

Thème : « Chimie et cosmétique »

ÉPREUVE ÉCRITE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : Mercredi 1^{er} février 2023

Durée de l'épreuve : 2h00



Notes à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 14 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.
Il importe cependant de bien donner les expressions littérales et de poser les calculs.
- La calculatrice est autorisée.

NOM :

Prénom :

Lycée :

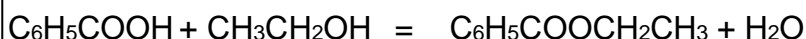
Partie 1 : étude de la réaction associée à la synthèse du parfum à la cerise

Document : synthèse de l'arôme de cerise

L'olivier de Bohème (ou *Elaeagnus angustifolia*) contient un grand nombre de composés aromatiques dont le benzoate d'éthyle de formule : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Il est responsable du parfum de la cerise, utilisé dans les parfums et crèmes à la cerise.

Il est synthétisé grâce à la réaction qui a lieu entre l'acide benzoïque et l'éthanol.

Cette transformation est modélisée par la réaction d'équation :



1) Indiquer la formule et le nom du groupe fonctionnel présent dans l'acide benzoïque.

2) Indiquer la formule et le nom du groupe fonctionnel présent dans l'éthanol.

3) Indiquer la formule et le nom du groupe fonctionnel présent dans le benzoate d'éthyle.

4) Écrire la formule topologique de l'acide benzoïque.

5) Écrire la formule topologique de l'éthanol.

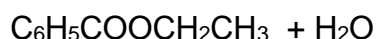
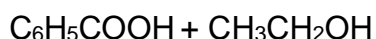
6) Écrire la formule topologique du benzoate d'éthyle.

7) Nommer la réaction permettant de synthétiser le benzoate d'éthyle.

8) Nommer la réaction inverse dont l'équation de la réaction s'écrit :

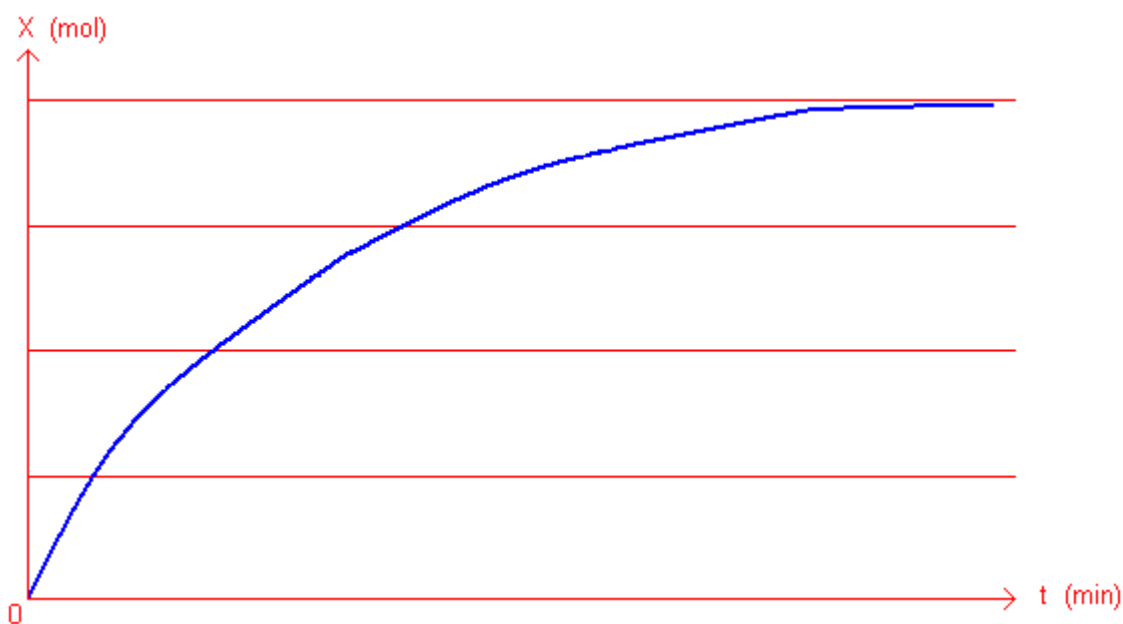


9) Compléter l'équation de la synthèse par une simple ou double flèche, en justifiant la réponse.



