

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

Épreuve écrite du concours académique du Mercredi 18 Janvier 2023

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 : Analyse d'une solution d'acide glycolique

Partie 2 : Etude d'un vernis

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 **mercredi 1^{er} février 2023** de 14h à 17h. **Convocation par mail.**

Le lauréat académique ira représenter notre région au **concours national à Paris les 23 et 24 mai 2023.**

Partie A : De l'acide glycolique

L'acide glycolique (ou acide hydroxy-éthanoïque) est un acide dérivé de la canne à sucre, de la betterave ou du raisin. Il répond à la dénomination "acide de fruit" aux côtés notamment de l'acide citrique et de l'acide malique. Il possède des propriétés exfoliantes puissantes et sa taille moléculaire réduite lui permet de pénétrer la peau en profondeur pour y délivrer ses bienfaits.

D'origine naturelle ou synthétique, l'acide glycolique est présent dans un grand nombre de **produits cosmétiques et traitements esthétiques**. Dans les produits cosmétiques, sa concentration **varie entre 4 et 20%** en fonction des besoins identifiés (taches pigmentaires, rides, éclat du teint, ...) et permettra d'aller de l'exfoliation douce à la desquamation plus prononcée de la peau.

Au-delà de 20%, la concentration de l'acide glycolique permet de réaliser un peeling ou de traiter l'acné. Son utilisation est alors encadrée par un dermatologue et rentre dans la catégorie des interventions dermatologiques ou esthétiques.

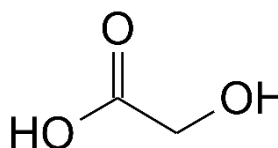
D'après www.laroche-posay.fr et www.doctissimo.fr

Les solutions aqueuses en acide glycolique les plus utilisées en soin sont : 4%, 8%, 10%, 20%, 35%, 50% et 70% en masse.

A-1 : Structure et propriétés de l'acide glycolique

Document 1 : L'acide glycolique : données à 25°C

- très bonne solubilité dans l'eau ;
- température de fusion : 80°C ;
- masse volumique : 1,49 g·cm⁻³ ;
- masse molaire : 76 g·mol⁻¹ ;
- pKa (acide glycolique / ion glycolate) = 3,83.



A.1.1. Nommer le type de représentation de la molécule d'acide glycolique donnée dans le document 1.

A.1.2. Donner la formule semi-développée de l'acide glycolique.

A.1.3. Identifier les groupements fonctionnels présents dans la molécule d'acide glycolique et nommer les fonctions organiques correspondantes.

A.1.4. Représenter le schéma de Lewis de l'acide glycolique et celui de l'ion glycolate.

A.1.5. L'acide glycolique est un acide faible. Expliquer.

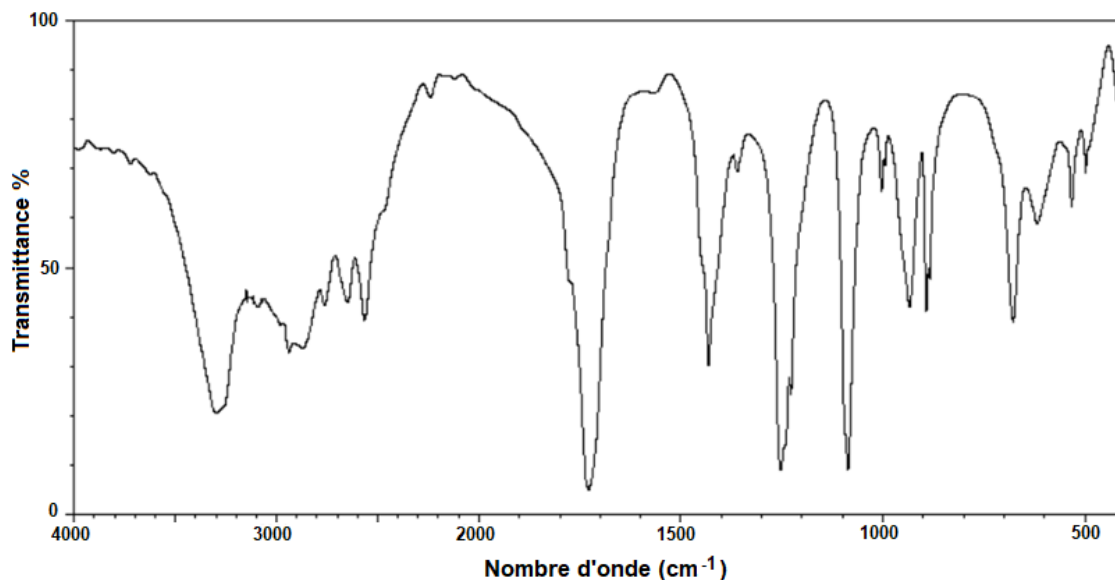
A.1.6. Etablir le diagramme de prédominance du couple acide glycolique / ion glycolate.

