



Olympiades de la chimie
Académie de Rouen
Concours régional
2004

QUESTIONNAIRE CORRIGE

Le thème de ce questionnaire est :

CHIMIE et BEAUTE

La durée de l'épreuve était de 2 heures

***** Informations importantes *****

- ❖ Ce questionnaire est composé d'une succession de lectures, de questions et de petits exercices.

Les questions et exercices sont repérés par leur numérotation chiffrées :
"I.1 etc."

Lecture

Ciel un cheveu blanc !

Tôt ou tard, une majorité d'entre nous doit faire ce constat.

Beaucoup de personnes, les chiffres sont très difficiles à obtenir, vont cacher l'outrage du temps derrière une coloration.

A cette pratique se sont ajoutés des phénomènes de mode, il devient courant "d'améliorer" son apparence.

Un moyen très efficace consiste à changer la couleur des cheveux.

Bien entendu cette pratique n'est pas nouvelle si l'on en juge par le mouvement Punk dont les adeptes teignent avec des couleurs voyantes, éventuellement fluorescentes, la crête qu'ils arborent.

L'usage de colorants naturels tels que le henné, l'indigo ou le brou de noix est connu de l'humanité depuis des siècles..

Tout cela est bien beau, mais nous amène à poser quelques questions :

- *Qu'est-ce qui colore les cheveux ?*
- *Pourquoi existe-t-il une grande variété de teintes de cheveux ?*
- *Comment teindre durablement les cheveux ?*

Dans cette partie du questionnaire, nous allons essayer de répondre à toutes ces questions en progressant logiquement.

La couleur des cheveux

La couleur des cheveux se décide à leur racine.

Des cellules, les mélanocytes, synthétisent des pigments, les mélanines, que d'autres cellules, les kératinocytes, incorporent aux cellules qu'elles fabriquent. Ces dernières cellules possèdent un exosquelette de kératine (un peu comme les insectes). La kératine est la protéine constituant la structure du cheveu mais aussi de la peau et des ongles.

Lorsque le cheveu croît, les cellules nouvellement créées meurent, ce sont les cellules mortes dont la kératine est le squelette qui s'organisent "en écailles" pour former le cheveu.

Les pigments ou mélanines sont aussi responsables de la coloration de la peau et de l'iris de l'œil.

Mais, pour obtenir cette grande diversité de coloration des cheveux, il doit exister un grand nombre de mélanines de structure différente ?

Eh bien non ! Il existe deux structures principales de mélanines, l'eumélanine et la phéomélanine.

De surcroît ces deux structures sont synthétisées à partir d'une seule et unique molécule : la tyrosine.

La tyrosine est l'un des acides α -aminés essentiels, cela signifie qu'il doit être apporté par l'alimentation car notre métabolisme ne le synthétise pas.

La tyrosine est l'acide 2-amino-3-(4-hydroxyphényl)propanoïque ou pour les biochimistes la 4-hydroxyphénylalanine.

Dans les mélanocytes, la tyrosine est rapidement oxydée en DOPA (3,4-dihydroxyphénylalanine) la DOPA va à son tour être oxydée en quinone qui se transforme en DHICA (acide 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylique) qui va se décarboxyler en DHI (5,6-dihydroxyindole).

Ces deux molécules sont les monomères de l'eumélanine.

Une forte proportion de DHI va donner un polymère de teinte noire alors qu'une forte proportion de DHICA va donner un polymère de teinte brune.

En présence de cystéine et du catalyseur enzymatique approprié, la DOPA va former une nouvelle molécule qui est le monomère de la phéomélanine.

La phéomélanine teinte les cheveux en rouge orangé (roux). (accessoirement en blond)

Questionnaire

I. La structure du cheveu

La kératine est une protéine constituant de 65 à 95 % de la masse des cheveux.

I-1 Que sont les protéines ?

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Des cellules mortes | ☐ |
| Des polysaccharides | ☐ |
| Des macromolécules | ☒ |
| De la peau séchée | ☐ |
| Un condensât d'acides α -aminés | ☒ |

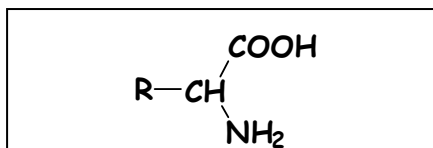
I-2 En dehors des cheveux, citer deux parties du corps humain dont le constituant principal est la kératine.