Document : suivi cinétique de la synthèse

On rappelle que la vitesse volumique de réaction est donnée par la relation : $v = \frac{1}{V} \times \frac{dX(t)}{dt}$ où X représente l'avancement molaire de la réaction à la date t et V le volume du mélange réactionnel. Le graphique ci-après donne l'allure de l'évolution de l'avancement molaire X de la réaction au cours du temps.



10) En utilisant le graphique ci-dessus, justifier à l'aide d'une construction graphique l'évolution de la vitesse de la réaction étudiée précédemment.

11) Définir le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.

12) A l'aide d'une autre construction graphique sur le graphique ci-dessus, expliquer comment on peut déterminer ce temps de demi-réaction.

Partie 2 : acidité et titrage d'un des réactifs de la synthèse

Document : propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque en solution aqueuse.

L'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ pourra être noté $\text{RCOOH}_{(\text{aq})}$ en solution aqueuse dans la suite de l'exercice.

Données :

- couples acide / base de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$
- constante d'acidité du couple acide benzoïque/ion benzoate $K_A = 6,3 \times 10^{-5}$ à 25°C

13) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

14) En déduire l'expression de la constante d'acidité K_A du couple acide benzoïque/ion benzoate.

15) Calculer le $\text{p}K_A$ du couple acide benzoïque/ion benzoate.

16) Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque/ion benzoate.

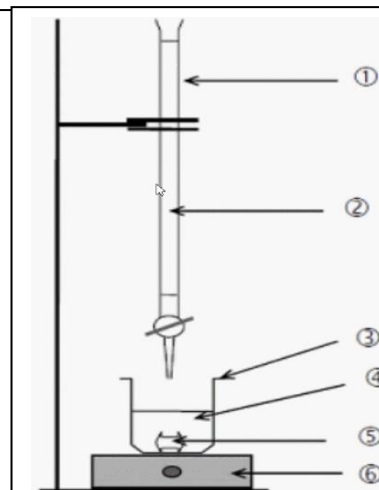
17) Le pH d'une solution d'acide benzoïque vaut 6,0. Quelle est l'espèce prédominante à cette valeur de pH ?

Document : titrage de l'acide benzoïque restant à t_{infini} .

Une fois la réaction de synthèse terminée, c'est-à-dire lorsque les quantités de matière des réactifs et des produits n'évoluent plus, on titre par pH-métrie la quantité de matière $n_1(\text{ac})$ d'acide benzoïque restant dans le mélange réactionnel.

