OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE - 2003

Questionnaire relatif à la conférence
Chimie de la beauté de Néfertiti à Gong Li

Durée : 1 heure 15 minutes

Le sujet comporte trois parties qui seront traitées par tous les candidats. Les notes personnelles prises pendant la conférence et les documents remis peuvent être consultés durant l'épreuve. L'utilisation des calculatrices alphanumériques est autorisée.

Sur les feuilles-réponses, les numéros des questions sont identiques à ceux qui figurent sur le sujet. Ces feuilles-réponses seront remises aux examinateurs à la fin de l'épreuve. Le questionnaire, les documents et les notes personnelles pourront être conservés.

Toutes les questions sont, dans une large mesure, indépendantes, les dernières ne sont pas nécessairement les plus difficiles !

Sommaire

Données **2**

1 - Les cosmétiques et les savons dans l'histoire **3**
1.1 - Les cosmétiques dans l'Égypte ancienne 3
1.2 - Les savons chez les Gaulois 3

2 - Les cheveux et leurs traitements **4**
2.1 - Les acides ? -aminés du cheveu 4
2.2 - La coloration des cheveux 4
2.3 - Utilisation de l'eau oxygénée en coiffure 6

3 - La peau et sa protection **7**
3.1 - Le rayonnement ultraviolet 7
3.2 - UV et isomérisation *Z*/*E* 7
3.3 - UV et isomérisation impliquant une liaison hydrogène intramoléculaire 8

4 - La cosmétologie au XXIème siècle : une chimie bioinspirée **9**

Données

Élément	H	C	N	O	S
Numéro atomique	1	6	7	8	16
Masse molaire atomique en $g.mol^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	32,0

Masse volumique de l'eau : $1{,}00.10^{3}$ $kg.m^{-3}$

NH_4^+/NH_3 constante d'acidité à 25 °C : $K_A = 10^{-9,2}$
Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

Constante du gaz parfait : $R = 8{,}31$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Une température de 273 K correspond à 0 °C

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

L'énergie d'un photon associé à une onde de fréquence ? est égale à *h.?*
avec *h* constante de Planck $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3{,}00.10^{8}$ $m.s^{-1}$

Liaison	O–H	C–C	C=C
Énergie moyenne de liaison en $kJ.mol^{-1}$	462	345	615

1 - Les cosmétiques et les savons dans l'histoire

1.1 - Les cosmétiques dans l'Égypte ancienne

Les anciens Égyptiens utilisaient pour la fabrication des cosmétiques de nombreux pigments minéraux.

1.1.1. Dans les flacons contenant des cosmétiques, datant de cette époque, les composés suivants ont été trouvés :
galène [sulfure de plomb] ;
laurionite [hydroxychlorure de plomb] ;
phosgénite [carbonate et bis (chlorure) de diplomb] ;
natron [carbonate de sodium] ;
céruse [carbonate de plomb].
Indiquer la formule stœchiométrique de chacun de ces sels minéraux, puis la formule des ions qui les constituent.

1.1.2. Dans l'antiquité, l'utilisation de sels de plomb était très fréquente. On ignorait alors la toxicité du plomb.
1.1.2.1. Donner le nom attribué à l'intoxication aiguë ou chronique induite par le plomb ou par ses dérivés.
1.1.2.2. Cette intoxication, heureusement en diminution, sévit encore de nos jours. Citer deux voies et deux sources possibles de contamination par le plomb.
1.1.2.3. Donner les raisons pour lesquelles il n'a pas été décelé de cas d'intoxication au plomb chez les anciens Égyptiens.

1.1.3. Les Égyptiens, chimistes avertis, ont sans doute réalisé les premières réactions en solution. Ainsi, pour fabriquer la phosgénite, pigment blanc aux propriétés bactéricides, ils mirent dans de l'eau salée de l'oxyde de plomb, PbO, et du natron.
Écrire l'équation de la réaction mise en jeu au cours de cette synthèse sachant qu'il se forme aussi de l'hydroxyde de sodium.

1.2 - Les savons chez les Gaulois

Pline l'Ancien écrit : « le savon est une invention des Gaulois..., le meilleur se fait avec des cendres de hêtre et du suif de chèvre ».
Cette appréciation se justifie par le fait que les cendres contiennent du carbonate de sodium et de potassium et le suif du tristéarate de glycéryle.