Les ongles, la peau

Le cheveu humain est formé à partir d'une vingtaine d'acides α -aminés, le plus important en quantité est la cystéine, le cheveu humain en contient environ 17,5 %.

I-3 Exercice : Quelle formule semi développée pour la cystéine ?

I-3.a Donner la formule semi développée générale d'un acide α -aminés.



La cystéine contient un seul atome de soufre et un seul atome d'azote. Les autres atomes sont le carbone l'oxygène et l'hydrogène. Sa masse molaire est égale à 121 g.mol⁻¹.¹

I-3.b Donner la formule brute de la cystéine.



¹ Masse atomique molaire des éléments en g.mol⁻¹. H = 1 ; C = 12 ; N = 14 ; O = 16 ; S = 32.

I-3.c Justifier votre réponse.

$M_{-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}} = 74 \text{ g/mol}$; $M_{-\text{R}} = 47 \text{ g/mol}$; enlevons 32 g/mol il reste 15 g/mol ce qui correspond à $-\text{CH}_3$.

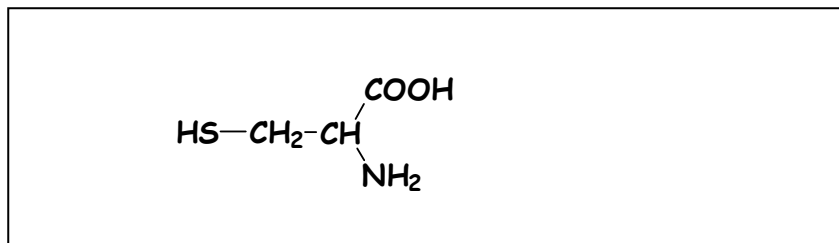
Dans la classification périodique, l'élément soufre est situé en dessous de l'élément oxygène.

I-3.d Quelle est la structure de la couche électronique de valence du soufre ?



I-3.e Combien de liaisons covalentes simples peut-il former ? **Deux**

I-3.f Sachant que pour la molécule de cystéine l'atome de soufre est situé en bout de chaîne carbonée, proposer une formule semi-développée.



On peut considérer que la structure du cheveu est constituée d'un empilement de chaînes macromoléculaires de kératine.

I-4 Comment ces macromolécules s'associent-elles entre elles ?

En créant des réticulations ☒

Par concaténation ☐

En formant des liaisons hydrogène ☒

En utilisant une colle biologique ☐

I-5 Quelle macromolécule à structure en hélice doit sa cohésion à des liaisons de ce type?

La Cellulose ☐

Le Polyéthylène ☐

L'A.D.N. ☒

La graisse ☐

II. La couleur des cheveux

Lecture

La mélanine est responsable de la teinte des cheveux.

La mélanine est constituée de macromolécules différentes en structure mais très proches l'une de l'autre car elles sont formées à partir d'une molécule unique : la tyrosine.

La tyrosine est un acide α -aminé, son nom en nomenclature systématique de la tyrosine est : acide 2-amino-3-(4-hydroxyphényl)propanoïque.

La tyrosine est qualifiée d'acide α -aminé essentiel, en effet parmi la vingtaine d'acides α -aminés nécessaires à la vie de l'être humain, 8 d'entre eux sont qualifiés d'essentiels.

Questionnaire

II-1 Quelles autres parties du corps humain sont teintées par la mélanine ?

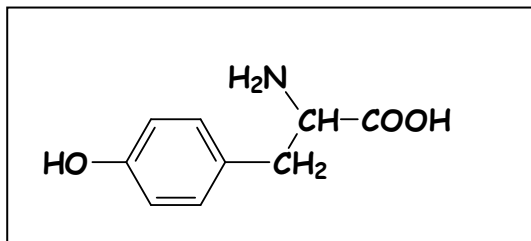
Les ongles ☐

La peau ☒

L'iris de l'œil ☒

Le sang ☐

II-2 Dessiner en formule semi développée une molécule de tyrosine.



II-3 Pour quelle raison certains acides α -aminés sont-ils qualifiés d'essentiels ?