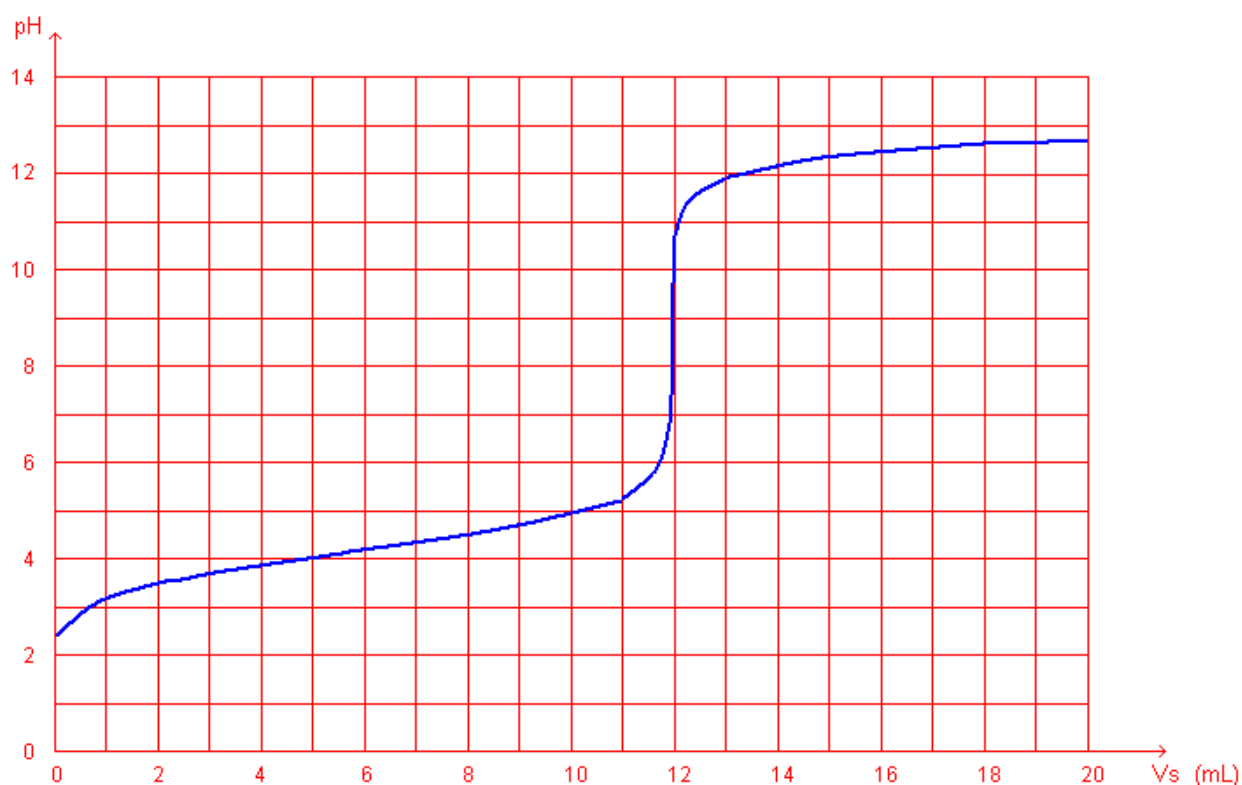
Le montage du titrage est représenté ci-contre.

La solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) utilisée pour ce titrage a pour concentration $C_S = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



Document : courbe de titrage

On appelle V_s le volume de solution de soude versé au cours du titrage. La courbe $\text{pH} = f(V_s)$ obtenue est donnée ci-dessous :



Donnée :

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,2 - 4,4	Jaune
Phénophtaléine	Incolore	8,2 - 10	Rose

18) Légender le schéma en associant un terme à chaque numéro du montage de titrage présent dans le document ci-dessus (page 4)

19) Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

20) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence. Citer la méthode utilisée.

21) On note $n_1(\text{ac})$ la quantité de matière d'acide benzoïque présent dans le mélange réactionnel dosé. Exprimer et calculer $n_1(\text{ac})$.

22) Lors ce titrage, on aurait pu utiliser un indicateur coloré. Entre l'hélianthine et la phénolphtaléine, lequel faudrait-il choisir et pourquoi ?

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

Partie 3 : stratégie de synthèse

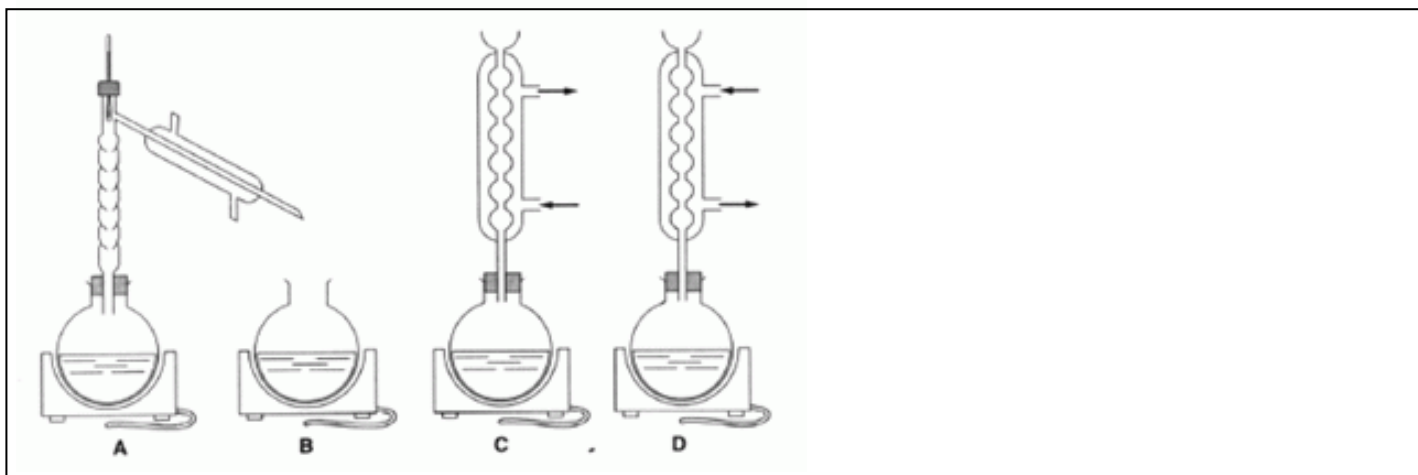
Document : protocole de la synthèse de l'arôme de cerise

