

SESSION 2014

**AGRÉGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER**

Section : PHYSIQUE - CHIMIE

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Quelques aspects de la chimie des cosmétiques

« L'art cosmétologique a connu une constante prospérité au sein de la plupart des civilisations. Aujourd'hui, la science cosmétologique rassemble les approches ayant pour but l'entretien et l'embellissement du visage et du corps. La pratique cosmétique (du grec *kosmêtikos*, relatif à la parure) est l'acte d'embellir, d'entretenir et de se protéger. »

Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection – P. Le Perchec - CNRS éditions Nathan

Actuellement, le marché mondial de la cosmétique est estimé à plus de 300 milliards d'euros prix de vente distributeur (source : Euromonitor International, 2009).

En France, la « Cosmetic Valley », représentée sur la figure 1, a pour mission le développement de la filière cosmétique et parfumerie en France. Située au sud et à l'ouest de Paris, elle est le premier centre de ressources mondial de la parfumerie cosmétique, en matière de savoir-faire, recherche et formation.

La Cosmetic Valley, c'est au niveau de la recherche :

- 84 projets de Recherche et Développement labellisés par le pôle pour 200 Millions € (au 31/12/2012) ;
- 7 universités ;
- 200 laboratoires publics ;
- 8 600 chercheurs (publics et privés).

Au niveau industriel, la filière cosmétique emploie environ 63 000 personnes.



Figure 1

Le sujet permet d'aborder quelques aspects de la chimie des cosmétiques, des égyptiens à nos jours. Il est composé de quatre parties indépendantes :

Partie A. L'hygiène ; les savons

Partie B. L'apport de la chimie moderne à la cosmétique ; les liposomes

Partie C. La protection ; les antioxydants

Partie D. L'embellissement ; les fards

Le sujet comporte des questions pédagogiques clairement identifiées dans le sujet par le repère **QP** après le numéro de la question, comme par exemple **3.QP**.

L'ensemble des questions pédagogiques représente le tiers du total des points accordés à cette épreuve. Les candidats sont donc vivement invités à consacrer le temps nécessaire en rapport avec l'importance accordée à ces questions.

Les réponses doivent toutes être explicites, concises et justifiées de façon à mettre en avant les qualités scientifiques et pédagogiques d'un professeur de physique-chimie.

Une classification périodique des éléments et les extraits des programmes et des textes officiels de collège et de lycée nécessaires sont fournis en annexe.

Partie A. L'hygiène ; les savons

Avant d'embellir le corps ou le visage, on peut le nettoyer à l'aide d'un savon par exemple.

A.I. Synthèses de savons

- Première synthèse

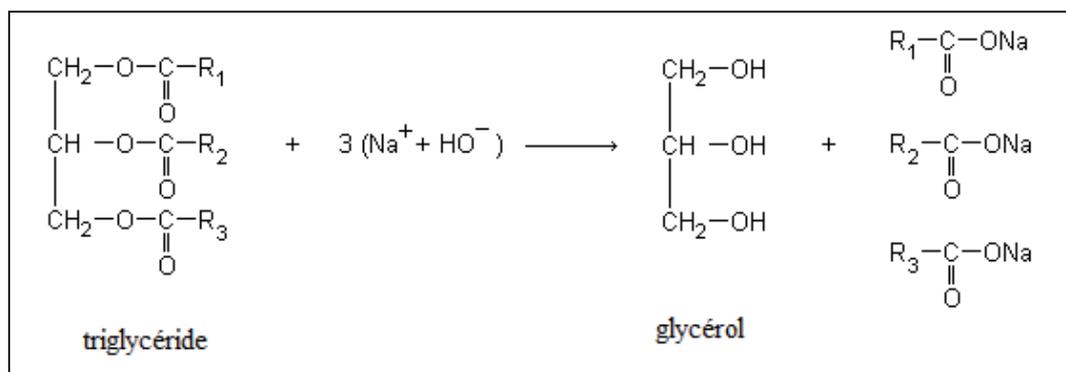
On se propose de réaliser la synthèse d'un savon. Pour ce faire, on cherche à élaborer un protocole de synthèse du savon à partir d'un mode opératoire trouvé sur Internet qui permet d'obtenir des acides gras et du glycérol à partir d'huile d'olive.

Mode opératoire :

- Peser 5 g d'huile, les placer dans un ballon ; réaliser un **montage à reflux**.
- Ajouter 50 mL de solution de soude alcoolique à 40 g.L^{-1} .
- Porter à reflux pendant 15 minutes.
- Éliminer environ 30 mL d'alcool (éthanol) par **distillation simple**.
- Dissoudre le concentrat dans 150 ml d'eau chaude, le mélange mousse à l'agitation.
- Acidifier avec HCl à 12%. Contrôler au papier pH.
- Tiédir jusqu'à ce que les acides gras se séparent.
- Transvaser dans une **ampoule à décanter**.
- Retirer la couche aqueuse.
- Après évaporation de l'eau, on obtient 0,41 g de glycérol.

