

## ÉPREUVE ÉCRITE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : 26 Janvier 2022

Durée de l'épreuve : 2h00



Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 15 pages. Ne pas dégrafer le sujet.
- Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes (sans phrase) en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes.
- Les différentes parties sont indépendantes.
- La calculatrice est autorisée.

**NOM :**

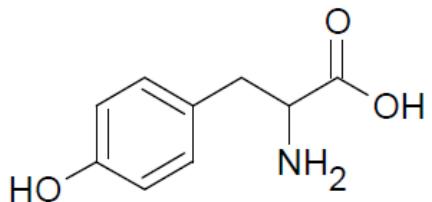
**Prénom :**

**Lycée :**

## **PARTIE 1 : LES CHEVEUX**



- 1)** La mélanine, pigment naturel des cheveux noirs, châtain ou blonds, est un polymère de l'indole-5,6-quinone elle-même formée par oxydations enzymatiques de la tyrosine, qui a la formule topologique ci-contre.

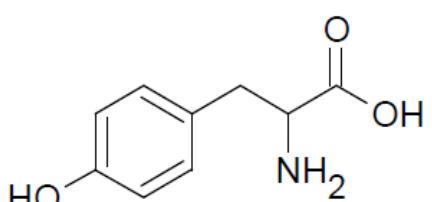


Montrer que la molécule de tyrosine comporte un carbone asymétrique qu'on repérera par la notation C\* (une explication est attendue)

- 2)** Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.

- 3)** Représenter les 2 énantiomères de cette molécule.

- 4)** Entourer ci-dessous les groupes fonctionnels de cette molécule et les nommer.

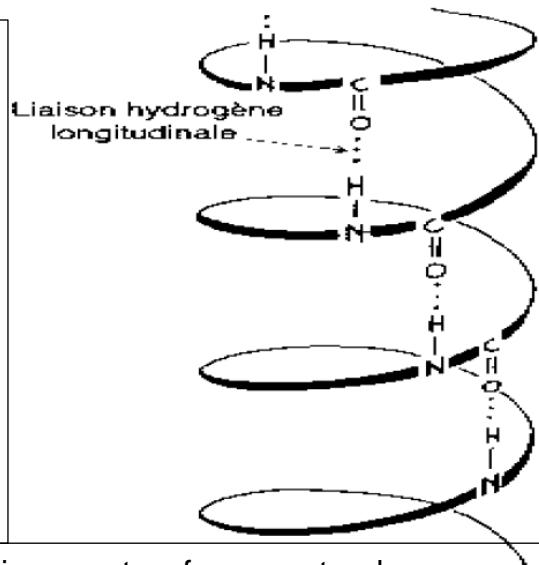


### Document : structure du cheveu

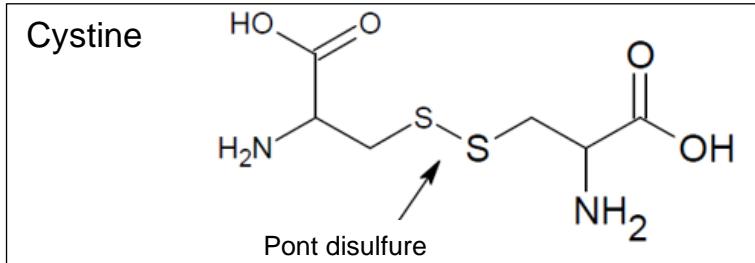
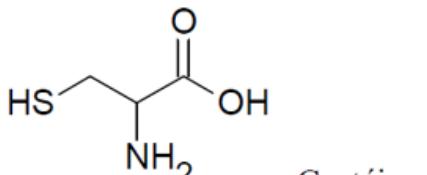
La **kératine** est une protéine contenue dans les cheveux. Elle est constituée essentiellement de leucine et de glycine, mais aussi d'acide aminés porteurs d'atomes de soufre, le plus important étant la cystéine.

Quand le cheveu est non étiré, la kératine forme une hélice stabilisée par des **liaisons hydrogène intramoléculaires**

entre l'oxygène d'une fonction amide, et l'hydrogène lié à un azote d'une autre fonction amide. Cette hélice est aussi stabilisée par des **liaisons salines** entre des groupements acides et des groupements basiques des peptides.