- Dans un ballon, introduire 1,0 g d'acide benzoïque et 10,0 mL d'éthanol.
- Ajouter 5 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Mettre quelques grains de pierre ponce.
- Adapter le réfrigérant à reflux et après avoir mis en route la circulation d'eau, chauffer à l'aide du chauffe-ballon une demi-heure à reflux.
- Évaporer l'éthanol par distillation fractionnée.
- Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et y ajouter 100 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium NaCl .
- Laver la phase organique avec 10 mL d'une solution aqueuse à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium ;
- Séparer la phase aqueuse de la phase organique, et transvaser la phase organique dans un erlenmeyer propre et sec ;
- Sécher la phase organique avec environ 1 g de sulfate de magnésium anhydre.

Données :

composé	Masse molaire (en g.mol^{-1})
acide benzoïque	122,0
éthanol	46,0
benzoate d'éthyle	150,0

24) Parmi les montages suivants, entourer celui qui convient pour réaliser la synthèse.



25) Indiquer l'intérêt d'un montage à reflux.

26) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Justifier.

27) Comment se nomme l'étape consistant à ajouter une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium dans le mélange réactionnel ?

28) Indiquer le rôle du séchage.

29) Calculer la quantité de matière $n_0(\text{ac})$ d'acide benzoïque introduit.

30) Calculer la quantité de matière $n_0(\text{et})$ d'éthanol introduit.

31) Déterminer le réactif limitant si la réaction était totale.

32) Compléter littéralement le tableau d'avancement molaire donné.

Équation de la réaction		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
État du système	avancement	Quantités de matières			
État initial					
État intermédiaire					
État final		$n_1(\text{ac}) =$	$n_1(\text{et}) =$	$n_1(\text{be}) =$	$n_1(\text{eau}) =$

33) A l'aide du tableau d'avancement molaire précédent, des réponses aux questions 21 et 29, déterminer la valeur de x_f .

34) Déterminer la quantité de matière $n_1(\text{be})$ de benzoate d'éthyle qui s'est réellement formée lorsque la réaction est terminée.

35) Exprimer et calculer la quantité de matière de benzoate d'éthyle $n(\text{be})_{\text{th}}$ qui se formerait théoriquement si la réaction était totale.

36) Exprimer puis calculer le rendement de la réaction à la date t_{infini} , c'est-à-dire lorsque les quantités de matière des réactifs et des produits n'évoluent plus.

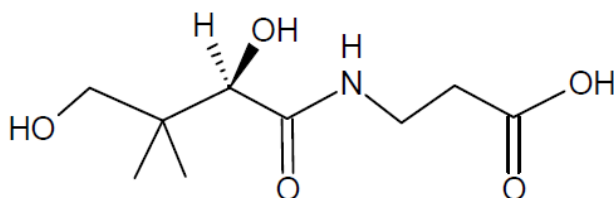
37) Citer deux méthodes qui permettraient d'augmenter la vitesse de cette réaction.

38) Citer une méthode permettant d'optimiser le rendement de cette synthèse.

