

XIX^{èmes}
OLYMPIADES DE LA CHIMIE

Chimie et Beauté

ACADEMIE D'AIX-MARSEILLE

Mercredi 5 Février 2003-10-11

QUESTIONNAIRE

Ne pas inscrire de Nom sur les feuilles mais le numéro d'anonymat.

Questionnaire

La propolis est un produit de la ruche. Utilisé par les abeilles pour coller ensemble toutes les parties de la ruche, il est constitué par un amalgame de substances résineuses, gommeuses, balsamiques, d'huiles essentielles, de pollens, de débris animaux et végétaux, récoltés par les abeilles.

Sa composition, tant qualitative que quantitative, varie en fonction de son lieu de production, en fonction des résines végétales dont elle est issue. La quantité moyenne produite par an et par ruche de propolis varie entre 200 et 450 grammes.

Un certain nombre de composants sont cependant retrouvés de façon constante et relativement stable :

- 50 à 55% de résines de baume
- 30 à 40% de cire
- 5 à 10% d'huiles essentielles
- 5% de pollen
- 5% d'impuretés

Sa couleur varie du jaune au noir suivant ses origines, elle est très parfumée, évoquant l'odeur de cire, de miel et de vanille et avec une saveur acre.

Grâce à ses nombreuses propriétés biologiques, son action anti-inflammatoire, anti-infectieuse, anesthésique et anti-oxydante, la propolis va être utilisée aussi bien en cosmétologie qu'en pharmacie.

I. LES SHAMPOINGS

Par son action antiseptique, la propolis intervient dans la composition d'un certain nombre de shampoings.

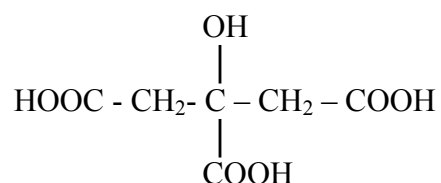
1. Donner la définition du mot antiseptique.

2. Cette propriété est due à la présence de dérivés de l'acide benzoïque entrant dans la composition de la propolis.

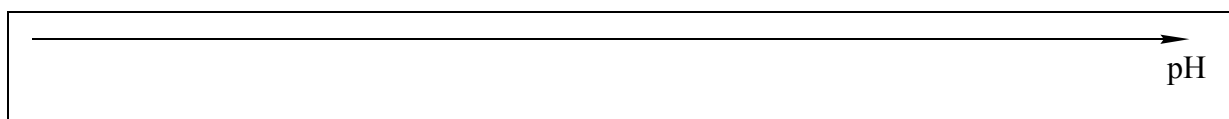
Donner la formule plane semi-développée des composés ci-dessous :

<u>Acide benzoïque</u>	<u>Acide 4-hydrobenzoïque</u>	<u>Acide 4-méthoxybenzoïque</u>

3. Le pH des shampoings usuels est stabilisé vers 6,5 à l'aide d'acide citrique et d'hydroxyde de sodium. L'acide citrique est un triacide faible de formule :



3.1 Sachant que les pK_A sont 3,1 ; 4,8 et 6,4 et en représentant l'acide citrique par H_3A , établir les domaines de prédominance des différentes espèces acido-basiques :