Parce que contrairement aux 12 autres, ils sont nécessaires à la vie ☐

Ils sont nécessaires à la vie et notre métabolisme ne peut les fabriquer ☒

Ce sont les seuls qui soient utilisés par les différents métabolismes ☐

Parce qu'on les trouve dans l'alimentation. ☐

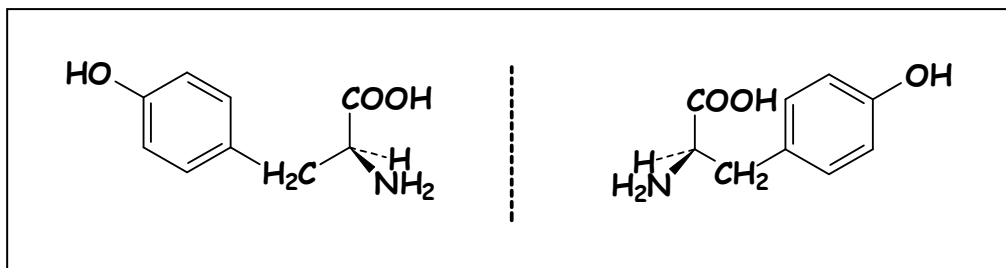
Lorsque l'on veut construire une molécule de tyrosine à partir de modèles moléculaires, il est possible d'obtenir deux structures différentes.

II-4 Pour quelle raison peut-on obtenir deux structures différentes ?

Les acides α -aminés possèdent un atome de carbone asymétrique

Exception : la glycine

II-5 Dessiner ces deux structures en représentation de Cram



II-6 Pour quelle raison ces deux structures ne sont-elles pas superposables ?

Elles sont image miroir l'une de l'autre

II-7 Comment se nomme la propriété associée à cette caractéristique ?

La chiralité

II-8 Quelle relation stéréochimique lie les deux molécules de tyrosine ?

Ce sont des énantiomères

III. Les deux mélanines

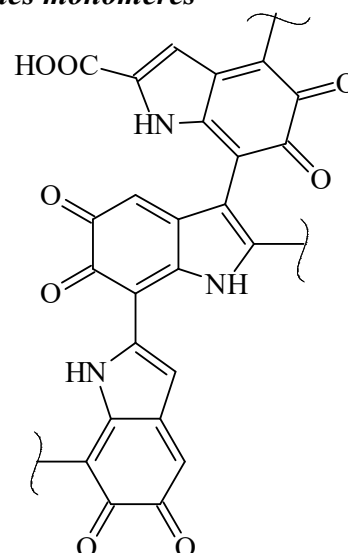
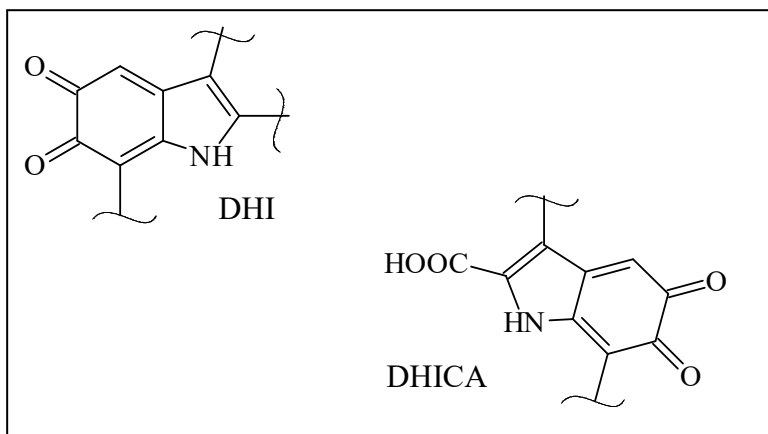
Les mélanines sont des macromolécules formées par addition ou condensation de monomères issus de la tyrosine pour l'eumélanine et de la tyrosine et de la cystéine pour le phéomélanine.

Dans les structures qui vous sont proposées, identifier et recopier le ou les monomères

Ci-contre un fragment d'eumélanine.