A.1.7. Un gel exfoliant pour le visage contenant 8 % d'acide glycolique a un pH de 3,5. En déduire l'espèce prédominante dans le gel.

A.1.8. Justifier que le spectre IR suivant puisse être celui de l'acide glycolique.

Document 3 : Table simplifiée de données de bandes IR caractéristiques

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool	3200 – 3400	Forte ; Large	C=O ester	1700 – 1740	Forte
N-H amine	3100 – 3500	Moyenne	C=O aldéhyde ou cétone	1650 – 1730	Forte
C _{tri} -H	3000 – 3100	Moyenne	C=O acide carboxylique	1680 – 1710	Forte
C _{tét} -H	2800 – 3000	Forte	N-H amine ou amide	1560 – 1640	Forte
O-H acide carboxylique	2500 – 3200	Forte ; Large	C-O alcool	1050 – 1150	Forte



A.2. : Dosage d'une solution d'acide glycolique

On dispose d'une solution d'acide glycolique notée S_A de masse volumique $\rho = 1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dont on souhaite déterminer le titre massique. Pour cela, on veut effectuer un dosage pH-métrique par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) notée S_B .

Données :

- Pour la suite de l'exercice, le couple acide glycolique / ion glycolate sera noté **HA/A⁻**.
- Concentration standard : $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$
- Domaine de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte Basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	Jaune

A.2.1. Donner les caractéristiques d'une réaction de titrage.

A.2.2. Ecrire l'équation support de la réaction de titrage entre l'acide glycolique et les ions hydroxyde.

A.2.3. Donner l'expression de la constante d'équilibre $K(T)$ de cette réaction de titrage.

A.2.4. Donner les expressions de la constante d'acidité K_A de l'acide glycolique et du produit ionique K_e de l'eau.

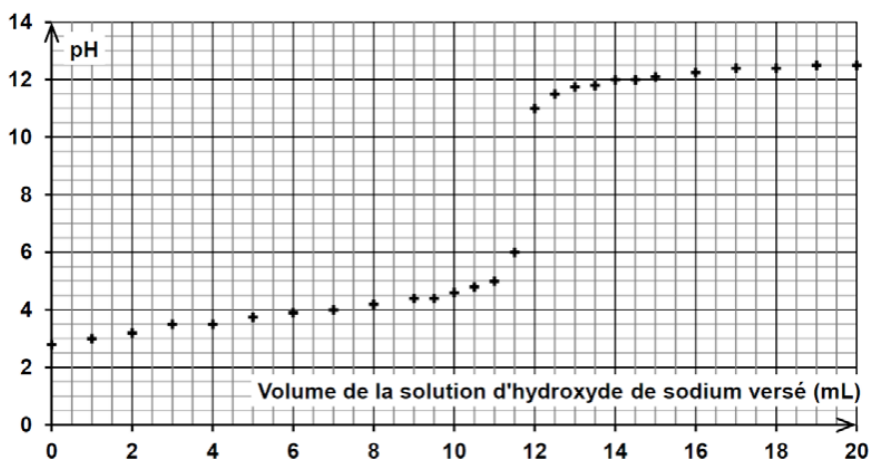
A.2.5. Exprimer alors $K(T)$ en fonction de K_A , K_e et c^0 puis calculer sa valeur. Justifier que cette réaction puisse être considérée comme totale.

La solution S_A étant trop concentrée pour être dosée directement, on effectue préalablement une dilution d'un facteur 20 de cette solution. On obtient alors une solution diluée notée S_A' .

A.2.6. Nommer la verrerie à utiliser pour fabriquer 100,0 mL de solution diluée S_A' . Justifier.