Données :

Equation de la réaction de saponification



Les acides gras qui peuvent être obtenus à partir de l'huile d'olive sont :

- l'acide palmitique $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
- l'acide stéarique $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
- l'acide oléique $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
- l'acide linoléique $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$

Données Acros Organics® :

	<i>Solubility in water</i>	<i>Melting Point (°C)</i>	<i>Boiling Point (°C)</i>	<i>Density (g/cm³)</i>
<i>Stearic acid</i>	<i>slightly soluble</i>	<i>67-69</i>	<i>361</i>	<i>0.84</i>
<i>Linoleic acid</i>	<i>insoluble</i>	<i>-5</i>	<i>229-230 (p=16mmHg)</i>	<i>0.90</i>
<i>Palmitic acid</i>	<i>insoluble</i>	<i>59-63</i>	<i>351.1</i>	<i>0.85</i>
<i>Oleic acid</i>	<i>negligible</i>	<i>13</i>	<i>360</i>	<i>0.89</i>
<i>Glycerol</i>	<i>>500 g/L (20°C)</i>	<i>18</i>	<i>290</i>	<i>1.26</i>

1. Schématiser les différentes étapes du mode opératoire apparaissant en gras dans le texte extrait d'Internet et modéliser, par des réactions, les transformations mises en œuvre. Indiquer la composition des différentes phases présentes à chacune de ces étapes.
2. Citer deux applications du glycérol.
3. **QP** Corriger les éventuels écueils scientifiques présents dans le texte et apporter les compléments nécessaires pour pouvoir proposer ce protocole en travaux pratiques à des élèves de lycée.
4. **QP** A partir du texte, rédiger :
 - un protocole de synthèse d'un savon adapté à la classe de 3^{ème} et au matériel habituellement disponible au collège. Justifier les choix faits.
 - une fiche d'auto-évaluation de cette situation expérimentale, en précisant les capacités du socle commun et du programme évaluées, ainsi que les critères de réussite.

- *Deuxième synthèse*

Dans certains protocoles de synthèse de savons, on utilise du bromure de tétrabutylammonium, un « catalyseur par transfert de phase » :

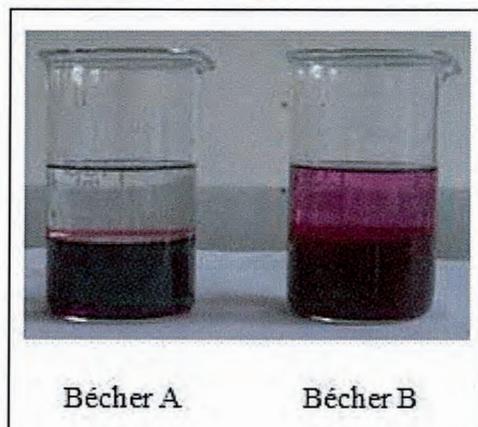
« Préparer une solution aqueuse de soude en ajoutant 15 g de soude en pastilles à 50 mL d'eau distillée. Dans un grand bécher, introduire 100 g d'huile alimentaire, puis, tout en agitant au moyen de l'agitateur chauffant, ajouter doucement la solution de soude aqueuse. Additionner ensuite un peu de bromure de tétrabutylammonium et agiter vigoureusement tout en chauffant au bain-marie. Au bout de quelques temps, on observe la disparition des gouttes d'huile... »

D'après chimie organique expérimentale – Hermann

5. Citer les différents types de catalyse chimique et donner des exemples issus de l'industrie, de la vie courante et du vivant (10 lignes maximum). En expliquer le principe à l'aide de diagrammes énergétiques.

On peut mettre en évidence « la catalyse par transfert de phase » à l'aide de l'expérience suivante : dans deux béchers notés A et B, on introduit 50 mL d'éther diéthylique et 50 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium à 10^{-3} mol/L. Dans le bécher B, on ajoute une pointe de spatule de bromure de tétrabutylammonium (Br^- , Bu_4N^+).

Après quelques secondes d'agitation, on obtient le résultat suivant :



Données : d'après Acros organics®



<i>General</i>		<i>Physical</i>	
<i>Product Name</i>	Diethyl ether Ether Ethoxyéthane	<i>Density (g/cm³)</i>	0.714
<i>CAS RN</i>	60-29-7	<i>Refractive index</i>	1.351-1.353
<i>Structure</i>		<i>Boiling Point (°C)</i>	34.6
		<i>Melting Point (°C)</i>	-116

6. Proposer une interprétation physico-chimique pour rendre compte des différences d'aspect des solutions dans les deux béchers.
7. En déduire le rôle catalytique de l'ion tétrabutylammonium dans cette deuxième synthèse de savon. Un schéma illustrant les transferts des différentes espèces entre phases est attendu.
8. Les éthers-couronnes sont d'autres exemples de catalyseurs par transfert de phase.
- Représenter un éther-couronne
 - Justifier sa propriété de catalyseur par transfert de phase
 - Quel chercheur français a été récompensé par le prix Nobel pour ses travaux sur ces molécules ?
9. Les données générales sur le diéthyléther font apparaître « CAS RN 60-29-7 ». Quel intérêt présentent ces numéros ?

A.II. Formulation des savons

Voici les compositions de quelques savons commerciaux relevées sur les étiquettes :

N°1 Le Petit Olivier® extra doux à l'huile d'olive

Sodium palmate ; sodium palm kernelate ; aqua (water); parfum (fragrance) ; palm acid ; palm kernel acid ; glycerin ; olea europaea (olive) fruit oil ; avena sativa (oat) kernel extract ; helianthus annuus (sunflower) seed oil ; rosmarinus officinalis (rosemary) leaf extract ; PEG-60 hydrogenated castor oil ; sodium chloride ; potassium sorbate ; sodium benzoate ; tetrasodium EDTA ; tetrasodium etidronate ; suca ; CI 77492 (iron oxides) ; CI 77288 (chromium oxide greens) ; CI 77491 (iron oxides) ; CI 77499 (iron oxides) ; linalool ; limonene ; geraniol ; coumarin ; cinnamal ; citronellol ; citral ; benzyl benzoate.