Partie 4 : géométrie des molécules

Document : des vitamines dans les crèmes

Dans une crème pour le visage à la cerise, on lit dans la composition qu'elle comporte de la vitamine B5. En effet, la cerise est très riche en vitamine B5. Cette vitamine n'est autre que l'acide pantothénique, dont une représentation est donnée ci-dessous :



39) Cette molécule possède-t-elle un ou des carbone(s) asymétrique(s) ? Répondre en définissant ce qu'est un carbone asymétrique, et repérer le ou les carbone(s) asymétrique(s) par la notation * sur la molécule du document précédent.

40) Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.

41) Représenter 2 énantiomères de cette molécule.

Partie 5 : l'huile d'argan dans les crèmes

Document : l'huile d'argan, 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 issus des végétaux.

Au-delà de son image "naturelle", l'huile d'argan est parée de nombreuses vertus : sa forte teneur en acides gras essentiels (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.



Document : indice de saponification

L'indice de saponification **IS** correspond à la **masse de potasse (KOH) – exprimée en mg** - indispensable pour neutraliser et saponifier les acides gras **dans un gramme de corps gras**. Le tableau ci-contre donne quelques indices de saponification.

Corps gras végétal	
Coprah	255 - 267
Palme	246 - 254
Colza	170 - 192
Argan	191 - 196

Document : quelques 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

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

Document : saponification de l'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.

Préparation de la solution d'huile d'argan :

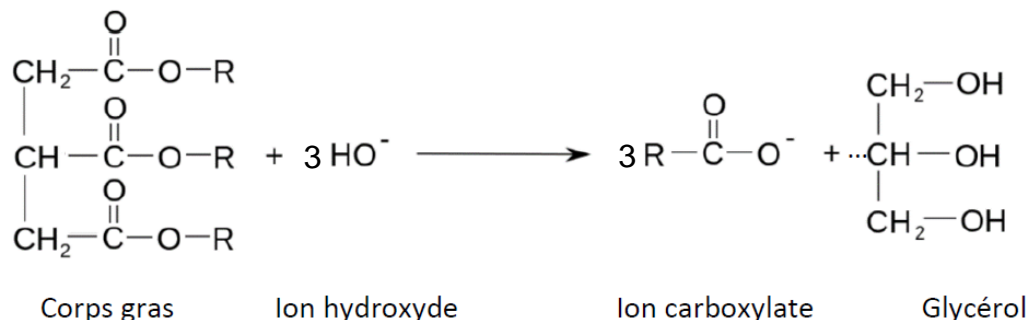
- * On introduit 4,00 g d'huile d'argan dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- * On complète et ajuste au trait de jauge avec une solution constituée d'éthanol (50%) et d'éther diéthylique (50%).
- * On agite pour dissoudre la totalité du corps gras.
- * On note S_0 la solution obtenue

Réaction de la potasse sur l'huile

Ensuite on prélève 10,0 mL de la solution S_0 auxquels on ajoute $V_1 = 25,0$ mL de potasse alcoolique ($K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) obtenue par dissolution de KOH dans l'éthanol, de concentration $C_1 = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.

On chauffe ce mélange à reflux pendant 1h.

L'équation de la réaction qui se produit alors est :



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 ($n > 15$).

42) Pourquoi utilise-t-on une solution de potasse alcoolique et non une solution aqueuse ?

43) Déterminer la quantité de matière n_1 d'ions hydroxyde introduite avant le chauffage à reflux.

Document : dosage de l'excès de potasse

On traite par des étapes non décrites ici le mélange obtenu, puis 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. On néglige les propriétés basiques des ions carboxylates.

Protocole :

- * On laisse refroidir le milieu réactionnel.
- * On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine.
- * On dose les ions hydroxyde HO^- en excès à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C_2 = 0,600 \text{ mol.L}^{-1}$ en agitant constamment jusqu'au virage de la phénolphtaléine.
- * On relève la valeur du volume équivalent obtenu $V_E = 18,5 \text{ mL}$.

44) Établir l'équation support de la réaction de titrage.