Enfin, cette hélice est stabilisée par des ponts disulfures qui peuvent se former entre deux groupements cystéine, il se forme alors le motif dipeptidique appelé cystine.



On note RSH la cystéine, et RSSR la cystine, qui est la forme dimère de RSH.

5) Identifier la chaîne « R » dans les notations RSH et RSSR.

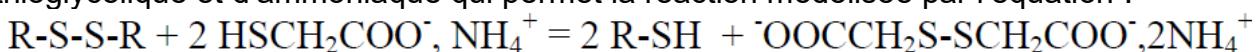
6) Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple RSSR/RSH

### Document : la permanente

Pour donner aux cheveux une déformation permanente, on peut réaliser chez un coiffeur une « permanente ». Celle-ci va agir sur les ponts disulfures.

La permanente « à froid » comporte deux phases.

Lors de la première phase, on ouvre les ponts disulfures grâce à un mélange d'acide thioglycolique et d'ammoniaque qui permet la réaction modélisée par l'équation :



Remarque : l'ammoniaque fixe le pH, écarte les écailles du cheveux et provoque un gonflement de celui-ci .Il réagit avec l'acide thioglycolique pour former un sel d'ammonium.

Après cette phase, les chaînes de kératine sont beaucoup plus malléables.

On modèle le cheveu pendant cette phase par enroulement sur les bigoudis ou étirement pour un défrisage !

7) Identifier si le sel d'ammonium  $\text{HSCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  est un agent oxydant ou réducteur, en justifiant.

8) Sachant que l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ , est l'acide conjugué de l'ammoniaque, donner la formule de l'ammoniaque.

9) Lors de la deuxième phase, on reforme les ponts disulfure grâce à de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
Écrire l'équation d'oxydoréduction se produisant entre  $\text{RSH}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sachant que le couple redox de l'eau oxygénée est  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O(l)}$ .

### Document : lotion capillaire

On veut étudier la composition d'une lotion capillaire.

Cette lotion capillaire est un mélange hétérogène de deux phases liquides non-miscibles contenant des substances actives permettant de prévenir l'apparition des pellicules et de limiter la chute des cheveux.

La photographie ci-contre d'un flacon de 300 mL de cette lotion capillaire met en évidence ces deux phases. Le fabricant indique que la phase huileuse représente 7 % en volume alors que la phase hydroalcoolique représente 93 % en volume.

Voici un extrait de ce que l'on peut lire sur l'étiquette de ce flacon.

Ingrédients : Eau, pétrole léger désodorisé et coloré par de la chlorophylle, alcool dénaturé, camphre, huiles essentielles (bergamote, citron, orange), chlorure de sodium (0,1 % en masse).

#### Données

- Miscibilité : l'eau et l'alcool sont totalement miscibles ; l'eau et le pétrole sont non miscibles.
- Solubilité de quelques espèces chimiques dans l'eau et le pétrole :



	Eau	Pétrole	Chlorophylle	Alcool	Camphre	Huiles essentielles	Chlorure de sodium
Eau		Faible	Faible	Forte	Faible	Nulle	Forte
Pétrole			Forte	Faible	Forte	Forte	Faible

**10)** L'alcool dénaturé est essentiellement constitué d'éthanol. Donner la formule semi-développée de l'éthanol, en précisant le nom du groupe fonctionnel de cette molécule et la classe de cet alcool.

**11)** Sachant que l'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celles du carbone et de l'hydrogène (qui sont quasiment identiques), déterminer si la molécule d'éthanol est polaire ou non, en justifiant.

**12)** Proposer une interprétation de la grande miscibilité de l'eau et de l'éthanol.

**13)** Donner la composition de la phase huileuse, puis celle de la phase hydroalcoolique, en s'aidant du tableau des solubilités et de la liste des ingrédients.

**14)** La phase supérieure de la lotion est colorée en vert. Identifier de deux façons différentes les positions relatives des phases hydroalcoolique et huileuse, puis comparer la densité de la phase hydroalcoolique par rapport à celle de la phase huileuse.

**15)** Le pourcentage volumique d'une espèce dissoute dans une solution est égal au rapport du volume de cette espèce dissoute sur le volume total de la solution. Cette grandeur n'a pas d'unité et s'exprime usuellement sous la forme d'un pourcentage.