1.2.1. L'ion carbonate est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-).
Écrire l'équation de la réaction entre l'eau et l'ion carbonate.

1.2.2. Préciser brièvement le rôle de l'ion carbonate dans la réaction de saponification.

1.2.3. Le glycérol (ou glycérine) est le nom usuel attribué au propane-1,2,3-triol. L'acide stéarique se nomme en nomenclature sytématique l'acide octadécanoïque.
L'octadécane est l'alcane linéaire dont la molécule présente 18 atomes de carbone.
Donner la formule semi-développée du tristéarate de glycéryle.
Écrire l'équation de sa réaction de saponification.

2 - Les cheveux et leurs traitements

2.1 - Les acides ? -aminés du cheveu

2.1.1. La kératine est le principal constituant du cheveu. C'est une protéine formée à partir d'acides ? -aminés dont l'un d'entre eux est la cystéine.
La fonction amine de la cystéine est primaire.
La molécule de cystéine contient un seul atome d'azote et un seul atome de soufre.
La masse molaire de la cystéine est $M = 121\ \text{g.mol}^{-1}$.

2.1.1.1. Donner la formule générale d'un acide ? -aminé.

2.1.1.2. Déterminer la formule brute de la cystéine.

2.1.1.3. Donner la configuration électronique du soufre.
En déduire le nombre de liaisons covalentes que peut engager un atome de soufre.?

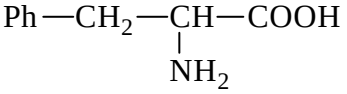
2.1.1.4. Si, dans la molécule de cystéine, on remplace l'atome de soufre par un atome d'oxygène, on obtient un alcool primaire**.** En déduire la formule semi-développée de la cystéine.

2.1.1.5. Indiquer si la molécule de cystéine peut se trouver sous forme chirale.
Si oui, représenter les énantiomères correspondants.
Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan. Deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables, sont dites énantiomères.

2.1.1.6. La condensation de deux molécules de cystéine, en présence d'un oxydant, conduit à la cystine. Ce composé présente un pont disulfure (–S–S–).
Donner la formule semi-développée de la cystine.
Écrire l'équation électronique correspondant au couple oxydant-réducteur (cystine/cystéine).

2.1.2. Un acide aminé est un ampholyte ; sur sa molécule se trouvent à la fois
un groupe aux propriétés acides (couple associé : $RCOOH/RCOO^-$)
et
un groupe aux propriétés basiques (couple associé : $R'NH_3^+/R'NH_2$).

2.1.2.1. En prenant l'exemple de la phénylalanine représentée ci-dessous, écrire l'équation de la réaction acide-base se produisant au sein d'une molécule d'acide aminé.

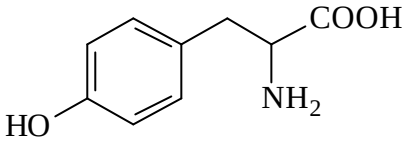


2.1.2.2. Indiquer la particularité de l'entité obtenue.

2.2 - La coloration des cheveux

2.2.1. L'eu-mélanine et la phéo-mélanine sont responsables de la couleur naturelle des cheveux. Ce sont des pigments naturels obtenus par polymérisation de l'indole-5,6-quinone (éventuellement substituée) ou de la 1,4-benzothiazinylalanine. Ces deux molécules dérivent, par oxydations successives, de la tyrosine présente dans certaines cellules.

Formule de la tyrosine :



2.2.1.1. Déterminer la formule brute de la molécule de tyrosine.

2.2.1.2. Sur la formule semi-développée de la feuille-réponse, entourer les groupes caractéristiques présents dans la molécule de tyrosine.
Donner le nom des familles de composés correspondantes.

2.2.2. L'ammoniac est présent dans les produits utilisés pour colorer artificiellement le cheveu. Indiquer son rôle.

2.2.3. La teneur maximale autorisée en ammoniac dans les produits utilisés pour la coiffure est de 11 % en masse.
Calculer la concentration molaire approximative en ammoniac correspondante.
La masse volumique de la solution d'ammoniac est peu différente de celle de l'eau pure.