On réalise ensuite le titrage pH-métrique de $V_A = 10,0$ mL de la solution d'acide glycolique diluée S'_A par une solution d'hydroxyde de sodium S_B de concentration $C_B = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Courbe $\text{pH} = f(V_B)$ du titrage de la solution S'_A par la solution d'hydroxyde de sodium.



A.2.7. Déterminer le volume équivalent de ce titrage par une méthode graphique adaptée que vous nommerez.

A.2.8. Un titrage rapide avec un indicateur coloré a été effectué au préalable afin de déterminer approximativement le volume équivalent de manière à réduire les apports en hydroxyde de sodium à l'approche de l'équivalence et à obtenir la courbe exploitable ci-dessus. Quel est l'indicateur coloré le plus adapté ? Justifier.

A.2.9. Donner la définition de l'équivalence.

A.2.10. Déterminer la concentration molaire de la solution S'_A titrée. En déduire celle de la solution S_A .

A.2.11. Déterminer alors le pourcentage massique de la solution S_A .

A.2.12. Cette solution est-elle à usage cosmétique ou dermatologique ? Justifier.

Partie B : Etude d'un vernis

Les vernis à ongles doivent avoir plusieurs propriétés : tenir longtemps, être brillants et faciles à étaler. Pour cela, les fabricants utilisent plusieurs types de substances :

- un agent filmogène, le plus souvent de la nitrocellulose, inflammable ;
- des **résines** qui donnent le brillant et l'adhérence ;
- des plastifiants pour rendre la matière flexible ;
- pour la couleur, des **pigments** minéraux ou organiques et des nacres naturelles ou synthétiques ;
- des **solvants** pour faciliter l'application du vernis.

B.1 Détermination de la teneur en pigment d'un vernis.

L'oxyde de fer (III) de formule Fe_2O_3 , aussi appelé oxyde ferrique, est un composé minéral de couleur rouge utilisé fréquemment comme pigment en cosmétique pour colorer des produits comme les vernis. Selon leur pouvoir couvrant, les vernis à ongles peuvent contenir jusqu'à 10 % de pigments d'oxyde de fer.

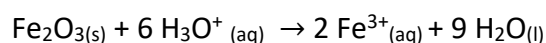
On désire déterminer la teneur en oxyde de fer d'un vernis par un dosage spectrophotométrique. Pour cela, on traite un échantillon de vernis par une solution d'acide chlorhydrique concentrée ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de manière à libérer en solution les ions fer (III).

Les ions fer (III) absorbant peu dans le domaine du visible, ils sont réduits en ions fer (II) par l'ajout d'une solution de chlorure d'hydroxylammonium ($\text{NH}_3\text{OH}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

On ajoute enfin de la 1,10-phénanthroline, notée phen, pour former avec les ions fer (II) un ion complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ coloré en rouge-orangé.

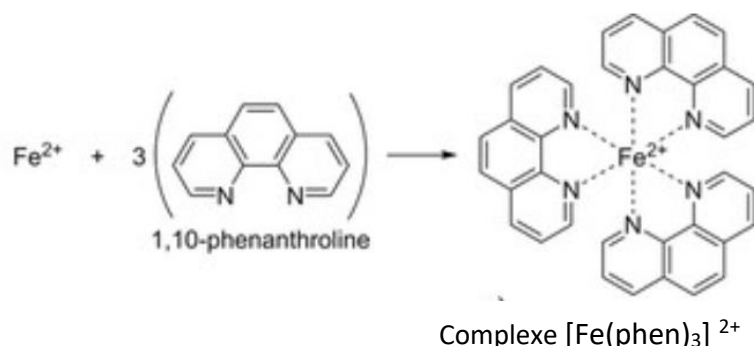
Document 1 : Données

- L'ajout d'acide chlorhydrique sur l'échantillon transforme le pigment Fe_2O_3 en ions Fe^{3+} suivant la réaction :