Proposer une méthode permettant de séparer les deux phases de la lotion, puis de vérifier les pourcentages volumiques des deux phases indiquées par le fabricant, en précisant la verrerie utilisée.

#### Document : le camphre

Le camphre, présent dans la phase huileuse de la lotion capillaire, est un composé oxygéné possédant des propriétés antiseptiques et exerçant une action stimulante sur le cuir chevelu.

Afin de contrôler la présence de camphre dans la phase huileuse, on réalise une chromatographie sur couche mince. L'éluant utilisé est un mélange de cyclohexane et d'éthanoate d'éthyle. La révélation du chromatogramme se fait dans une cuve à diiode.

#### Formule du camphre



**16)** Nommer le groupe présent dans la molécule de camphre.

**17)** Préciser les dépôts à réaliser sur la plaque de chromatographie afin de vérifier que le camphre est présent dans la phase huileuse. Dessiner le résultat attendu sur la plaque de chromatographie à la fin de l'élution.

## Document : titrage des ions chlorure dans la phase hydroalcoolique

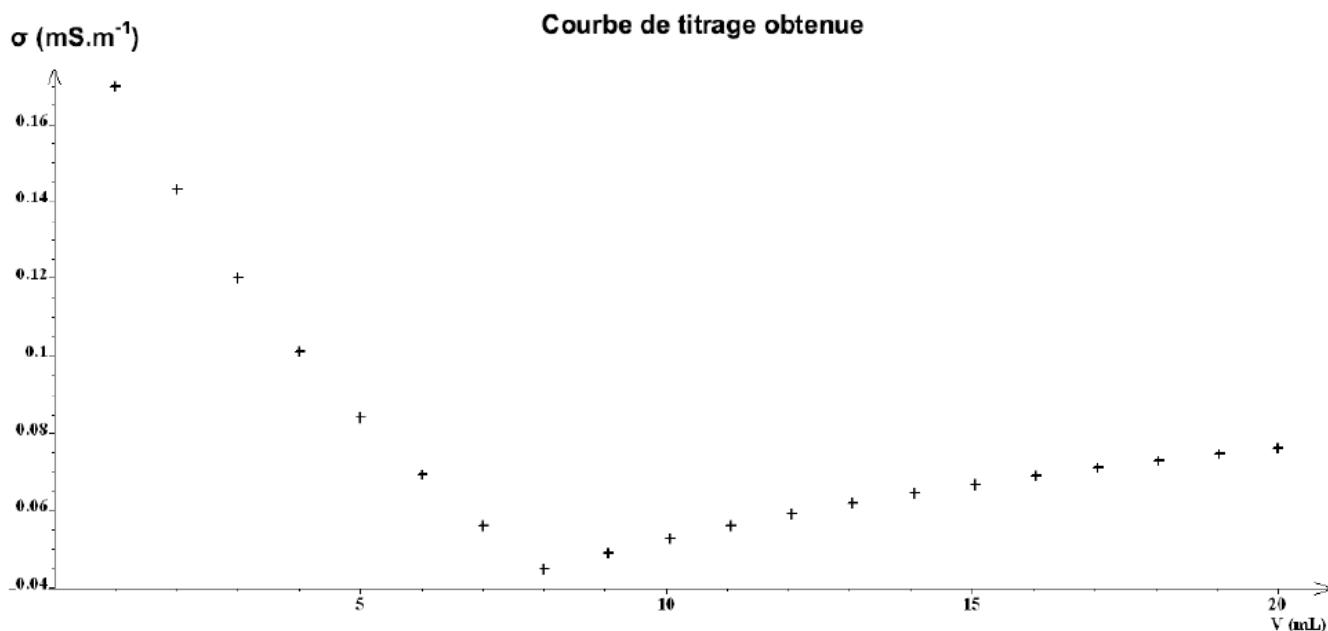
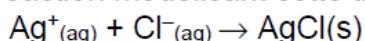
On désire maintenant vérifier expérimentalement la valeur du pourcentage massique du chlorure de sodium ( $\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ ) dissous dans la phase hydroalcoolique de la lotion capillaire pour la comparer à la valeur indiquée sur son étiquette. Pour cela, on réalise un titrage des ions chlorure par une solution titrante de nitrate d'argent de formule chimique ( $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ ) et de concentration molaire  $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce titrage est suivi par conductimétrie.