N°2 Diadermine® savon dermatologique

Sodium tallowate ; sodium cocoate, aqua, talc ; coconut acid ; glycerin ; sodium myreth sulfate ; parfum ; decyl glucoside ; persea gratissima oil ; prunus amygdalus dulcis oil ; sodium lactate ; sodium chloride ; BHT ; tetrasodium EDTA, tetrasodium etidronate ; CI 77891.



N°3 Cadum® à l'huile d'amandes douces bio

Sodium tallowate; sodium palm kernelate; aqua; glycerin; parfum, olea europaea oil; prunus amygdalus dulcis oil; sodium chloride; lauric acid; tetrasodium glutamate diacetate; CI 77891; rosmarinus officinalis extract; caprylic/capric triglycerides; hexyl cinnamal; benzyl salicylate; butylphenyl methylpropional; citronellol; geraniol; linalool; coumarin; limonene; alpha-isomethyl ionone; benzyl alcohol.



Données :

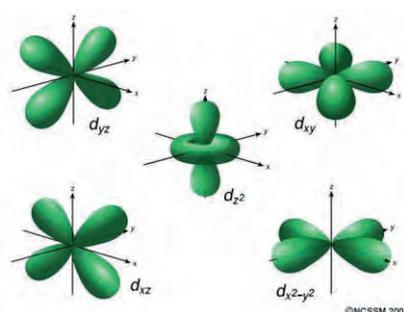
CI 77891 : dioxyde de titane

CI 77288 : oxyde de chrome(III)

CI 77492, CI 77491, CI 77499 : oxydes de fer

10. La plupart des savons contiennent de l'eau, qui peut être mise en évidence par le test « au sulfate de cuivre ». Comment expliquer le changement de couleur observé lors de ce test ?

Donnée : représentation conventionnelle des orbitales 3d



11. **QP** Le test « au sulfate de cuivre » peut servir de support à une démarche d'investigation en classe de 5^{ème}.
- Proposer le scénario pédagogique d'une démarche d'investigation autour des cosmétiques : situation déclenchante, question scientifique, exemple de liste de matériel et de protocole expérimental attendu, conclusion.
 - Indiquer les atouts présentés par le choix des cosmétiques comme objets d'étude.
12. Identifier cinq familles d'ingrédients présentes dans la formulation des trois savons, les espèces physico-chimiques appartenant à ces familles et en expliquer les rôles respectifs.

A.III. Mode d'action d'un savon

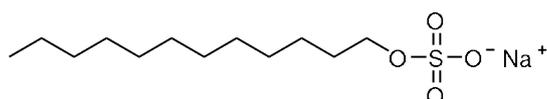
On cherche à comprendre l'action dégraissante d'un savon.

13. Justifier la place prise par le savon dans un mélange eau/huile au repos.
14. Expliquer la phrase suivante : « en absence d'une des phases, les savons forment des micelles directes dans l'eau et micelles inverses dans l'huile ». Faire le schéma de ces deux types de micelles et interpréter leur formation.
15. Proposer une interprétation au caractère dégraissant du savon indiqué sur l'étiquette.
16. Citer et illustrer les analogies et différences entre savons et détergents.



Une micelle ne se forme qu'à partir d'une concentration suffisante en tensio actif, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). Au-delà de cette concentration, le système est constitué de micelles et de tensioactifs à la concentration micellaire critique.

On peut déterminer la CMC, à température donnée, d'un tensioactif, comme le dodecylsulfate de sodium (noté SDS, de structure donnée ci-dessous), par conductimétrie.



On mesure la conductivité σ de plusieurs solutions aqueuses de SDS dont les concentrations apportées sont comprises entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le graphe $\sigma = f(c)$ (figure 2) représente l'évolution de la conductivité σ en fonction de la concentration c apportée en SDS.

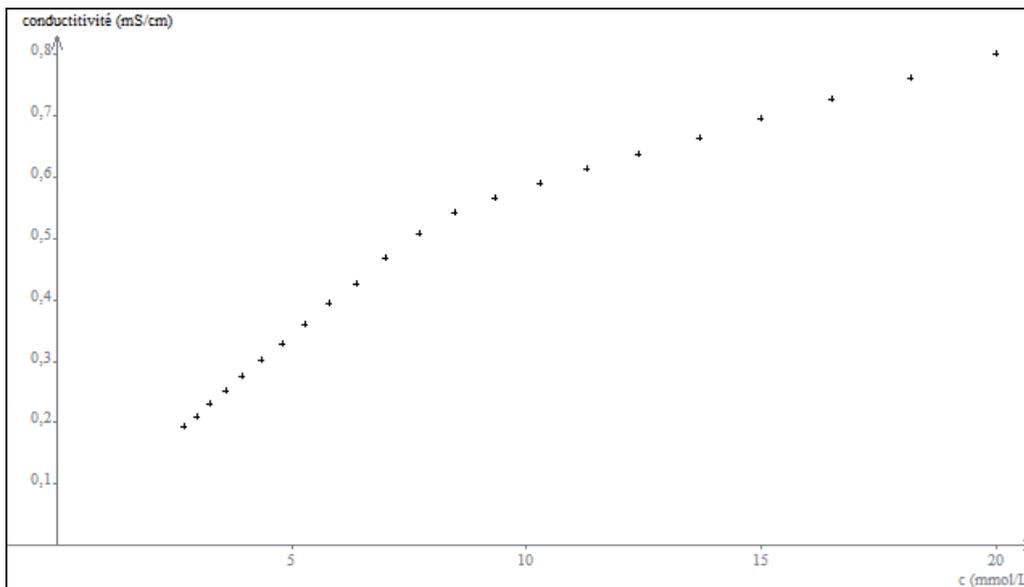


Figure 2

17. Déterminer la valeur de la concentration micellaire critique du SDS. Justifier, par une modélisation théorique, la possibilité d'utiliser le graphe pour obtenir cette valeur en considérant que :