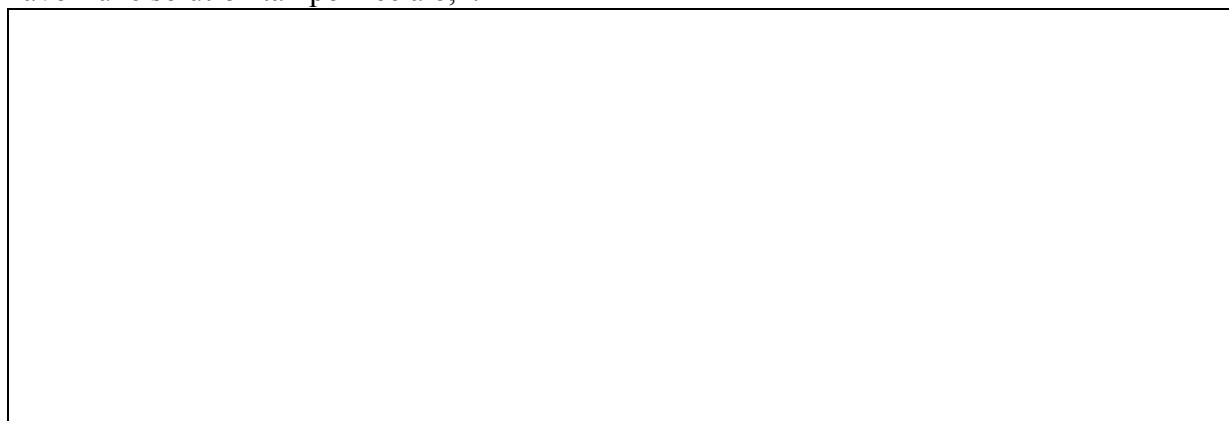


3.2 Indiquer quelle est l'acidité qui est prise en compte pour obtenir le pH des shampoings :

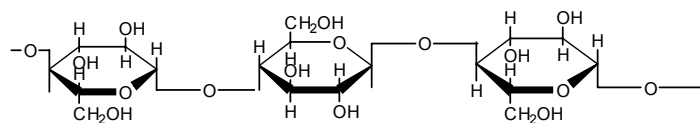


3.3 Un flacon de shampoing de 200 grammes contient 1% en masse d'acide citrique ($M = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Calculer le volume de solution de soude molaire à utiliser pour être à la première, puis à la deuxième et enfin à la troisième équivalence, et en déduire le volume nécessaire pour avoir une solution tamponnée à 6,4.



4. Afin de faciliter le démêlage des cheveux on introduit dans les shampoings des polymères qui sont des additifs cosmétiques. Il s'agit de polymères cationiques, molécules dérivées de produits naturels comme la cellulose.



4.1 Ou trouve t'on la cellulose dans la nature ?

4.2 A quelle famille appartient le monomère qui la constitue ?

4.3 Le polymère a pour formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ avec $3500 < n < 10000$.
Calculer les deux valeurs limites de la masse molaire du polymère :

On donne $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

5. Pour conserver les shampoings, on ajoute des agents séquestrants comme les sels de l'EDTA.

5.1 Que signifie l'abréviation EDTA ?

5.2 Quelle est la formule de la molécule ?

II LES SAVONS ET BAINS MOUSSANTS

Le savon de Marseille a la particularité de contenir 72% d'acides gras. Les savons parfumés sont souvent incolores avant l'ajout de colorants, excepté le savon à la propolis qui est beige naturellement.

Afin de déterminer la teneur en eau de ce savon, on place une masse $m_1 = 10$ g de savon à l'étuve à 165°C pendant une heure. A l'issue de cette opération, on pèse le résidu et on trouve $m_2 = 79$ g.

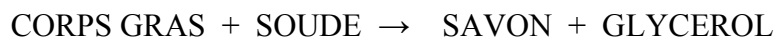
1. Déterminer le % en eau du savon

2. Sachant que le % en acides gras d'un savon se détermine à partir de la relation suivante :

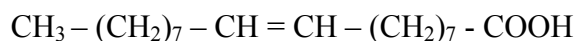
$$\% \text{ acides gras} = (99 - \% \text{H}_2\text{O}) / 1,08$$

Calculer le % en acides gras contenu dans le savon :

3. Lors de la fabrication d'un savon la réaction qui se produit est :



Le corps gras est en fait du trioléate de glycérol, ester d'acide gras de l'acide oléique de formule :



- 3.1 Donner le nom de cet acide en nomenclature systématique :

- 3.2 Ecrire la formule du trioléate de glycérol :