### Protocole expérimental du titrage conductimétrique

- Prélever un volume d'essai  $V_{\text{ESSAI}} = 10,0 \text{ mL}$  de la phase hydroalcoolique de la lotion capillaire.
- Introduire la prise d'essai dans un bêcher de 250 mL et ajouter environ 200 mL d'eau distillée.
- Remplir la burette graduée avec la solution titrante de nitrate d'argent.
- Installer le dispositif de suivi conductimétrique et d'agitation.
- Verser la solution de nitrate d'argent, millilitre par millilitre, dans le bêcher et noter la valeur de la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel après chaque ajout.
- Tracer le graphe  $\sigma = f(V)$  montrant l'évolution de la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel en fonction du volume  $V$  de solution de nitrate d'argent versé.

### Action des ions argent (I) sur les ions chlorure

Lorsqu'on met en présence des ions argent (I)  $\text{Ag}^+$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , il se produit une réaction de précipitation instantanée et totale conduisant à la formation de particules solides de chlorure d'argent. L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique s'écrit :



18) Avec quelle verrerie a-t-on prélevé le volume d'essai  $V_{\text{ESSAI}} = 10,0 \text{ mL}$  ?

19) Rappeler la définition de l'équivalence d'un titrage.

**20)** Schématiser et légander le dispositif utilisé lors de ce titrage.

**Document : conductivité**

La conductivité  $\sigma$  d'une solution est égale à la somme des conductivités des ions en solution :  
$$\sigma = \sum \sigma_i$$
 ;

- la conductivité  $\sigma_i$  d'un ion  $X_i$  est proportionnelle à sa concentration molaire  $\sigma_i = \lambda_i[X_i]$  ;
- conductivités molaires ioniques à 25°C :

Ion	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	$\text{NO}_3^-$
$\lambda$ (en $\text{mS.mol}^{-1}$ )	5,01	7,63	6,19	7,14

**21)** Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur le graphe  $\sigma = f(V)$ .

**22)** Déterminer la concentration en quantité de matière en ions chlorure. Une construction graphique pour la lecture du volume équivalent est attendue.

**23)** L'étiquette du flacon de lotion capillaire indique un pourcentage massique en chlorure de sodium voisin de 0,1 % dans la phase hydroalcoolique. Cette information est-elle exacte ?

**Données :**

- masses molaires atomiques :  $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  
 $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ;
- masse volumique de la phase hydroalcoolique de la lotion capillaire  $\rho = 975 \text{ g.L}^{-1}$



## **PARTIE 2 : LES MAINS**

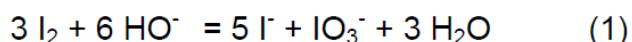
**24)** Dans les dissolvants pour vernis à ongle, on trouve de la propanone et de l'éthanoate d'éthyle.  
A quelle famille appartient chacun d'entre eux ? Donner leur formule semi-développée.

### **Document : détermination de la concentration en acétone d'un vernis**

Le nom usuel donné à la propanone est l'acétone.

Le dosage comporte les étapes suivantes :

Dismutation du diiode en ions iodure  $\text{I}^-$  et iodate  $\text{IO}_3^-$ . La réaction a lieu en milieu basique :



Réaction entre les ions iodate et une cétone méthylée avec formation entre autres de triiodométhane et d'ions carboxylate.



On repasse ensuite en milieu acide afin de transformer les ions  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{I}^-$  qui n'ont pas réagi en diiode :



On dose alors le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_0$  connue (réaction (4))

**25)** Retrouver les demi-équations redox relatives à l'équation (1) (couples  $I_2/I^-$  et  $IO_3^-/I_2$ )

**26)** Montrer, en écrivant les demi-équations, que l'équation correspondant à la réaction (4) est  
 $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$  (Les couples redox mis en jeu sont  $I_2(aq)/ I^-(aq)$  et  $S_4O_6^{2-}(aq)/ S_2O_3^{2-}(aq)$ )

#### Document : protocole opératoire

On introduit un volume  $V_{di} = 5,0$  mL d'une solution de dissolvant diluée 100 fois dans un erlenmeyer, un volume  $V_{I_2} = 20,0$  mL de solution de diiode  $I_2$  à la concentration  $C_{I_2} = 5,2 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, et 15 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ ). On laisse réagir pendant 15 min. On ajoute alors 15 mL d'une solution d'acide sulfurique. On titre ensuite l'excès de diiode (qui n'a pas réagi avec l'acétone) par  $S_2O_3^{2-}$  à la concentration  $C_{thio} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le volume équivalent de  $S_2O_3^{2-}$  est  $V_E = 2,7$  mL.