- une micelle est formée de n entités tensioactives,
- les ions Na^+ sont libres en solution, que la micelle soit formée ou non.

Partie B. L'apport de la chimie moderne à la cosmétique ; les liposomes

Document 1

A liposome is a tiny bubble (vesicle), made out of the same material as a cell membrane. Liposomes can be filled with drugs, and used to deliver drugs for cancer and other diseases.

Membranes are usually made of phospholipids, which are molecules that have a head group and a tail group. The head is attracted to water, and the tail, which is made of a long hydrocarbon chain, is repelled by water.

In nature, phospholipids are found in stable membranes composed of two layers (a bilayer). In the presence of water, the heads are attracted to water and line up to form a surface facing the water. The tails are repelled by water, and line up to form a surface away from the water. In a cell, one layer of heads faces outside of the cell, attracted to the water in the environment. Another layer of heads faces inside the cell, attracted by the water inside the cell. The hydrocarbon tails of one layer face the hydrocarbon tails of the other layer, and the combined structure forms a bilayer.

When membrane phospholipids are disrupted, they can reassemble themselves into tiny spheres, smaller than a normal cell, either as bilayers or monolayers. The bilayer structures are liposomes. The monolayer structures are called micelles.

<http://www.news-medical.net/health/What-is-a-Liposome.aspx>

Document 2

Les liposomes sont employés dans l'industrie comme vecteurs de substances cosmétologiques. Ils sont aussi parfois utilisés comme vecteurs de thérapie génique, pour délivrer des médicaments ou encore comme support de vaccins. Les liposomes constituent surtout un bon modèle membranaire et sont largement employés pour mieux comprendre les mécanismes intervenant au niveau de la membrane (...).

De nombreuses substances utilisées en cosmétologie (antioxydants, collagène, etc.) sont en général appliquées localement sous forme d'émulsion huileuse ou de solution alcoolique. L'huile et l'alcool peuvent endommager la peau en cas d'application prolongée. L'encapsulation dans des liposomes permet de contourner ce problème (...). Aussi, en plus de la diffusion passive et continue du produit au travers des bicouches des liposomes, ceux-ci peuvent fusionner avec les cellules de la peau et libérer le principe actif dans la cellule et augmenter son efficacité.

D'après *Biotechnol.Agron.Soc.Environ.*2004 8 (3), 163-176

Document 3

Liposomes are spherical, self-closed structures formed by one or several concentric lipid bilayers with an aqueous phase inside and between the lipid bilayers. (...)

Attractive biological properties of liposomes :

- Liposomes are biocompatible.
- Liposomes can entrap water-soluble (hydrophilic) pharmaceutical agents in their internal water compartment and water-insoluble (hydrophobic) pharmaceuticals into the membrane.
- Liposome-incorporated pharmaceuticals are protected from the inactivating effect of external conditions, yet do not cause undesirable side reactions.
- Liposomes provide a unique opportunity to deliver pharmaceuticals into cells or even inside individual cellular compartments.
- Size, charge and surface properties of liposomes can be easily changed simply by adding new ingredients to the lipid mixture before liposome preparation and /or by variation of preparation methods.

Nature reviews, drug discovery, volume 4, February 2005

Document 4

Définition d'un phosphoglycéride : phospholipide constitué de glycérol estérifié par des chaînes d'acides gras sur les carbones 1 et 2, le carbone 3 portant un groupement phosphate dont un des oxygènes est lié à un groupe alkyle (-R), conduisant à un groupe -OR.

18. QP En classe de première STL, dans le cadre de l'enseignement « chimie biochimie science du vivant » (CBSV), le thème 1 « Les systèmes vivants présentent une organisation particulière de la matière » amène à étudier les structures et propriétés des entités chimiques présentes dans les organismes vivants.

- Représenter la formule semi-développée d'un phosphoglycéride.
- Illustrer et expliciter les connaissances et capacités attendues des élèves de première STL à l'aide de l'extrait de programme officiel fourni en annexe.

19. QP A l'aide des documents fournis, ainsi que de l'extrait de programme du pôle « chimie et santé » de la classe de terminale ST2S fourni en annexe, rédiger une situation d'évaluation sommative et son corrigé portant sur la partie 10.2 « Applications : micelles, liposomes ».

Partie C. La protection ; les antioxydants

Les substances actives dans les produits cosmétiques peuvent être des antioxydants, comme dans certaines crèmes de beauté. Dans d'autres cas, aux substances principales actives, des additifs, tels que des antioxydants, peuvent être ajoutés.



20. Citer un exemple d'antioxydant utilisé dans de la vie quotidienne et expliquer son mode d'action.

C.I. Synthèse d'un antioxydant

D'après la thèse de Damien Habrant intitulée « Synthèse et caractérisation de nouveaux antioxydants, dérivés mono-aromatiques d'acides pulviniques, pour des applications en dermo-cosmétique ».