3.3 Ecrire la réaction entre le corps gras et la soude :

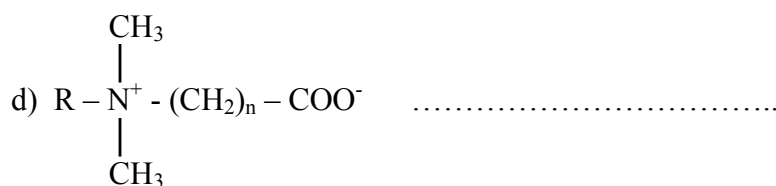
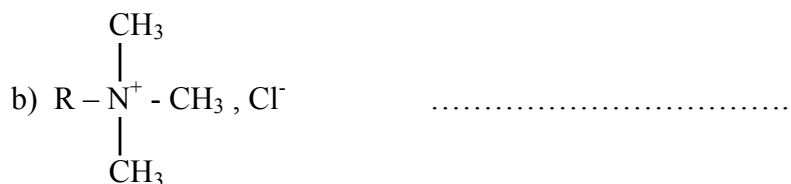
3.4 Quelle masse de soude solide faut-il utiliser pour saponifier $m = 10$ g de trioléate considéré précédemment ?

Pour les savons liquides et bains moussants, on ajoute des agents tensioactifs qui ont un grand pouvoir détergent et moussant.

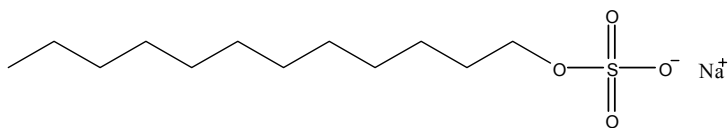
4. Citer les quatre classes d'agents tensioactifs :

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)

5. Voici 4 agents tensioactifs différents. Chacun appartient à une classe citée précédemment. Attribuer à chacun la classe à laquelle il appartient :



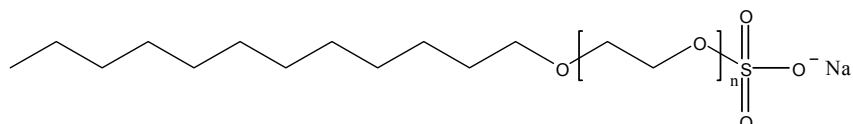
6. Le Laurylsulfate de sodium (LS de Na) est un tensioactif très utilisé dans de nombreux produits. Sa formule est :



6.1 Donner la formule brute de ce produit :

6.2 A quelle classe d'agents tensioactifs appartient-il ?

7. Afin de diminuer l'action toutefois irritante pour la peau du LS de Na, on ajoute une fonction etheroxyde dans la molécule. Le Laurylethersulfate de Sodium (LES de Na) a pour formule :



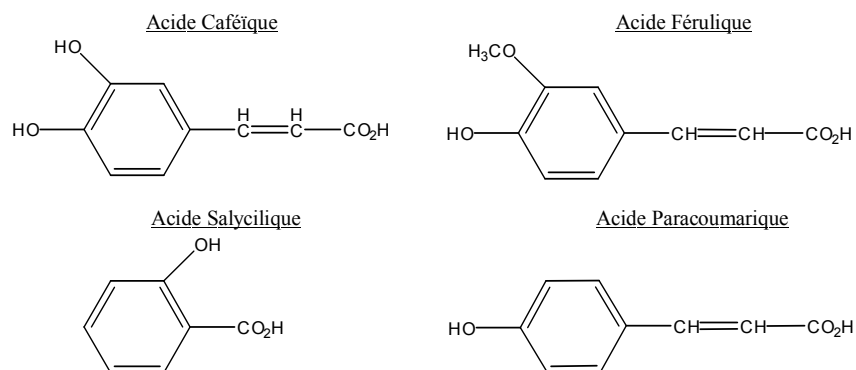
7.1 Calculer sa masse molaire moléculaire sachant que dans un bain moussant, le LES de Na entre dans la composition à raison de $n = 2,2$ moles d'oxyde d'éthylène :

7.2 La composition en masse étant de 16% de LES de Na, quelle est la quantité de matière de LES de Na contenue dans un flacon de 300 g de bain moussant ?