**27)** Déduire de l'équation-bilan (4) la relation entre la quantité de diiode  $I_2$  en excès titrée  $n(I_2)_{excès}$  et la quantité d'ions thiosulfate versés à l'équivalence  $n(S_2O_3^{2-})$ . Calculer la valeur de  $n(I_2)_{excès}$ .

**28)** Donner l'expression de la quantité de diiode  $n(I_2)_{conso}$  ayant été consommée avant le titrage, en fonction de la quantité initiale de  $I_2$   $n(I_2)_i$  et de  $n(I_2)_{excès}$ . Calculer sa valeur.

**29)** D'après l'équation-bilan (3), déterminer la relation entre la quantité d'ions iodate  $n(IO_3^-)$  et  $n(I_2)_{conso}$ .

**30)** D'après l'équation-bilan (2), déterminer la relation entre la quantité d'acétone  $n(one)$  et la quantité d'ions iodate  $n(IO_3^-)$ . En déduire celle entre  $n(one)$  et  $n(I_2)_{conso}$ .

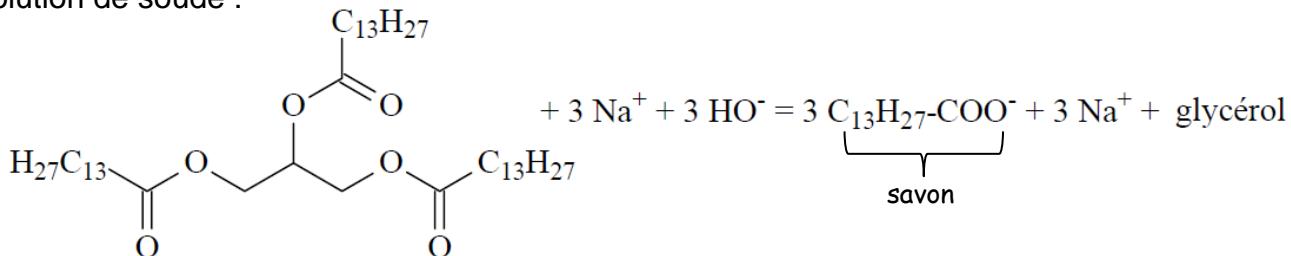
**31)** En déduire l'expression de la concentration en acétone  $C_{\text{dis}}$  du dissolvant dilué, puis la valeur de la concentration en acétone  $C$  du dissolvant vendu dans le commerce.

### Document : les savons

La réaction entre les triglycérides (contenus dans une huile) et la soude permet la formation de savon et de glycérol.

Un savon est constitué d'espèces tensioactives, ce qui lui confère un pouvoir détergent.

On peut fabriquer un savon par saponification de la trimyristine, constituant principal de l'huile extraite de la noix de muscade, par une solution de soude :



**32)** Donner la formule topologique du glycérol, sachant que son nom en nomenclature officielle est propan-1,2,3-triol.

La trimyristine peut être extraite de la poudre de noix de muscade. On l'extrait par l'éther diéthylique (éthoxyéthane). Pour réaliser cette extraction, on place 20,0 g de poudre de noix de muscade et 30 mL d'éther diéthylique dans un ballon de 100 mL. On chauffe à reflux pendant 30 min. On laisse refroidir, on filtre le solide résiduel qu'on lave 2 fois avec 20 mL d'éther diéthylique.

**33)** Schématiser un montage de chauffage à reflux, et donner son intérêt.

**34)** Donner le nom d'une technique de filtration efficace et rapide.

**35)** Le résidu solide récupéré après l'opération de filtration est recristallisé dans l'éthanol à 95%. Rappeler le but et le principe d'une recristallisation.