Les dérivés de l'acide pulvinique, dont la structure est représentée sur la figure 3, sont des molécules qui se révèlent être de très bons antioxydants.

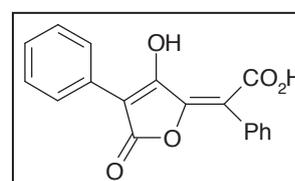


Figure 3

On se propose d'étudier la synthèse du composé **G**, (représenté sur la figure 4) un dérivé lipophile de l'acide pulvinique :

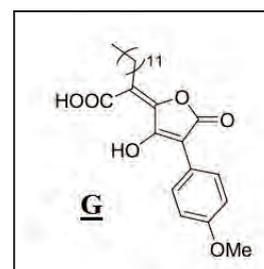


Figure 4

Le schéma de synthèse du composé **G** est représenté sur la figure 5 :

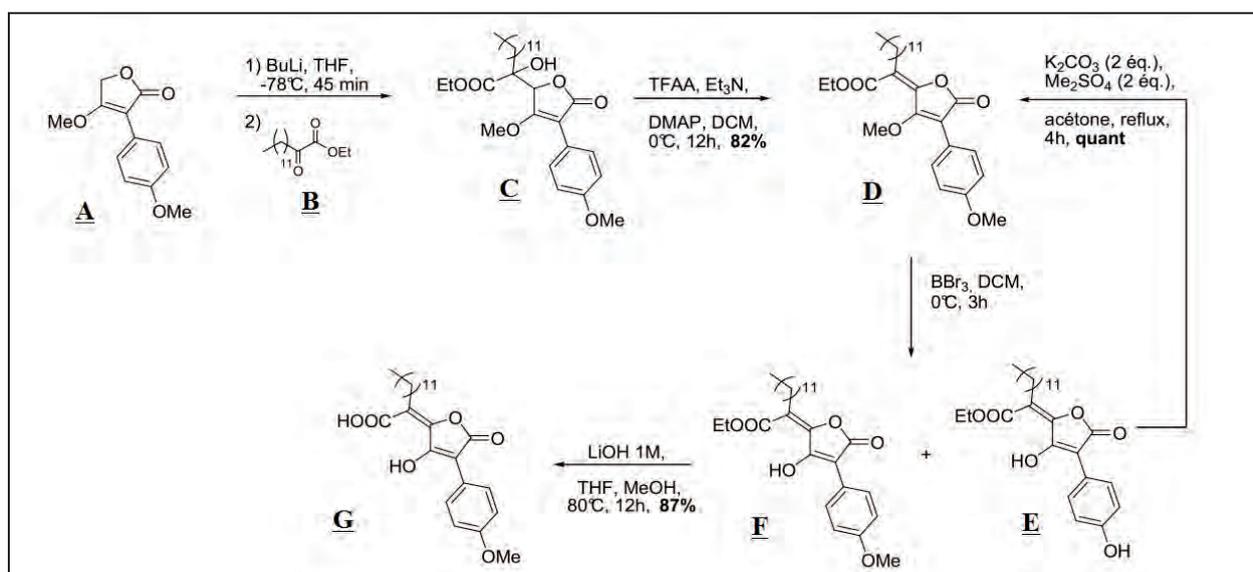
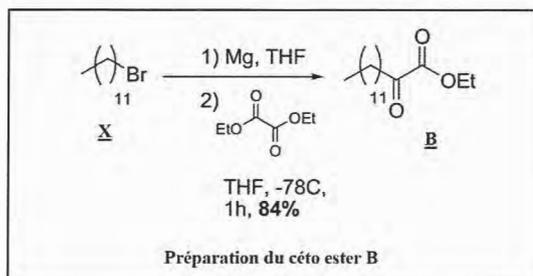


Figure 5

• **Première étape : synthèse du cétoester B**



Le bromure de dodécyle X est traité avec du magnésium, puis le produit formé réagit avec l'oxalate de diéthyle, à -78°C dans le tétrahydrofurane (THF). Le cétoester B est obtenu avec un rendement de 84%.

Données à 298K :

	Mg(s)	MgO(s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)		-602	
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	32,7	26,9	205

pK_A (RH/R) \approx 40 (ROH/RO) \approx 18 (H₂O/HO) = 14 (H₃O⁺/H₂O) = 0
 $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Solvants utilisés en chimie organique : THF, éthoxyéthane (éther diéthylique), acétone, éthanol, cyclohexane.

Tétrahydrofurane (THF) :



21. Ecrire les équations des réactions mises en jeu dans les deux étapes de synthèse du cétoester B.
22. Déterminer la valeur de l'affinité chimique de la réaction d'oxydation du magnésium solide par le dioxygène à température et pression ambiantes. Quelle conséquence pour la synthèse réalisée peut-on en déduire ?
23. Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance entre autres, les conditions expérimentales choisies pour cette synthèse.
24. En l'absence de THF, quel autre solvant peut-on utiliser pour la synthèse du réactif B ?