2.2.4. Pour déterminer la concentration molaire C_0 en ammoniac d'une solution, on effectue un titrage mettant en jeu une réaction acide-base.
La solution titrante est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, appelée acide chlorhydrique, de concentration molaire $C = 0{,}100\ \text{mol.L}^{-1}$.
L'indicateur coloré de fin de réaction utilisé est le rouge de méthyle.
On dilue dix fois la solution à analyser et on dose un volume $V_0 = 10{,}0$ mL de cette solution diluée.
Il faut ajouter un volume $V_E = 31{,}3$ mL de solution d'acide chlorhydrique pour obtenir le virage de l'indicateur coloré.

2.2.4.1. Écrire l'équation de la réaction chimique mise en jeu lors du titrage.

2.2.4.2. Déterminer deux caractéristiques de la transformation chimique justifiant son utilisation dans le titrage.

2.2.4.3. Calculer la concentration molaire C_0 en ammoniac de la solution.

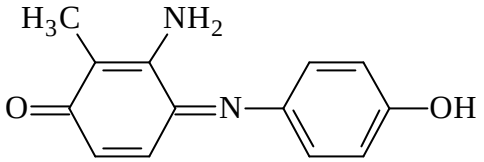
2.2.4.4. Préciser si la solution utilisée par le coiffeur est en accord avec la législation.

2.2.5. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.
Exprimer la constante d'équilibre puis la calculer.

2.2.6. On suppose que le taux d'avancement final de la transformation de l'ammoniac par cette réaction est faible.
Calculer le pH de la solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire C_0.
Vérifier, a posteriori, le faible taux d'avancement final de la réaction.

2.2.7. En réalité, le produit commercial utilisé pour la coloration des cheveux et contenant la même quantité d'ammoniac a un pH moindre égal à 9. En effet, le produit contient un mélange tampon.
Indiquer la composition générale d'un mélange tampon.
Préciser les trois caractéristiques d'un mélange tampon.

2.2.8. La coloration dite d'oxydation du cheveu met en jeu une oxydation d'une molécule, en général, initialement incolore.
Ainsi le couplage entre le 4-aminophénol et le 3-amino-2-méthylphénol conduit, après oxydation, à un colorant orange, dont la formule semi-développée est donnée ci-après.



2.2.8.1. Préciser l'action de ce composé sur la lumière blanche et justifier sa couleur.
2.2.8.2. Indiquer ce qui, dans la structure de la molécule, explique son action sur la lumière.

2.3 - Utilisation de l'eau oxygénée en coiffure

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de formule H_2O_2.
Une eau oxygénée est dite à *V* volumes si la décomposition d'un litre de cette solution dégage un volume *V* de dioxygène, volume mesuré à une température de 0 °C et à une pression de $1{,}013.10^5$ Pa.
Un coiffeur souhaite utiliser de l'eau oxygénée à 20 volumes.

2.3.1. Écrire l'équation de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse.
$H_2O_2(aq)$ intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $O_2(g)/H_2O_2(aq)$ et $H_2O_2(aq)/H_2O$.

2.3.2. Calculer la concentration molaire en H_2O_2 d'une eau oxygénée à 20 volumes.

2.3.3. Un coiffeur intrépide dispose au départ d'eau oxygénée à 100 volumes. Décrire brièvement la manipulation à effectuer et indiquer le matériel à utiliser pour obtenir 250 mL d'une eau oxygénée à 20 volumes.

2.3.4. Indiquer deux rôles de l'eau oxygénée utilisée en coiffure.

2.3.5. On effectue un titrage de la solution d'eau oxygénée préparée par le coiffeur, à l'aide d'une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$) de concentration molaire *C* connue.
Le couple oxydant-réducteur correspondant au permanganate est MnO_4^-/Mn^{2+}.

2.3.5.1. Écrire, en milieu acide, les équations électroniques pour chaque couple oxydant-réducteur mis en présence.
En déduire l'équation de la réaction mise en jeu lors du titrage.

2.3.5.2. On prélève un volume $V_0 = 10{,}0$ mL de la solution d'eau oxygénée préparée (de concentration molaire C_0 inconnue en H_2O_2).
On acidifie avec de l'acide sulfurique (réactif en excès durant tout le dosage).
On dose par une solution de permanganate de potassium, de concentration molaire $C = 0{,}200$ mol.L^{-1}.
Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 34{,}9$ mL.