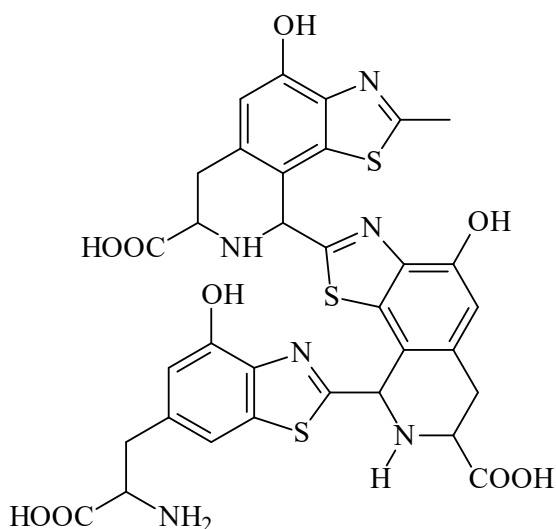
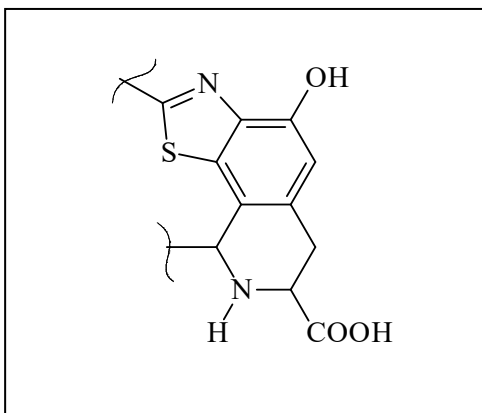
III-1 Rechercher les deux monomères principaux que vous représenterez dans le cadre ci-dessous

Différencier le monomère issu du DHI de celui issu du DHICA



Ci-contre, un fragment de phéomélanine.

III-2 Rechercher le monomère que vous représenterez dans le cadre ci-dessous.



III-3 Calculer la masse molaire du monomère de phéomélanine.



$$M = 248 \text{ g/mol.}$$

III-4 Sachant qu'une molécule de phéomélanine est constituée de n monomères, exprimer sa masse en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ puis en Daltons.

$$M_{\text{phéo.}} = n \times 248 \text{ g/mol} \quad \text{ou} \quad n \times 248 \text{ Dalton (Da)}$$

III-5 Que représente 1 Dalton ?

1 gramme par molécule ☐

1 unité de masse atomique ☒

la masse atomique d'un atome de ^{12}C ☐

la masse moléculaire d'un monomère ☐

III-6 Rappeler la définition d'une unité de masse atomique

C'est la masse en kg du proton ☐

C'est la masse en kg du neutron ☐

C'est 1/12 de la masse d'un noyau de carbone 12 ☒

c'est 1/12 de la masse de l'élément carbone ☐

IV. Teinture ou coloration des cheveux

Lecture

Dans les "Premiers Temps", la coloration des cheveux avait un but initiatique, puis elle servit à cacher les cheveux blancs ou ternes sans avoir recours à une perruque.

Aujourd'hui, la coloration des cheveux est devenue un phénomène de mode. Pour s'en convaincre, il suffit de recenser les publicités destinée à en promouvoir les produits.

Les produits utilisés sont aujourd'hui beaucoup moins agressifs que par le passé mais ils ne sont malheureusement pas sans une certaine nocivité.

On distingue trois types de teinture ou colorations:

La coloration directe (fugace) généralement d'origine naturelle : henné, camomille, brou de noix et même l'indigo. De ces substances, seule la camomille ne possède pas un réel pouvoir colorant, la camomille ravive la teinte des cheveux clairs, elle contient des "azulènes" qui sont aussi utilisés comme azurants par les fabricants de lessives.

Ce type de coloration ne dure pas, la teinture est lavée après quelques shampoings.

La coloration semi permanente, demi permanente ou ton sur ton a une durée de vie plus importante, mais doit être renouvelée régulièrement.

La teinture ou coloration permanente

Pour rendre une teinture permanente il faut absolument incorporer le colorant dans la structure du cheveu et faire en sorte que celui-ci ne puisse s'en échapper.

Pour cela, les "capilliculteurs" ont développé deux outils :

Le premier consiste à permettre aux substances colorantes de pénétrer à l'intérieur de la structure en écaille de la kératine.

La kératine étant une protéine, les macromolécules doivent leur cohésion à des liaisons comme les liaisons hydrogène.

En milieu basique, ces liaisons s'affaiblissent et la structure du cheveu devient plus ouverte.

Il est alors possible d'y incorporer de petites molécules qui vont rester piégées lorsque le milieu redeviendra neutre.