• **Deuxième étape : synthèse de l'alcool C**

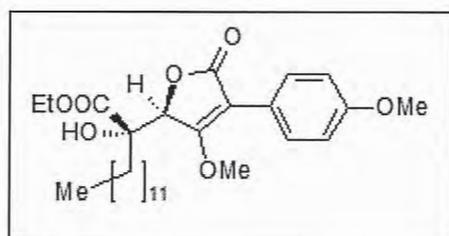
Le protocole proposé dans la thèse est le suivant :

« Une solution de *n*-BuLi (1,5 mol.L⁻¹ dans l'hexane, 5,7 mL, 8,52 mmol, 1,5 eq) dans 10 mL de THF est refroidie à -78°C . L'acide tétronique protégé A (1,25 g, 5,68 mmol, 1eq) dans 20 mL de THF est ajouté lentement. La solution est agitée 30 min à -78°C puis le cétoester B (3,07 g, 11,36 mmol, 2 eq) est ajouté. Après 30 min d'agitation à -78°C , la solution est laissée revenir à température ambiante. Après deux heures d'agitation à température ambiante et ajout d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium, la phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre et concentrée. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : Cy/AcOEt : 95/5 à 60/40). L'alcool C (2,21 g, 79%) est obtenu sous forme d'une huile jaune, mélange de formes diastéréoisomères (...) ».

Le spectre RMN ¹H (300MHz, CDCl₃) d'un des deux diastéréoisomères présente des signaux dont on donne les déplacements chimiques : 0,81-0,84 (m, 3H) ; 1,22-1,48 (m, 23H) ; 1,82-2,03 (m, 2H) ;

3,70(s, 3H) ; 3,75 (s, 3H) ; 4,25 (t, J=6,9 Hz, 2H) ; 4,87 (s, 1H) ; 6,85 (d, J=8,4 Hz, 2H) ; 7,25 (d, J=8,4 Hz, 2H).

25. Ecrire le mécanisme de formation de l'alcool **C** en justifiant la chimiosélectivité de la réaction sur le cétoester.
26. « L'alcool **C** (...) est obtenu sous forme d'une huile jaune, mélange de formes diastéréoisomères ». Préciser les descripteurs stéréochimiques du stéréoisomère suivant :



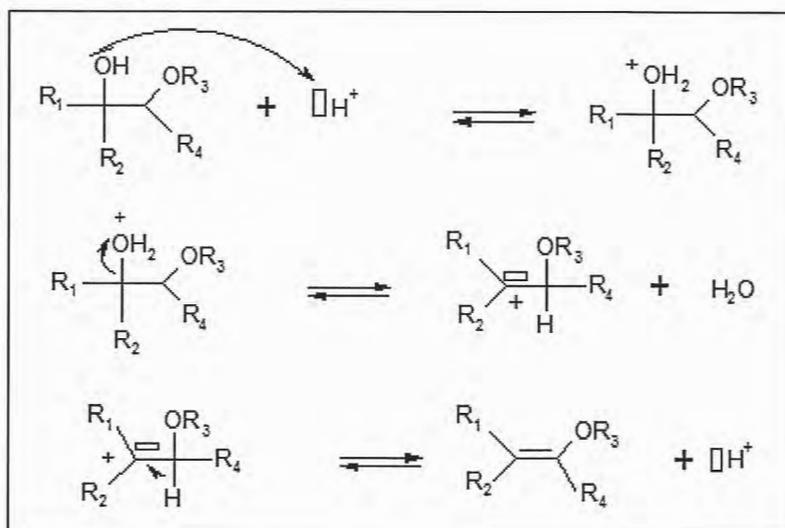
27. Expliquer le rôle des différents traitements effectués à l'issue de la réaction.
28. La purification s'effectue sur colonne de gel de silice. Effectuer une présentation comparative (en montrant notamment les analogies et différences) de la CCM sur silice et de la chromatographie sur colonne de gel de silice, deux techniques pouvant être utilisées au lycée.

Dans la thèse figure la description du signal en RMN ^1H d'un des diastéréoisomères synthétisé.

29. Expliquer le principe de la spectroscopie RMN (15 lignes maximum).
30. Pourquoi les spectres RMN font-ils apparaître les déplacements chimiques et non les fréquences de résonance ? (réponse quantitative attendue).
31. **QP** Comment expliquer à un élève de terminale S ce que signifient les lettres *m*, *s*, *d* ?
32. En 15 lignes maximum, expliquer l'origine de la caractéristique « d » d'un signal à un niveau post baccalauréat.

• **Troisième étape : synthèse du composé D**

Le composé **D** est obtenu par déshydratation de l'alcool **C**. On obtient deux isomères *Z* et *E* (*E/Z* : 70/30) que l'on sépare par chromatographie sur gel de silice. Le mécanisme de la déshydratation d'un alcool comme l'alcool **C** est donné en CPGE sous la forme représentée ci-contre :



33. **QP** Quelles notions du programme de terminale S peuvent être illustrées à l'aide de ce mécanisme ?

34. Expliquer la régiosélectivité observée dans cette réaction de déshydratation conduisant au composé **D**.

• **Quatrième étape : synthèse du composé F**

Dans cette étape, on déprotège le groupe hydroxyle OH.

35. Pourquoi a-t-on protégé le groupe caractéristique hydroxyle dans cette synthèse ?

36. Citer un autre exemple de groupement protecteur pour un alcool.

• **Cinquième étape : obtention du composé G, dérivé de l'acide pulvinique**

37. Quelle est la nature de la réaction mise en œuvre pour passer de **F** à **G** ?

C.II. Mesure de l'efficacité des antioxydants

Après avoir synthétisé des antioxydants, il faut en tester l'activité.