2.3.5.2.1. Définir l'équivalence d'un titrage.
Indiquer comment l'équivalence est repérée pour le titrage étudié.

2.3.5.2.2. Établir la relation donnant la concentration C_0 en fonction de C, V_0 et V_E.
Calculer C_0.

2.3.5.2.3. Comparer le résultat expérimental obtenu à celui calculé en 2.3.2.
Émettre une hypothèse sur la différence observée.
On ne prendra pas en compte les éventuelles erreurs de manipulation du coiffeur !

3 - La peau et sa protection

Les crèmes solaires doivent protéger la peau. Pour cela les chimistes mettent au point des molécules qui absorbent des rayons ultraviolets (UV). Ces molécules ne doivent pas engendrer d'effets toxiques, ni être dégradées en produits toxiques lors d'irradiations prolongées.

3.1 - Le rayonnement ultraviolet

Les longueurs d'onde des rayonnements ultraviolets (UV) sont comprises entre 190 et 400 nm.

3.1.1. Donner le domaine d'énergie (exprimée en J) des radiations UV.

3.1.2. Les UV sont classés en trois catégories. Les UV C, les plus énergétiques des UV, sont arrêtés par la couche d'ozone de l'atmosphère. Les UV A sont les moins énergétiques, pourtant ils sont très dangereux pour la peau car 80 % d'entre eux atteignent le derme.

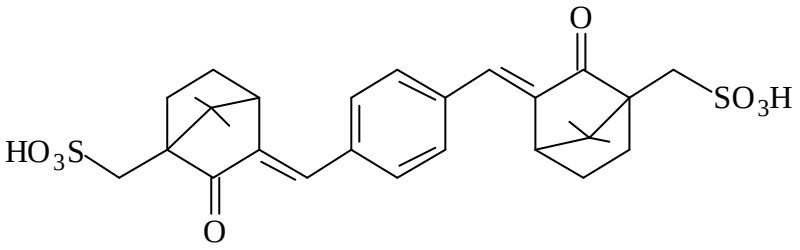
3.1.2.1. Donner la formule brute de l'ozone.

3.1.2.2. Proposer une structure de Lewis pour la molécule d'ozone.
Il ne s'agit pas d'une molécule cyclique.

3.1.2.3. Une autre dénomination, en relation avec les longueurs d'onde, est parfois utilisée pour caractériser les UV A et B : les UV courts et les UV longs, indiquer la correspondance entre ces deux terminologies.

3.2 - UV et isomérisation *Z*/*E*

Pour absorber les UV, une crème solaire peut contenir du Mexoryl SX®. Cette molécule dont on donne ci-après la formule, comporte deux doubles liaisons carbone-carbone, en position conjuguée d'une double liaison carbone-oxygène et d'un cycle aromatique.



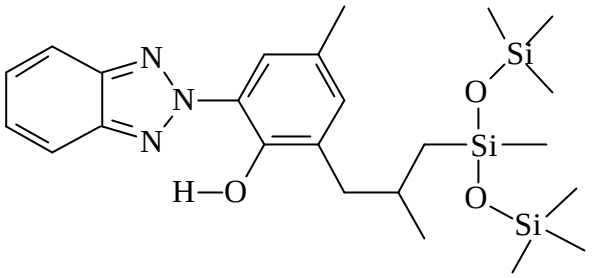
3.2.1. Indiquer la configuration (*Z* ou *E*) des doubles liaisons carbone-carbone extracycliques dans cette molécule.

3.2.2. Sous l'action de la lumière, une double liaison carbone-carbone du Mexoryl SX® peut être partiellement et momentanément dissociée, ce qui permet à la molécule de changer temporairement de configuration. Justifier quantitativement l'isomérisation *Z*/*E* de la double liaison.
Les énergies moyennes des liaisons sont données au début de l'énoncé.

3.2.3. Indiquer les formes d'énergie échangées successivement par la molécule au cours de son processus d'isomérisation puis lors de son retour à l'état initial.

3.3 - UV et isomérisation impliquant une liaison hydrogène intramoléculaire

Pour pouvoir réaliser un filtre solaire idéal, les chimistes ont mis au point une molécule nommée Mexoryl XL® qui absorbe à la fois les UV A et les UV B. On donne ci-dessous la formule du Mexoryl XL®.



Le groupe volumineux contenant les atomes de silicium sera noté G.