III LES CREMES DE SOINS

Certaines crèmes de soin, que ce soit pour le visage, les mains ou le corps, utilisent la propolis pour ses propriétés antiseptiques et réparatrices tissulaires.

1. Dans les propriétés antiseptiques, on distingue des propriétés antibactériennes et des propriétés antifongiques. Ces deux types de propriétés sont dues à des molécules appartenant à la famille des flavonoïdes, aux acides caféïques, féruliques, salicyliques et paracoumariques.

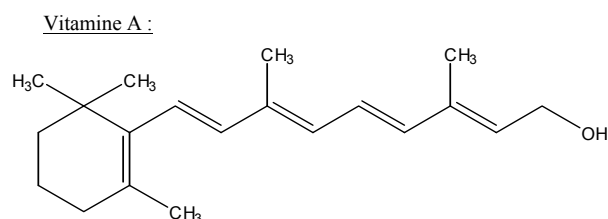


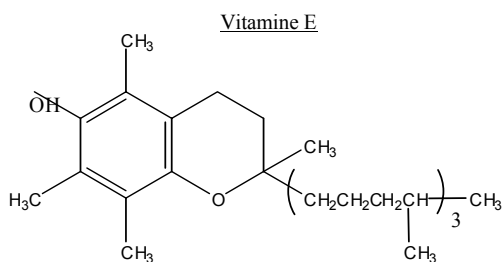
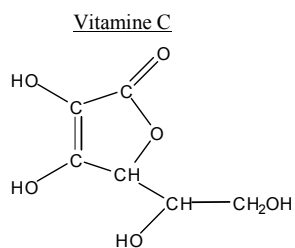
A l'aide des formules précédentes, compléter le tableau ci-dessous :

NOM en nomenclature officielle	NOM usuel
Acide 4-hydroxycinnamique	
Acide 2-hydroxybenzoïque	
Acide 3,4-dihydroxycinnamique	
Acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique	

2. Les propriétés réparatrices tissulaires sont dues à la présence de Provitaines A, E, P, de vitamine E et d'acides α aminés.

Voici trois exemples de vitamines trouvées dans certaines crèmes de soin du visage :





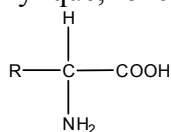
Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans chacune d'elles ?

Vitamine A :

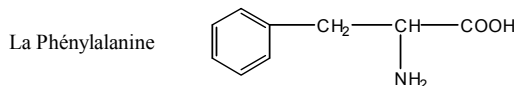
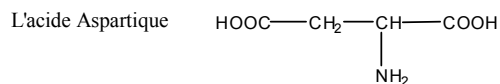
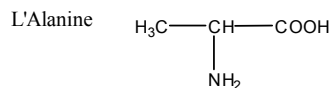
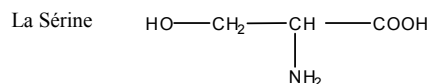
Vitamine C :

Vitamine E :

3. Les acides α aminés sont des molécules possédant une fonction amine et une fonction acide carboxylique, fonctions portées par le même atome de carbone. On les symbolise par :



Parmi les huit acides α aminés présents dans la propolis, on trouve :



3.1 Donner, en nomenclature officielle, le nom de chacun des acides α aminés précédents :

Sérine :

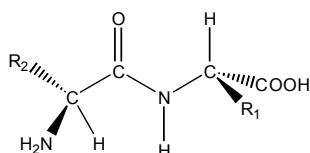
Alanine :

Acide Aspartique :