C.II.1. Première méthode : capture de l'ion superoxyde

L'ion superoxyde, O_2^- est produit par notre organisme. Il est « détruit » en partie par une enzyme, la superoxyde dismutase. Cependant, les ions échappant à cette destruction donnent lieu à la production de « radicaux libres », comme HO^\bullet , à l'origine de l'oxydation des constituants cellulaires.

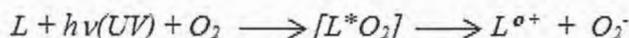
L'ion superoxyde peut aussi réagir avec le monoxyde d'azote pour donner l'anion peroxydinitrite $^-\text{OONO}$ qui est un agent très réactif. Il conduit également à la formation de radicaux HO^\bullet .

38. Proposer une structure de Lewis de l'ion superoxyde O_2^- , du monoxyde d'azote et de l'anion peroxydinitrite.

On peut évaluer l'activité antioxydante d'un composé, en étudiant la capture de l'ion superoxyde par l'antioxydant considéré.

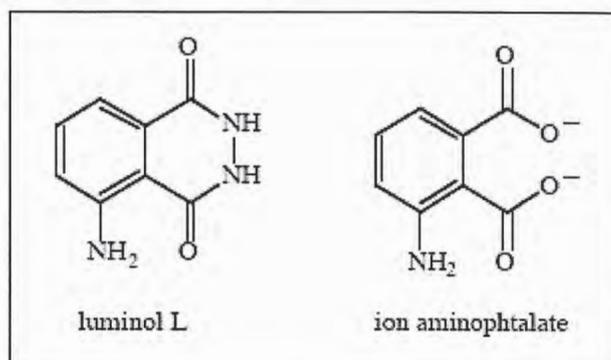
Document 1

En présence de dioxygène et de lumière UV, le luminol L produit l'ion superoxyde selon le schéma :



Document 2

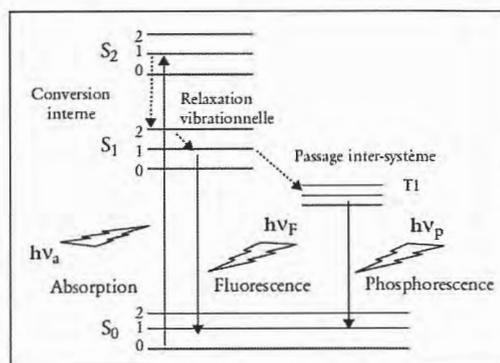
Le luminol réagit avec l'ion superoxyde pour former l'ion aminophthalate. Cet ion est produit dans un état excité. Sa désexcitation entraîne l'émission d'une radiation lumineuse de longueur d'onde $\lambda = 351 \text{ nm}$.



Document 3

Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski

Les états électroniques singulets sont notés S_0 , S_1 , S_2 et l'état triplet T_1 . Les flèches en pointillés correspondent à des pertes énergétiques non radiatives.



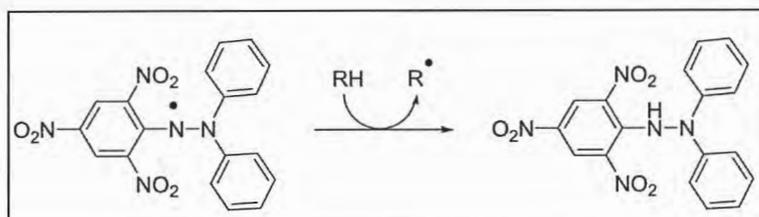
Document 4

On peut relier l'intensité I_f de fluorescence à la concentration c de l'espèce fluorescente: $I_f = K \cdot I_0 \cdot c$. I_f étant l'intensité de fluorescence, I_0 l'intensité de la radiation excitatrice, c la concentration de l'espèce fluorescente et K un facteur dépendant de la longueur de la cuve et du coefficient d'absorption molaire entre autre. Cette relation est valable pour les faibles concentrations.

39. **QP** A l'aide d'un diagramme simplifié, expliquer le principe de la fluorescence comme vous le feriez à des élèves d'une classe de première S.
40. A partir des 4 documents fournis, proposer, en 15 lignes maximum, une méthode de mesure de l'activité antioxydante du dérivé de l'acide pulvinique synthétisé précédemment, en précisant le rôle des différentes espèces.

C.II.2. Deuxième méthode : capture du radical DPPH

A simple method that has been developed to determine the antioxidant activity utilizes the stable 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical. The structure of DPPH and its reduction by an antioxidant are shown below.



The odd electron in the DPPH free radical gives a strong absorption maximum at 517 nm and is purple in color. The color turns from purple to yellow as the molar absorptivity of the DPPH radical at 517 nm reduces from 9660 to 1640 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ when the odd electron of DPPH radical becomes paired with a hydrogen from a free radical scavenging antioxidant to form the reduced DPPH-H. The resulting decolorization is stoichiometric with the respect to number of electron captured.

D'après Medallion Labs, Antioxidant activity

41. Justifier la manière dont le DDPH permet de tester l'efficacité d'un antioxydant.

42. *QP* Proposer une expérience quantitative utilisant cette méthode en classe de première S.

Partie D. L'embellissement ; les fards

Les fards regroupent les fonds de teint (application sur la peau), les crayons, les khôls (application sur le pourtour de l'œil), les rouges à lèvres...

Les fards s'obtiennent par dispersion de pigments colorés dans une phase solide ou semi-solide. Dans cette partie, on s'intéresse à quelques pigments naturels et synthétiques utilisés au cours de l'histoire pour la fabrication des fards.