3.3.1. Dans la molécule de Mexoryl XL®, l'atome d'hydrogène porté par le groupe hydroxyle (–O–H) établit une liaison hydrogène intramoléculaire avec un autre atome de la molécule.

3.3.1.1. Rappeler les conditions d'établissement d'une liaison hydrogène.

3.3.1.2. Après avoir indiqué tous les doublets non liants sur la représentation de la molécule de Mexoryl XL®, figurer la liaison hydrogène par un trait en pointillés.

3.3.1.3. Indiquer si l'énergie de la liaison covalente O–H, du fait de l'établissement de la liaison hydrogène, est égale, inférieure ou supérieure à 462 $kJ.mol^{-1}$ (énergie moyenne d'une liaison O–H non impliquée dans une liaison hydrogène).

3.3.2. Lors de l'irradiation, la liaison O–H se rompt, l'atome d'hydrogène se lie alors avec un atome d'azote tandis que s'établit une double liaison carbone-oxygène.

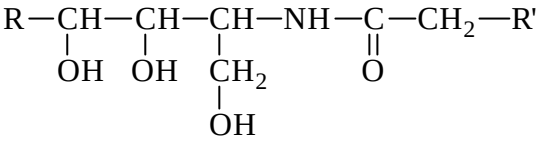
3.3.2.1. Représenter une structure de Lewis possible de la molécule formée après irradiation en faisant apparaître une charge positive et une charge négative.

3.3.2.2. Justifier la stabilité relative de cette molécule.

4 - La cosmétologie au XXIème siècle : une chimie bioinspirée

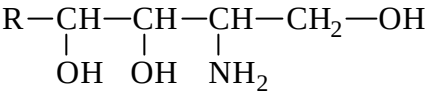
Afin de pouvoir soigner la peau ou les cheveux, les scientifiques des laboratoires L'OREAL ont cherché à en comprendre le vieillissement et la perte de qualité et de beauté. Ils ont montré que la gaine protectrice des cheveux, la cuticule, s'altère. Par agressions chimiques (shampooing) ou mécaniques (coiffage), il y a destruction des céramides. Ces lipides polaires assurent la cohésion des écailles constitutives de la cuticule. Des molécules, de formules très proches de ces lipides, ont été synthétisées. Parmi celles-ci, le céramide R®, composé biomimétique, parvient à prendre exactement la place des molécules naturelles manquantes. Le céramide restaure l'intégrité de la cuticule des cheveux abîmés. Il possède en outre des propriétés protectrices. Il est donc intégré à divers produits capillaires.

4.1. Dans le cheveu, une des dernières étapes de la biosynthèse des céramides s'effectue à partir de sphinganine et d'acides gras en présence d'une enzyme, la céramide synthase.
Le céramide 5 a la formule ci-dessous.



R et R' sont de longues chaînes carbonées linéaires : R est le groupe $C_{14}H_{29}$ et R' est $C_{16}H_{33}$.

La sphinganine a la formule ci-contre.



4.1.1. Écrire la formule semi-développée de l'acide gras linéaire qui a réagi sur la sphinganine pour former le céramide 5 (on gardera, si nécessaire, la notation R et R').
Donner le nom de cet acide gras.

4.1.2. Indiquer le nouveau groupe caractéristique présent dans le céramide 5.
Donner le nom de la nouvelle liaison formée.

4.2. Plusieurs synthèses d'un céramide, comme le céramide R®, ont été envisagées au laboratoire.

4.2.1. L'une d'entre elle, par voie enzymatique, met en œuvre une enzyme, la lipase, dans la dernière étape d'acylation de la sphinganine.
Indiquer la nature chimique d'une enzyme.
Donner son rôle dans la synthèse.

4.2.2. Une autre synthèse, par voie chimique, fait réagir un chlorure d'acyle sur la sphynganine à la place de l'acide gras linéaire. Justifier ce changement de réactif.

4.3. L'action, au niveau du cheveu, du céramide R® synthétique a pu être prouvée en utilisant du carbone 14.

4.3.1. Expliquer brièvement le principe de cette analyse.

4.3.2. Différents modes d'action peuvent être envisagés pour l'action du céramide R®. L'un d'entre eux se traduit par une coupure in situ par une enzyme. La réaction fournit de la sphinganine qui peut alors se combiner avec des acides gras naturels et générer ainsi d'autres céramides.
Préciser le nom général donné à la réaction de coupure du céramide R®.