**36)** D'après l'équation de saponification de la trimyristine donnée en page 11 dans le doc sur les savons, calculer la masse de soude solide qu'il faut utiliser pour saponifier  $m = 10 \text{ g}$  de trimyristine, sachant que la masse molaire de la trimyristine est  $M(\text{tri}) = 722 \text{ g.mol}^{-1}$ . La réaction est considérée totale. On donne  $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**37)** Sachant que la masse molaire du savon obtenu est  $M(\text{savon}) = 227,0 \text{ g.mol}^{-1}$ , montrer que la masse maximale de savon que l'on peut obtenir à partir d'une masse  $m = 10 \text{ g}$  de trimyristine, et un volume  $V = 20,0 \text{ mL}$  de soude à  $C = 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , est  $m_{\text{max}} = 9,4 \text{ g}$ . On précisera le réactif limitant.

**38)** En réalisant l'expérience, on obtient une masse de savon  $m_{\text{exp}} = 7,5 \text{ g}$ . Déterminer le rendement de cette synthèse.

**39)** Donner la structure générale d'une molécule tensioactive, en légendant.

**40)** À partir de l'équation de saponification de la trimyristine donnée en page 11 dans le document sur les savons, donner la formule topologique du savon obtenu.

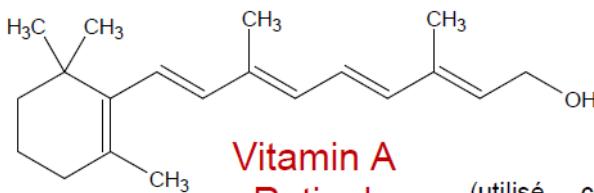
**41)** Expliquer en quoi la structure de cette molécule lui confère un pouvoir détergent.

**42)** Donner la formule de l'acide conjugué de ce savon  $C_{13}H_{27}-COO^-$ , et déterminer quelle espèce on pourrait ajouter au savon obtenu pour le transformer en cet acide.

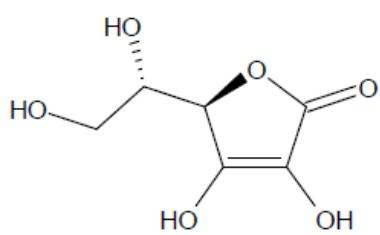
### **PARTIE 3 : LES CRÈMES**

#### **Document : soins anti-rides**

Parmi les produits anti-rides, ou soins régénérants de la peau, beaucoup sont à base de vitamines.



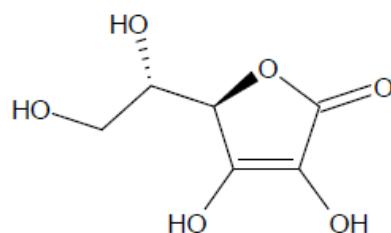
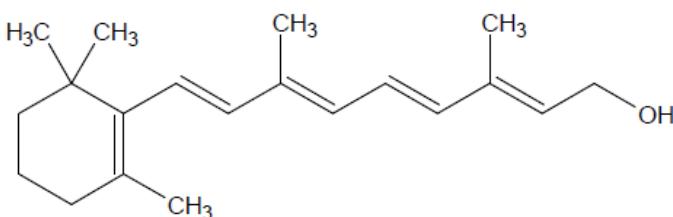
(utilisé comme anti-rides  
-soin régénérant de la  
peau)



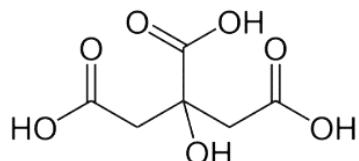
(agent anti-oxydant ou  
anti-radicalaire)

**43)** Donner la formule brute de la vitamine C et la valeur de sa masse molaire. On donne les masses molaires atomiques en g.mol<sup>-1</sup> : C : 12,0 , O : 16,0 et H : 1,0 .