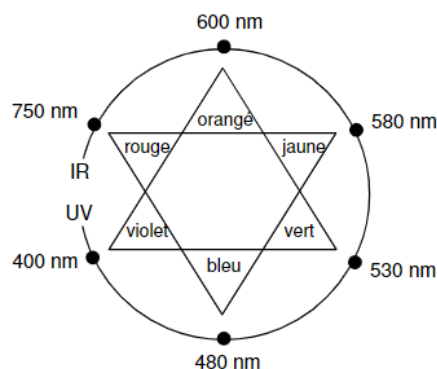
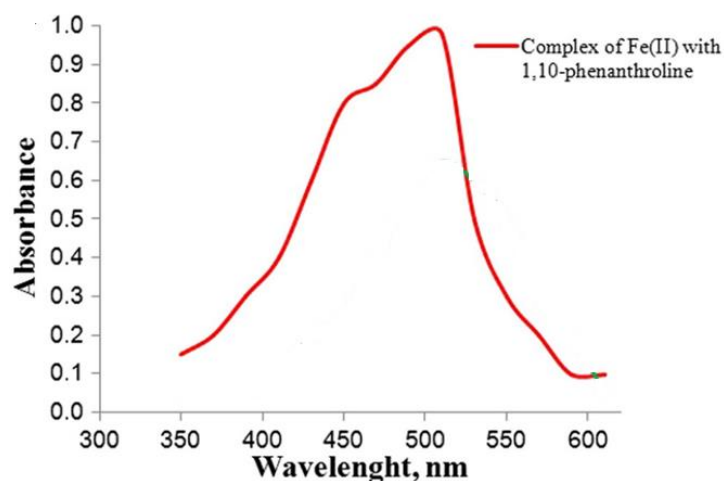


- Couples oxydant/réducteur : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} / \text{NH}_3\text{OH}^+_{(\text{aq})}$

Document 2 : Formation de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ de couleur rouge-orangé



Document 3 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ et cercle chromatique



Protocole du dosage spectrophotométrique des ions Fe³⁺ :

Etape 1 : Préparation de la solution S d'ions Fe³⁺ à partir du vernis :

Dans un erlenmeyer, on introduit une masse $m_{\text{ech}} = 0,1034$ g du résidu obtenu après calcination à 450°C du vernis. On ajoute 10 mL d'eau distillée puis 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe pour que l'attaque acide des pigments soit complète. On transvase dans une fiole jaugée de 500,0 mL et on complète avec de l'eau distillée.

Etape 2 : Préparation de la solution S' permettant la formation de l'ion complexe [Fe(phen)₃]²⁺ à partir de la solution S.

Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, on introduit

- 5,0 mL de la solution S ;
- 2,5 mL de solution de chlorure d'hydroxylammonium (NH₃OH⁺_(aq); Cl⁻_(aq)) à 100 g·L⁻¹ ;
- 2,5 mL de solution de 1,10-phénantroline à 1 g·L⁻¹ ;
- On complète avec de l'eau distillée à 50,0 mL. On obtient la solution S'.

Etape 3 : Préparation de la gamme d'étalonnage :

On réalise une gamme d'étalonnage à partir d'une solution mère $S_{\text{mère}}$ à 20,0 mg·L⁻¹ d'ions fer (II) Fe²⁺, en suivant le même protocole qu'à l'étape 2 :

Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, on introduit

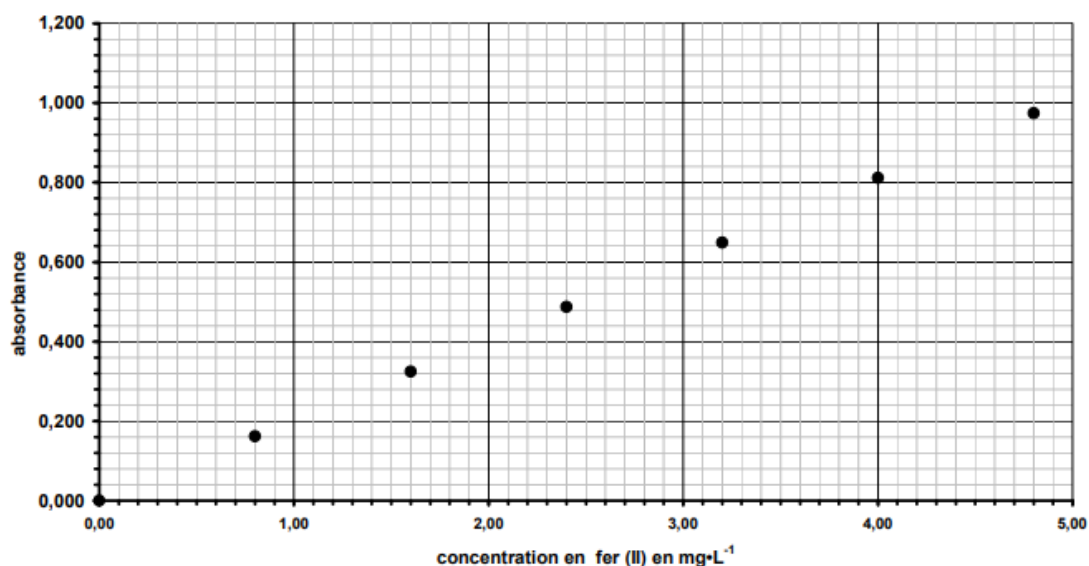
- V_i mL de la solution mère $S_{\text{mère}}$;
- 2,5 mL de solution de chlorure d'hydroxylammonium (NH₃OH⁺_(aq); Cl⁻_(aq)) à 100 g·L⁻¹ ;
- 2,5 mL de solution de 1,10-phénantroline à 1 g·L⁻¹ ;
- On complète avec de l'eau distillée à 50,0 mL. On obtient la solution étalon S_i .

