux radiations de longueurs d'onde supérieures à 280 nm. Les UV-C de longueurs d'ondes plus courtes sont absorbés par certains constituants atmosphériques comme l'ozone.

Les UV-B représentent 5 % du rayonnement UV solaire : leur pouvoir de pénétration est faible. Ils endommagent néanmoins l'ADN des cellules et sont responsables de cancers, ou de coups de soleils.

Les UV-A représentent 95 % du rayonnement UV solaire : ils sont plus pénétrants et sont responsables du vieillissement accéléré de la peau et même de cancers.

B.1.1. Quelle est la longueur d'onde la plus adaptée à l'étude de l'absorbance du film ? Justifier.

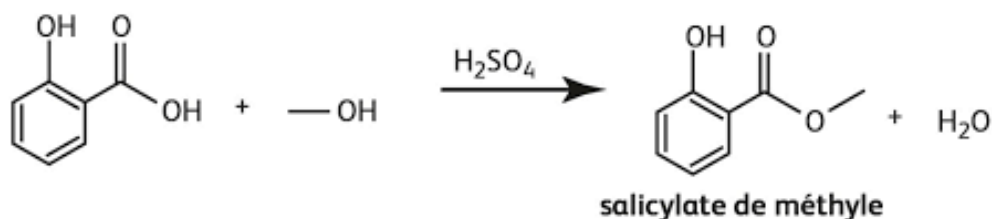
B.1.2. Dans quel domaine du spectre électromagnétique le salicylate de méthyle absorbe-t-il ?

B.1.3. Expliquer la différence d'absorbance du film contenant du salicylate de méthyle, avant et après irradiation.

B.1.4. S'il était présent en quantité plus importante dans le monoï, le salicylate de méthyle pourrait-il servir de filtre solaire ? Justifier

B2. Synthèse du salicylate de méthyle.

Le salicylate de méthyle est synthétisé à partir de l'acide salicylique (également appelé acide 2-hydroxybenzoïque) et du méthanol selon la réaction d'équation :



Protocole ① :

- ✓ Dans un ballon de 250 mL introduire :
 - 10,0 mL de méthanol,
 - 34,1 g d'acide salicylique,
 - 1 mL d'acide sulfurique concentré,
 - quelques grains de pierre ponce.
- ✓ Chauffer à reflux pendant deux heures en maintenant une ébullition douce.
- ✓ Laisser refroidir le mélange réactionnel.
- ✓ Ajouter 20 mL d'une solution d'eau glacée.
- ✓ Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter puis extraire la phase organique avec du cyclohexane ($d = 0,79$).
- ✓ Laver deux fois la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$).
- ✓ Pour finir, laver à l'eau puis sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- ✓ Après distillation, on recueille 25,1 g de salicylate de méthyle.

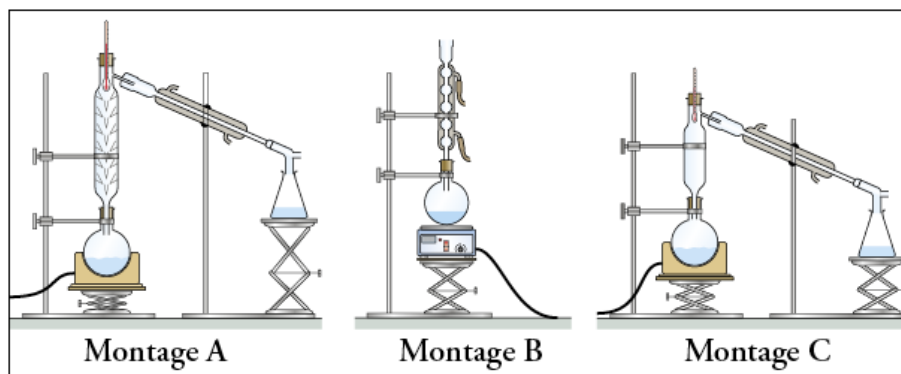
Données

	Acide salicylique $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	Méthanol CH_4O	Salicylate de méthyle $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	Eau H_2O
Masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	138,0	32,0	152,0	18,0
Masse volumique ρ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,44	0,79	1,18	1,00
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	159 $^{\circ}\text{C}$	- 98 $^{\circ}\text{C}$	-8 $^{\circ}\text{C}$	0 $^{\circ}\text{C}$
Température d'ébullition	211 $^{\circ}\text{C}$	65 $^{\circ}\text{C}$	223 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
Solubilité dans l'eau	Faible	Bonne	Très faible	-----
Solubilité dans le méthanol	Soluble à chaud	-----	Elevée	Bonne
Solubilité dans le cyclohexane	Elevée	Elevée	Elevée	Nulle