Cependant, les petites molécules colorantes peuvent quitter le cheveu lors des lavages et la coloration est qualifiée de semi permanente.

Le second outil utilisé pour la teinture des cheveux, est similaire au procédé de teinture des toiles avec un colorant développé.

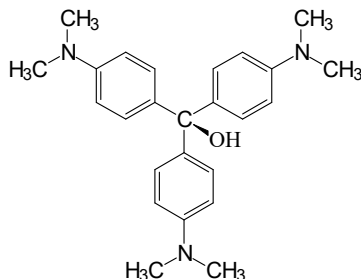
Une fois les petites molécules introduites dans la structure du cheveu, on les fait réagir pour en fabriquer de plus importantes qui resteront piégées dans la structure du cheveu. Un peu comme les mélanines.

IV-1 Exercice : Etude d'une substance colorante : Le cristal violet

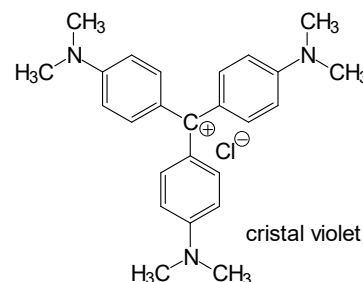
Le nom en nomenclature systématique du cristal violet est : chlorure de tris(4-N,N-diméthylaminophényl)carbonium.

Sa masse molaire est égale à $408,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Dès $\text{pH} = 2$, le cristal violet colore en violet intense les solutions aqueuses.



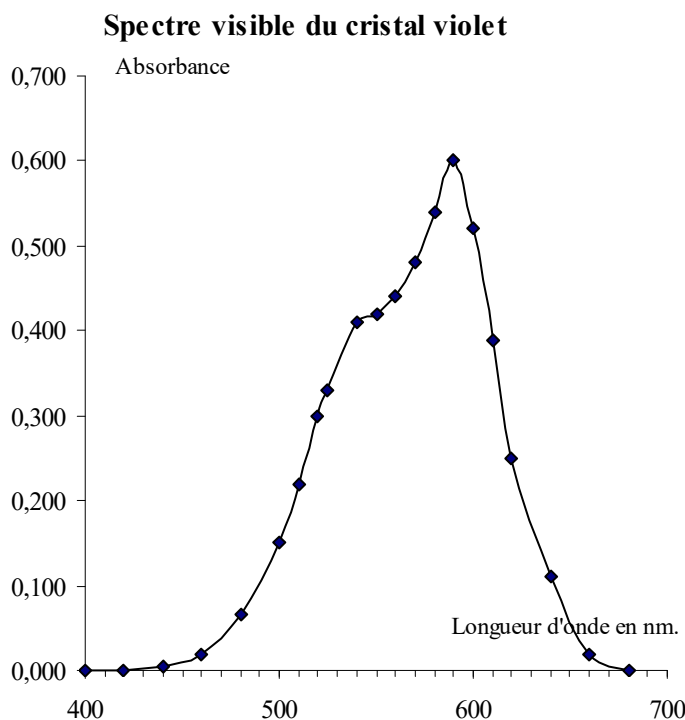
En milieu très basique, les ions HO^- vont réagir avec le cristal violet pour donner du tris (4-N,N-diméthylaminophényl)méthanol. La solution de tris(4-N,N-diméthylaminophényl)méthanol est incolore.



cristal violet

IV-1.a Pour quelle raison le cristal violet colore-t-il ses solutions alors que le tris(4-N,N-diméthylaminophényl)méthanol ne les colore pas ?

L'atome de carbone central du cristal violet est plan.



Afin d'étudier le pouvoir colorant du cristal violet, on en prépare une solution aqueuse à $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour réaliser un spectre d'absorption.

Ce spectre va permettre de sélectionner une longueur d'onde que l'on dénomme « longueur d'onde de travail ».

On prépare ensuite une série de solutions diluées de concentrations connues (gamme de dilution) à partir d'une solution aqueuse à $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ dénommée "solution mère".

IV-1.b Quelle longueur d'onde va-t-on choisir pour le travail qui va suivre ?

590 nm

IV-1.c Quels sont les critères retenus pour le choix de la longueur d'onde de travail ?