Phénylalanine

3.2 Quel type d'isomérisation peut-on rencontrer dans ces quatre molécules

3.3 La réaction de formation d'une liaison peptidique entre 2 acides α aminés conduit à un dipeptide de formule :



3.3.1 Quel est le nom du groupe fonctionnel formé lors de cette réaction ?

3.3.2 Combien de dipeptides différents peut-on obtenir à partir de deux acides α aminés?

2

3

4

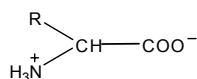
6

3.4 Les acides α aminés sont des molécules ayant à la fois des propriétés acides et basiques.

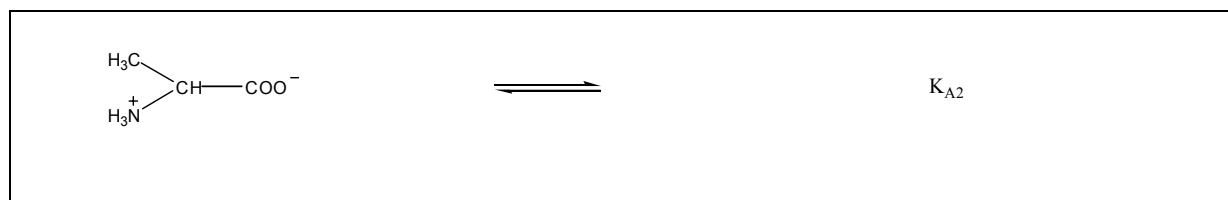
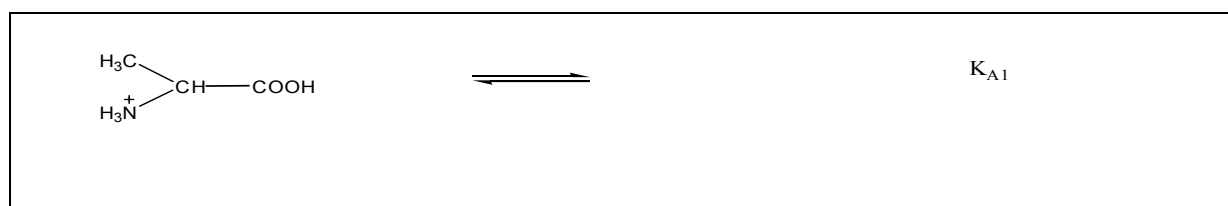
3.4.1 Comment nomme-t-on ces molécules ?

- acides basiques
- ampholytes
- énantiomères
- zéolithes

3.4.2 En solution dans l'eau, les acides α aminés se trouvent sous la forme :



Ecrire les deux couples acido-basiques de l'Alanine :

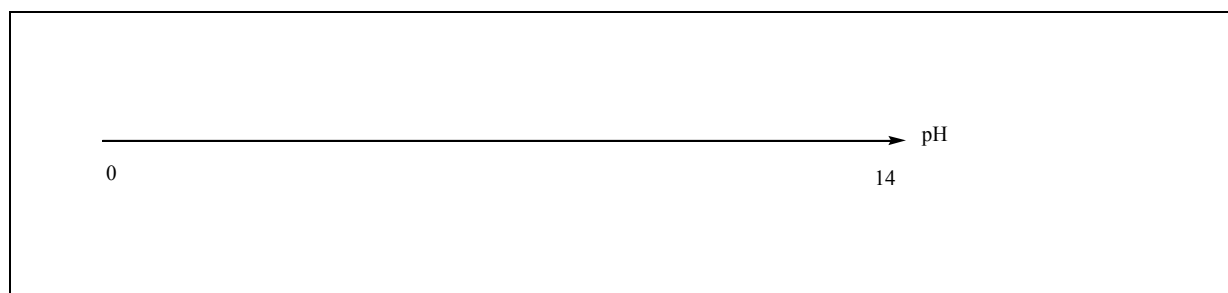


3.4.3 Ecrire l'expression des constantes K_{A1} et K_{A2} pour les deux couples acido-basiques de l'Alanine :



3.4.4 Compléter le diagramme de prédominance des espèces en y indiquant les formules semi-développées des espèces acido-basiques de l'Alanine :