**44)** Localiser les éventuelles isoméries Z/E sur les molécules ci-dessous.

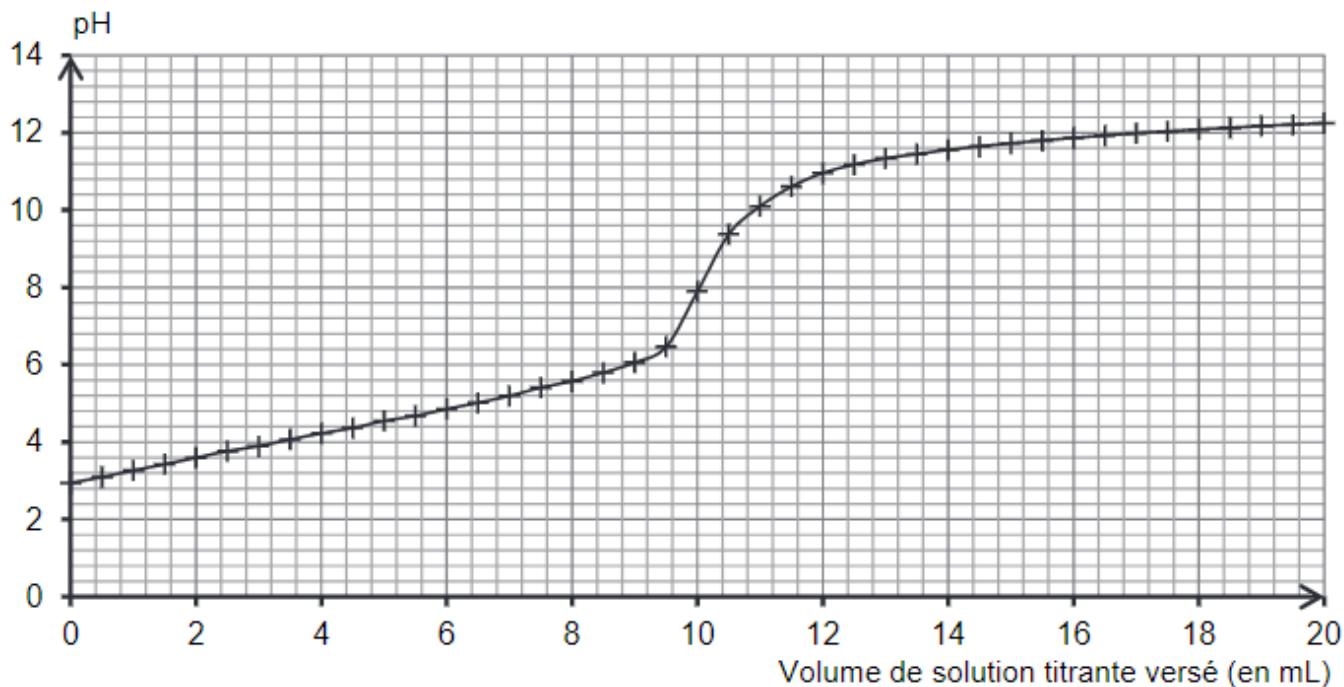


**45)** On trouve aussi l'acide citrique, comme anti-oxydant, dans certaines crèmes. Cet acide est un triacide. Le justifier sur la formule ci-dessous.



#### Document : titrage de l'acide citrique

L'acide citrique se trouve aussi dans les agrumes. On cherche à titrer la quantité d'acide citrique dans un jus de pomelo (fruit issu du croisement entre un pamplemousse et une orange). Le jus de pomelo est acide car il contient de l'acide citrique, de l'acide malique et de l'acide ascorbique (vitamine C du document page 13). L'acide le plus abondant est l'acide citrique. On réalise le titrage acido-basique de 20,0 mL de jus frais et filtré par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration égale à  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  et on suit le titrage par pH-métrie. La courbe du titrage est représentée ci-dessous.



**46)** Déterminer graphiquement la valeur du pH du jus de pomelo frais et filtré. Commenter.

### Document : données

\* masse molaire moléculaire de l'acide citrique :  $M(C_6H_8O_7) = 192,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

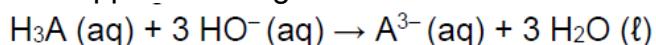
\* Indicateurs colorés acido-basiques :

Nom	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge

**47)** Choisir, dans la liste des indicateurs colorés acido-basiques, celui qui peut être utilisé pour réaliser le titrage suivi par colorimétrie de l'acidité du jus de pomelo. Justifier

**48)** Préciser le changement de couleur qui peut être observé lors du titrage.

**49)** L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



En exploitant la courbe du titrage (page 14), déterminer la concentration en quantité de matière de l'acide citrique du jus de pomelo titré.

**50)** On définit l'acidité titrable comme la masse, exprimée en grammes, d'acide citrique par litre de jus extrait de l'agrume. Déterminer l'acidité titrable du jus de pomelo.