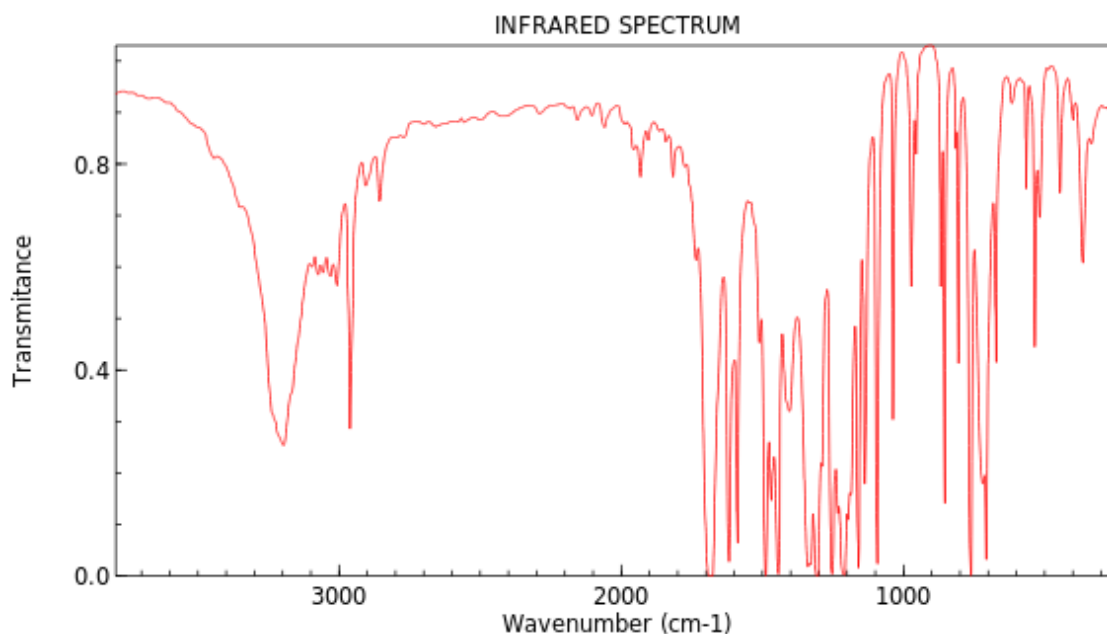
- B.2.1.** Entourer et nommer les groupes fonctionnels présents sur la molécule de salicylate de méthyle.
- B.2.2.** Quel est le rôle des pierres ponce ajoutées au milieu réactionnel ?
- B.2.3.** Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté dans le milieu réactionnel ?
- B.2.4.** Justifier l'utilisation du cyclohexane comme solvant extracteur.
- B.2.5.** Compléter le schéma de l'ampoule à décanter en précisant la position des phases et leur composition.
- B.2.6.** Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu lors du lavage de la phase organique entre les ions hydrogénocarbonate et les acides restants que l'on notera AH. Que doit-on observer lors de ce lavage ?

Couple acide-base : $\text{CO}_2 \text{ (g)}, \text{H}_2\text{O (l)} / \text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$

- B.2.7.** Identifier le montage de distillation parmi les 3 montages proposés ci-dessous :



- B.2.8.** Le spectre infrarouge du distillat obtenu est donné ci-dessous. Justifier qu'il s'agisse de salicylate de méthyle.