D.I. Les sels de plomb dans les fards de l'Égypte ancienne : le début de la chimie

L'analyse des fards égyptiens témoigne de la présence de galène (sulfure de plomb), solide noir, et d'un mélange blanchâtre composé de cérusite (carbonate de plomb), laurionite ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$) et phosgénite ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$). Galène et cérusite sont des pigments facilement accessibles. En revanche, la laurionite et la phosgénite sont très rares dans la nature, en quantité trop faible pour qu'elles aient pu être intensément utilisées comme base de cosmétique pendant une longue période. Les égyptiens ont en fait synthétisé ces deux espèces. La méthode de synthèse a été décrite par Dioscoride, médecin et scientifique grec ; elle est directement transcrite des enseignements transmis par les Grands Prêtres Égyptiens.

D'après La Chimie et l'art - Christian Amatore - EdP Sciences

On se propose d'étudier la manière dont les égyptiens, en synthétisant la laurionite, ont utilisé les lois de modération (déplacement des équilibres chimiques) sans le savoir.

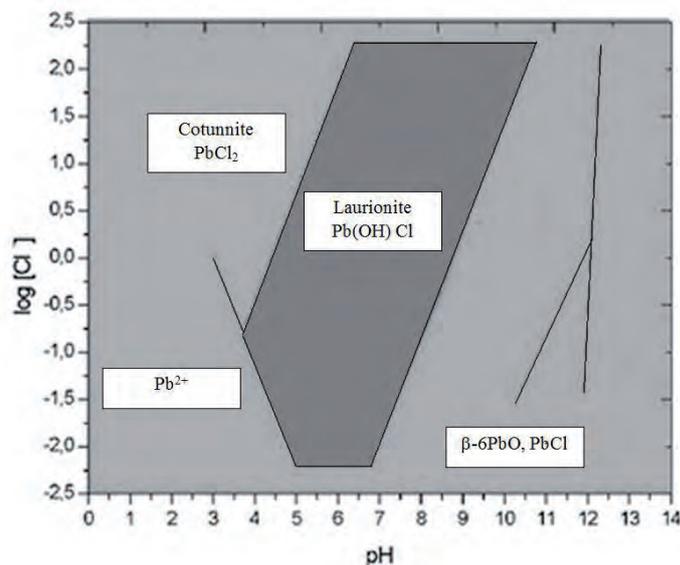
Document 1

« Après avoir mélangé une livre d'écume d'argent (PbO) à cinq drachmes de sel de roche (NaCl), verser de l'eau tiède, et remuer très vigoureusement trois fois par jour (...). Laisser le mélange reposer, éliminer l'excès d'eau, puis ajouter du sel de roche et de l'eau tiède. Répéter l'ensemble de ces opérations trois fois par jour pendant trente jours jusqu'à ce que la solution ait perdu toute sa causticité. »

Recette de Dioscoride

Document 2

Diagramme de Pourbaix des chlorures de plomb : $\log([\text{Cl}^-]) = f(\text{pH})$



43. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de la laurionite.
44. Comment, avec les techniques actuelles, pourrait-on s'assurer que la solution a perdu toute sa causticité ?
45. Reproduire l'allure du diagramme et illustrer sur celui-ci l'évolution du mélange lors de la synthèse de la laurionite selon la recette de Dioscoride.
46. A l'aide des documents, expliquer en quoi la synthèse mise au point par les égyptiens illustre les lois de modération. Un raisonnement utilisant l'affinité chimique serait bienvenu.

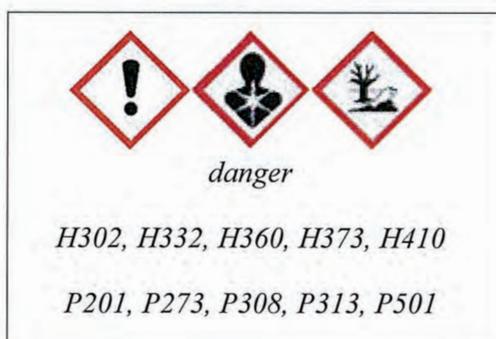
D.II. La céruse : un pigment utilisé pour blanchir la peau, des romains jusqu'au XVIIème siècle

Le mot « céruse » est emprunté au latin cerussa, qui signifie « plomb blanc ». La cérusite ou carbonate de plomb existe naturellement. Ce minéral constitue une réserve importante de minerai de plomb, mais n'a pas été exploité comme source de pigment blanc.

La « céruse » est en fait un carbonate de plomb de formule 2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ que l'on peut synthétiser. Il va prendre, au cours des siècles, une importance considérable comme pigment dans la peinture mais aussi dans les cosmétiques. Dans de très nombreuses cultures, le blanc est symbole de noblesse, de pureté et la blancheur de la peau est un canon esthétique et social. L'emploi du blanc de plomb comme fard est attesté dès l'antiquité gréco-romaine : les femmes s'en enduisaient le visage et les épaules pour masquer leurs rides.

D'après Couleur métal – Edisud

Pictogrammes de danger du plomb :



47. Que signifient :
 - ces trois pictogrammes ?
 - les lettres « H », « P » ?
48. Quelle maladie l'ingestion de plomb provoque-t-elle ? Pourquoi de nombreux enfants en ont été atteints ?
49. Quel pigment blanc est actuellement utilisé dans les peintures ?

Fin de l'énoncé