Solution étalon i	0	1	2	3	4	5	6
V_i (en mL) de solution $S_{\text{mère}}$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

On mesure l'absorbance après 30 min de repos des solutions de la gamme d'étalonnage et de la solution S'.

Résultats expérimentaux :

Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration en ion Fe²⁺



Absorbance de la solution S' mesurée après 30 minutes de repos : $A_{S'} = 0,360$

- B.1.1** Ecrire les demi-équations électroniques des couples oxydant/réducteur indiqués dans le document 1. En déduire l'équation d'oxydoréduction permettant la formation des ions Fe^{2+} .
- B.1.2** A quelle longueur d'onde doit-on se placer pour réaliser les mesures d'absorbance ? Justifier.
- B.1.3** Expliquer alors la couleur rouge-orangé du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.
- B.1.4** Avec quelle solution faut-il faire le blanc pour ce dosage ?
- B.1.5** Calculer la valeur de la concentration massique C en élément fer de la solution étalon S_2 .
- B.1.6** Etablir la relation entre l'absorbance A et la concentration. Nommer la loi.
- B.1.7** Déterminer la valeur de la concentration massique $C'_{\text{m,Fe}}$ en élément fer dans la solution S' à l'aide de la courbe.
- B.1.8** En déduire la valeur de la concentration massique $C_{\text{m,Fe}}$ en en élément fer dans la solution S .
- B.1.9** Déterminer la masse de fer contenue dans la solution S et en déduire le pourcentage massique en oxyde de fer dans le résidu calciné à 450°C .
- B.1.10** Le résultat obtenu est-il en accord avec l'information donnée sur le pouvoir couvrant du vernis ?

B.2 Synthèse au laboratoire d'un solvant pour vernis.






L'éthanoate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante. La synthèse de l'éthanoate d'éthyle est facilement réalisable au laboratoire. Un exemple de protocole expérimental est décrit ci-dessous :

Protocole :

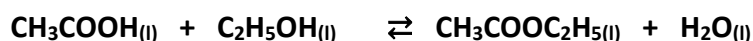
- ✓ **Etape 1 :** Introduire dans un ballon un volume d'éthanol $V_1 = 11,7$ mL. Sous la hotte, ajouter $V_2 = 14,3$ mL d'acide éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Mettre quelques grains de pierre ponce dans le ballon et chauffer à reflux pendant environ 15 minutes, en surveillant le chauffage.
- ✓ **Etape 2 :** Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment quelques instants en dégazant régulièrement, puis éliminer la phase aqueuse.
- ✓ **Etape 3 :** Ajouter alors à la phase organique 60 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Laisser dégazer et décanter puis éliminer la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.
- ✓ La synthèse réalisée a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à 12,0 mL.

Données :

- Couple acide/base : L'acide carbonique (H_2O , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$) est souvent noté H_2CO_3 . (H_2O , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$) / $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$;
- Densité de l'eau salée : $d_{\text{eau salée}} = 1,1$;
- Constante d'équilibre de la réaction d'estérification $K(T) = 10,5$ (à température ambiante)
- L'éthanoate d'éthyle est miscible avec l'éthanol et l'acide éthanoïque.