On donne : $\text{p}K_{A1} = 2,35$ $\text{p}K_{A2} = 9,69$



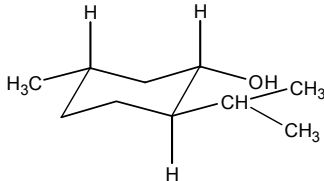
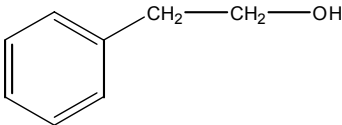
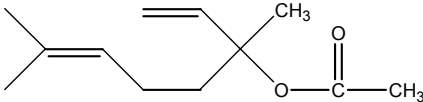
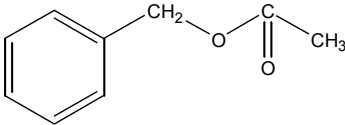
IV LES PARFUMS

En fonction de sa provenance géographique, la propolis contient 5 à 10% d'huiles essentielles. On y trouve entre autre, de la vanilline et de l'isovanilline qui sont des dérivés du benzaldéhyde.

La vanilline correspond, en nomenclature officielle, au 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde.

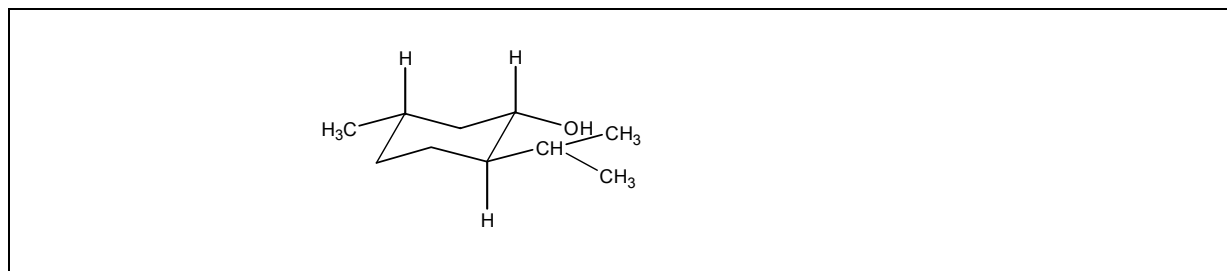
1. Ecrire la formule de cette molécule :

2. Il existe une relation parfois mystérieuse entre la structure d'une molécule et son activité sensorielle. Donner le nom des fonctions chimiques présentes dans les molécules suivantes :

NOM	FORMULE	FONCTIONS CHIMIQUES
Géraniol (fleur d'oranger)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	
Menthol (Essence de menthe)		
Alcool 2-phényléthylique (Rose)		
Acétate de Linalyle (Lavande)		
Acétate de benzyle (Essence de jasmin)		

3. Parmi ces molécules, l'une d'entre elles, le menthol, est chirale. Que signifie ce terme ?

4. La présence d'atomes de carbone asymétriques est responsable de la chiralité. Marquer par un astérisque le ou les atomes ayant cette dénomination



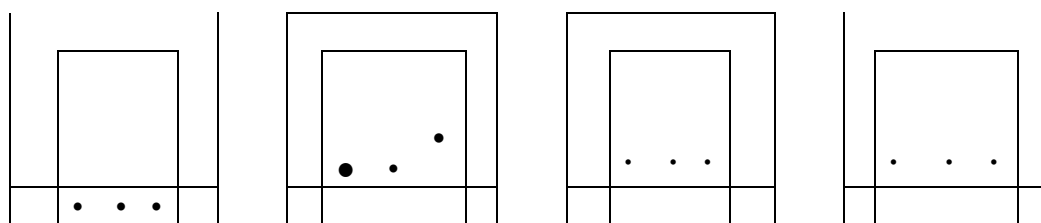
5. Quelle est la configuration absolue du carbone n°2 ? (justifier)

6. La vanilline est aussi présente dans le Benjoin qui est une poudre très utilisée en pharmacie et en parfumerie. On réalise la saponification du Benjoin afin de transformer les esters qu'il contient en acide benzoïque et cinnamique.