45) En déduire la quantité de matière n_2 d'ions hydroxyde présente après chauffage à reflux.

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

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

48) En déduire l'indice de saponification IS de l'huile d'argan testée. Commenter.

Partie 6 : étude du savon

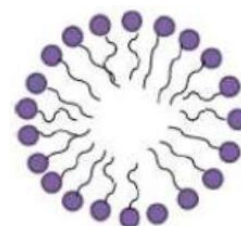
Document : mode d'action d'un tensioactif en solution aqueuse

Les ions carboxylate $R-COO^-(aq)$ 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. 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.

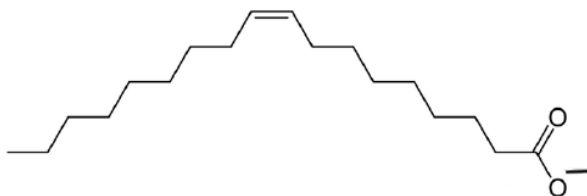
Pour qu'un savon soit efficace pour laver une tâche, il est nécessaire que des micelles se forment afin d'entourer la salissure, avant d'être éliminées avec l'eau de rinçage. Il faut donc atteindre la concentration micellaire critique au plus vite. Une solution de tensioactifs sera d'autant plus efficace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



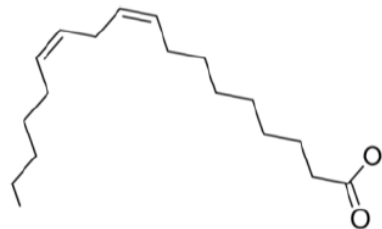
Micelle

Document : savon obtenu à partir de l'huile d'argan

Le savon fabriqué à partir de l'huile d'argan contient essentiellement des ions oléate et linoléate, ci-dessous.



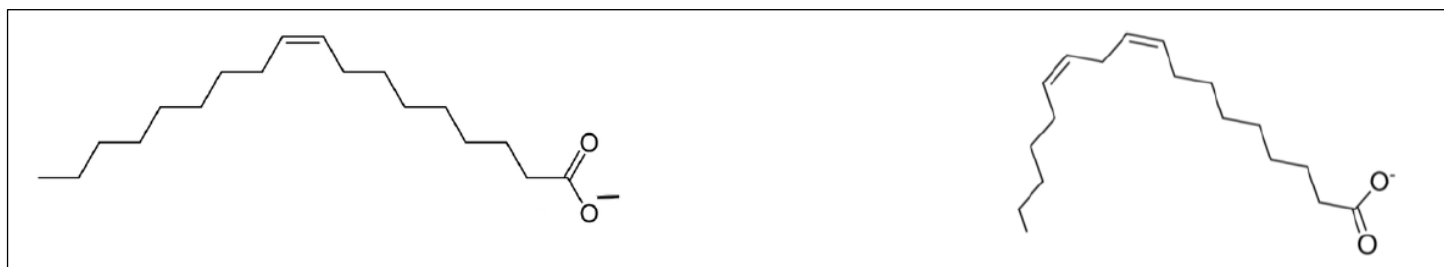
Ion oléate



Ion linoléate

49) Justifier que ces ions soient des tensio-actifs.

50) Indiquer les éventuelles isoméries Z/E sur les molécules ci-dessous.



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

52) 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.

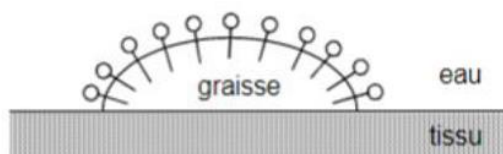


Schéma A.

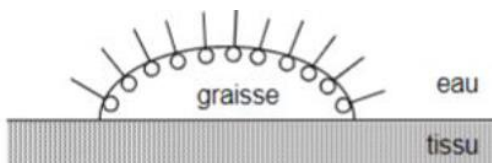


Schéma B.