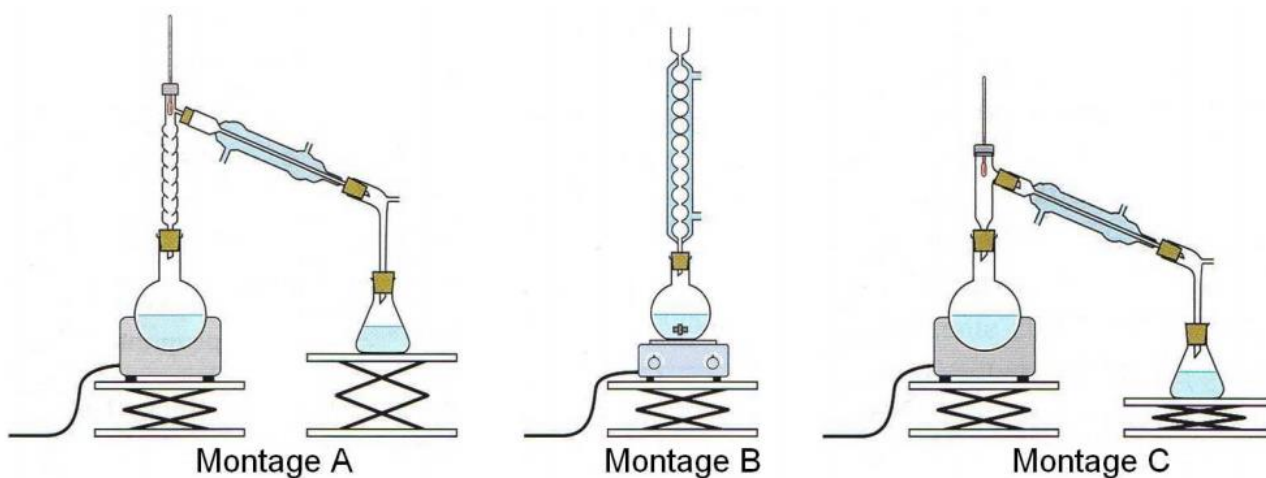
	Acide éthanoïque CH_3COOH	Éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Acide sulfurique H_2SO_4
Pictogrammes de sécurité			 	
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60,0	46,1	88,1	98,0
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,05	0,789	0,925	
Température d'ébullition (°C)	118	78,4	77,1	Très grande
Température de fusion (°C)	16,6	- 117	- 83,6	Très grande
Solubilité dans l'eau	Très grande	Très grande	87 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20 °C	
Solubilité dans l'eau salée	Très grande	Très grande	Presque nulle	

La synthèse de l'éthanoate d'éthyle est modélisée par la réaction d'équation :



B.2.1. Quelles sont les consignes de sécurité à adopter ?

B.2.2. Parmi les montages suivants, indiquer celui qu'il convient de choisir pour le chauffage à reflux.



B.2.3. Justifier l'intérêt du chauffage à reflux.

B.2.4. Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

B.2.5. Pourquoi effectuer un lavage par de l'eau salée ? Vous nommerez cette étape.

B.2.6. Compléter le schéma de l'ampoule à décanter à l'issue de ce lavage.

B.2.7. Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium au cours de l'étape 3 ? Justifier à l'aide d'une équation de réaction.

B.2.8. Déterminer les quantités de matière des réactifs introduits.

B.2.9. Identifier le réactif limitant.

B.2.10. En déduire la valeur du rendement de la synthèse.

Durant la synthèse, avant la séparation des phases, le quotient de réaction peut être exprimé en fonction des quantités de matière des espèces selon la relation :

$$Q_r = \frac{n_{ester} \times n_{H_2O}}{n_{acide} \times n_{alcool}}$$

B.2.11. En raisonnant sur le quotient de réaction, expliquer comment l'ajout d'un réactif en large excès permettrait de déplacer l'équilibre.

On note n_1 = quantité de matière initiale d'acide éthanoïque

n_2 = quantité de matière initiale d'alcool

x_{eq} = avancement de la réaction à l'état d'équilibre

B.2.12. Compléter le tableau d'avancement de la réaction d'estérification à l'aide des notations précédentes.

B.2.13. Exprimer le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ dans l'état d'équilibre du système en fonction de n_1, n_2, x_{eq} .

B.2.14. Déterminer alors la quantité d'acide éthanoïque n'_1 à introduire pour obtenir un rendement de 96 %.

B.2.15. Proposer une autre méthode, vue en TP, qui permettrait d'augmenter le rendement de cette réaction. Expliquer.