Bandes d'absorption IR de quelques types de liaisons chimiques

Liaison	Nombre d'onde	Largeur	Intensité
O – H	3200 – 3700 cm^{-1}	fine	Forte
C _{tri} – H (cycle)	3000 – 3100 cm^{-1}	Variable	Moyenne
C _{tétra} – H	2900 – 3100 cm^{-1}	variable	Variable

Liaison	Nombre d'onde	Largeur	Intensité
C = O	1700 – 1800 cm^{-1}	Fine	Forte
C = C (cycle)	1700 – 1725 cm^{-1}	fine	forte
C – O	1000 – 1300 cm^{-1}	Fine	Moyenne

B3. Amélioration du rendement

B.3.1. Compléter le tableau d'avancement de la réaction d'estérification. On notera n_1 la quantité de matière initiale en acide salicylique ; n_2 la quantité de matière initiale en méthanol.

Equation de la réaction		$C_7H_6O_3 (\ell)$	+	$CH_3OH (\ell)$	\rightleftharpoons	$C_8H_8O_3 (\ell)$	+	$H_2O (\ell)$
Etat du système	Avancement	Quantités de matière présentes dans le système (mol)						
Etat initial	$x = 0$							
Etat final	xf							

B.3.2. Déterminer les quantités de matière des réactifs du **Protocole ①**. Comment appelle-t-on un tel mélange ?

B.3.3. Déterminer la quantité de matière d'ester obtenue expérimentalement. En déduire le rendement de cette synthèse.

B.3.4. Donner l'expression du quotient de réaction associé à cette transformation. Déterminer sa valeur Q_{ri} à l'état initial.

REM : Dans une réaction organique telle que celle-ci, l'eau n'est pas un solvant donc sa concentration molaire (quantité de matière sur volume total) doit être prise en compte.

B.3.5. Donner l'expression du quotient de réaction à l'état final d'équilibre puis le calculer.

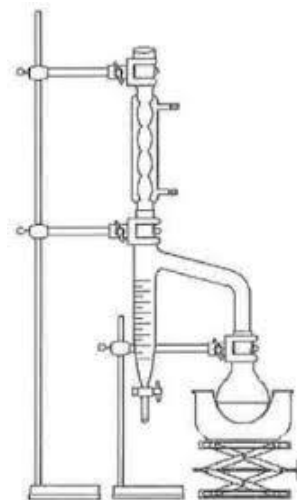
B.3.6. Justifier le sens d'évolution du système.

B.3.7. La valeur de K dépend-elle de l'état initial du système réactionnel ?

B.3.8. Déterminer la valeur de l'avancement final x_f si on utilise 0,25 mol d'acide salicylique et 1,00 mol de méthanol. Conclure sur un moyen d'améliorer le rendement.

B.3.9. Protocole ② : Utilisation d'un Dean Stark

- Au mélange réactionnel du Protocole ①, on ajoute 10 mL d'un solvant organique, le cyclohexane de densité 0,79, et on adapte un appareil de Dean-Stark que l'on remplit également de cyclohexane (ci-contre).
- A 84°C , un mélange eau + cyclohexane se vaporise.
- Les vapeurs sont liquéfiées par le réfrigérant, et le liquide est piégé dans l'ampoule graduée.
- Le cyclohexane et l'eau formée, non miscibles à l'état liquide, forment un mélange qui s'accumule dans le tube décanteur du Dean-Stark.
- La mesure du volume d'eau obtenue dans le tube décanteur permet de remonter à la masse d'ester formée, $m = 33,7 \text{ g}$.



B.3.9.1. Le contenu du tube décanteur du Dean-Stark comporte deux phases : quelle est celle correspondant à l'eau ? Justifier la réponse.

B.3.9.2. Comparer sans calcul, le rendement de la synthèse ② à celui de la synthèse ①. Justifier la réponse.

B.3.9.3. L'eau est extraite du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Quelle est la conséquence sur la valeur du quotient de réaction ? Expliquer l'intérêt d'utiliser un tel dispositif.

B.3.9.4. Quel est le volume d'eau mesurée dans le tube décanteur ?

B.3.10. Protocole ③ : Utilisation de diazométhane CH_2N_2

Pour synthétiser des esters méthylés, on peut substituer le méthanol par du diazométhane CH_2N_2 . L'équation de la réaction devient :



Trouver une explication pour justifier le fait que l'utilisation de diazométhane permet d'obtenir la synthèse du benzoate de méthyle avec un rendement proche de 100 % .