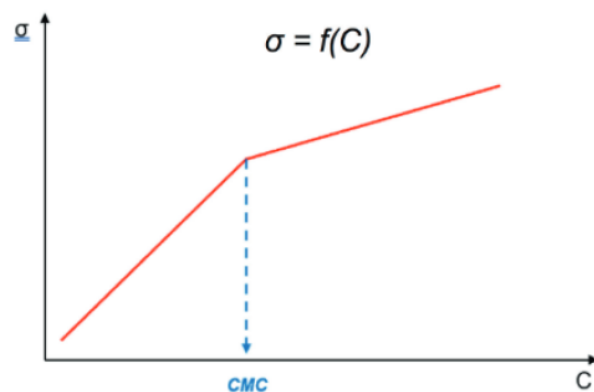
Document : la concentration micellaire critique CMC

La concentration micellaire critique (CMC) peut être déterminée par mesure de la conductivité de l'eau savonneuse (voir schéma ci-contre).

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.

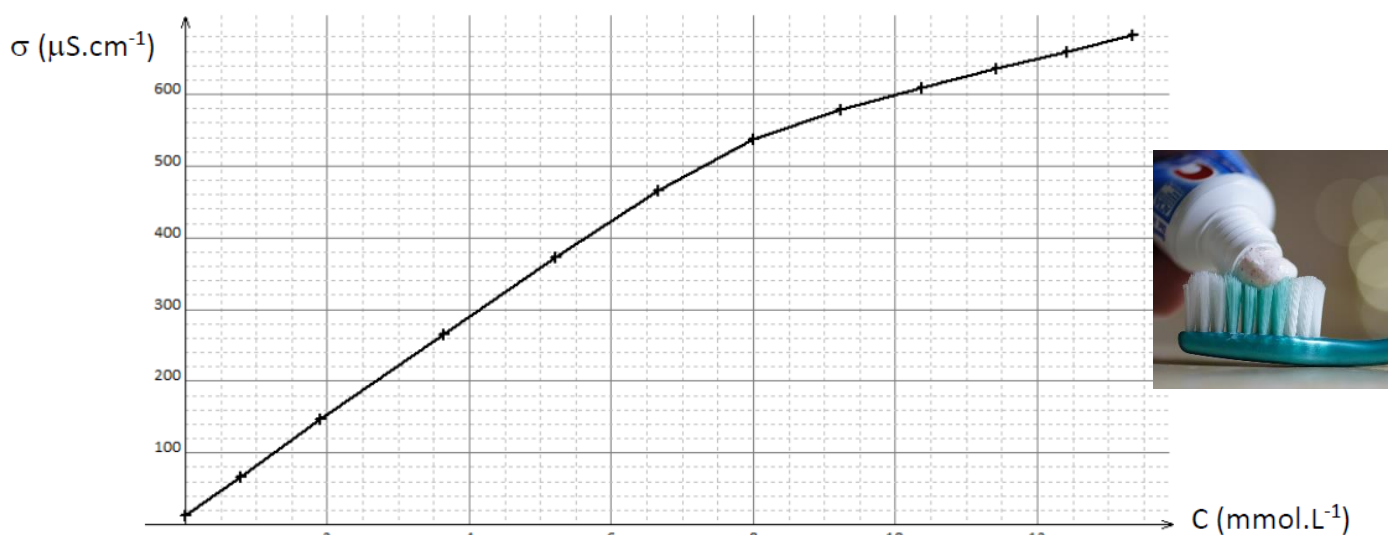
Au-delà de la CMC, les tensioactifs se regroupent et forment des micelles très volumineuses.



53) Justifier l'allure de la courbe $\sigma = f(C)$ d'une eau savonneuse donnée dans le document précédent.

Document : conductivité du SDS

On a obtenu le graphe suivant en relevant la conductivité σ d'une solution de dodécylsulfate de sodium (SDS), agent tensioactif très utilisé dans les dentifrices et les shampoings, en fonction de la concentration en SDS.



54) Déterminer la valeur de la CMC du dodécylsulfate de sodium (SDS). (tracé ci-dessus attendu)

55) La CMC d'un savon à l'huile d'argan est de l'ordre de $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$. Lequel de ces 2 tensioactifs (savon ou SDS) sera le plus efficace pour éliminer des salissures ? Justifier.