On réalise une CCM sur la solution obtenue par saponification.

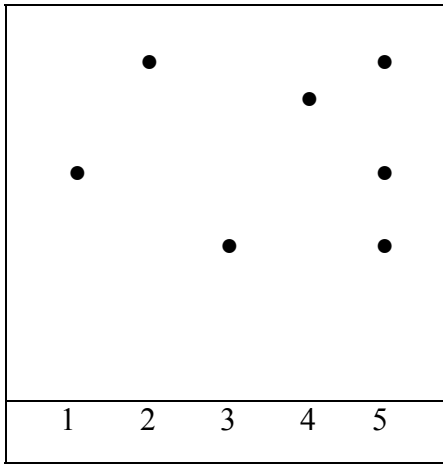
6.1. Que signifie le terme CCM ?

6.2. Parmi les schémas proposés ci dessous, quels sont ceux qui ne sont pas conformes à la réalisation de la manipulation ?



Expliquer pourquoi les 3 schémas ne conviennent pas.

6.3). Voici la plaque obtenue après révélation sous UV. Que contient la solution obtenue par saponification du Benjoin ?

	<ol style="list-style-type: none">1) Acide benzoïque dans l'éthanol2) Vanilline dans l'éthanol3) Acide cinnamique dans l'éthanol4) Eugénol dans l'éthanol5) Solution de Benjoin saponifié

V. VISITE D'UN SITE INDUSTRIEL.

L'Usine THALGO fabrique des produits cosmétiques à partir de produits marins.

1. Quel type d'eau est utilisée dans la fabrication ?

- Naturelle
- Distillée
- Osmosée
- Minérale

2. Donner la définition d'une émulsion.

3. Que signifie l'abréviation D.L.U ?

4. Citer les trois principaux types de distributeurs de THALGO.

-

-

-

5. Quelle doit être la durée minimale de conservation d'un produit cosmétique pour que la date de péremption ne soit pas inscrite en Europe ?

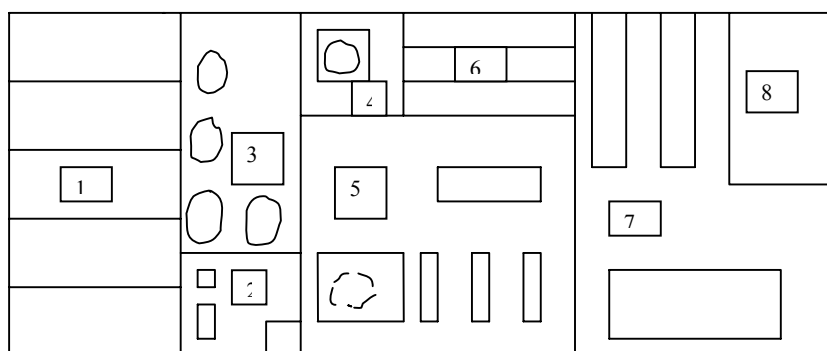
6. Qu'est-ce que le « packaging » ?

- Publicité
- Emballage
- Formulation

7. Quelle est la différence entre une machine à haut débit et une machine à débit variable lors du conditionnement ?

8. Citer 2 contrôles physiques et 2 contrôles chimiques pratiqués sur les produits finis.

9. Voici un plan simpliste de ce qui a été visité chez THALGO, en allant par numéro croissant.



Attribuer à chaque numéro, le type de salle auquel cela correspond.

A Recherche	1
B Pesée	2
C Laboratoire de contrôle	3
D Lavage	4
E Conditionnement	5
F Stockage des matières premières	6
G Fabrication	7
H Stockage des contenants	8