Forte absorption pour cette longueur d'onde

Pas d'absorption "parasite"

Tableau de dilution

N° de la solution	5	4	3	2	1
Volume de solution mère (mL)	10	20	30	40	50
Volume d'eau (mL)	40	30	20	10	0

IV-2 Technique de laboratoire de chimie.

Vous disposez d'un volume suffisant de solution mère, et de tout l'équipement disponible dans un laboratoire de chimie.

IV-2.a Quels équipements allez-vous utiliser pour réaliser la gamme de dilution proposée :
Annoter les cases correspondant au matériel utilisé

**Le choix de la
burette de 50 mL
ne saurait être
jugé comme
mauvais.**

Matériel	Quantité
Eprouvette graduée de 100 mL	
Eprouvette graduée de 50 mL	
Eprouvette graduée de 25 mL	
Eprouvette graduée de 10 mL	
Becher de 400 mL	
Becher de 250 mL	1
Becher de 100 mL	
Becher de 50 mL	1 ?
Becher de 25 mL	
Pipette jaugée de 50 mL	1
Pipette jaugée de 30 mL	
Pipette jaugée de 25 mL	1
Pipette jaugée de 20 mL	1
Pipette jaugée de 15 mL	
Pipette jaugée de 10 mL	1
Pipette jaugée de 5 mL	1
Fioles jaugées de 100 mL	
Fioles jaugées de 50 mL	5
Fioles jaugées de 25 mL	
Burette de 50 mL	
Burette de 25 mL	
Burette de 10 mL	

IV-2.b Calculer en fonction de C_0 la concentration molaire des différentes solutions.

N° de la solution	5	4	3	2	1
Volume de solution mère (mL)	5	10	20	25	50
Volume d'eau (mL)	45	40	30	25	0
Concentration en fonction de C_0 .	$C_0/10$	$C_0/5$	$2.C_0/5$	$C_0/2$	C_0

IV-3 Colorimétrie

Couleur absorbée et couleur perçue

Le tableau ci-dessous donne la correspondance entre la couleur absorbée par une solution et la couleur perçue par l'œil.

Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur absorbée	Couleur perçue
400 – 435	Violet	Jaune – vert
435 – 480	Bleu	Jaune
480 – 490	Bleu – vert	Orangé
490 – 500	Vert – bleu	rouge
500 – 560	Vert	pourpre
560 – 580	Jaune – vert	Violet
580 – 595	Jaune	Bleu
595 – 625	Orangé	Bleu – vert
625 – 750	rouge	Vert – bleu

IV-3.a Quelles sont les (ou la) couleur(s) absorbée(s) par une solution de cristal violet ?
Justifier votre réponse.

Le jaune (pic à 590 nm)

Le vert – vert-jaune (épaulement à 510 – 580 nm).....

Le spectrophotomètre permet de mesurer la transmittance "T" ainsi que l'absorbance "A" de la solution.

IV-3.b Donner une définition de la transmittance :

$$T = \frac{I_t \text{ intensité transmise}}{I_0 \text{ intensité incidente}}$$

IV-3.c Donner la définition de l'absorbance :

$$A = -\log T \quad \left[A = \log \frac{1}{T} \right]$$

(pour ces deux définitions, il est préférable de s'en tenir aux formules mathématiques en prenant soin de définir les termes utilisés pour la définition de la transmittance)

Il existe une relation de proportionnalité entre la concentration molaire en espèce colorante et l'absorbance de la solution à la longueur d'onde de travail. ($A = K \times C$).

IV-3.d Proposer une grandeur qui par calcul permettra de vérifier cette affirmation.

$$K_i = \frac{A_i}{C_i}$$

IV-3.e Utiliser le tableau ci-dessous pour y porter la grandeur calculée.

N° de la solution	5	4	3	2	1
Concentration en fonction de C_0 .					
Absorbance	0,04	0,10	0,19	0,25	0,48
K					

IV-3.f Donner la valeur moyenne de **K** :

$$K = \frac{1}{C_0} \times 0,49 \text{ L.mol}^{-1}$$

La relation entre l'absorbance et la concentration molaire obéit à la loi de Beer – Lambert.

IV-3.g Donner l'expression de la loi de Beer - Lambert :

$$A = e \times l \times C \dots\dots\dots$$

IV-3.h Expliciter chacun des termes de la loi de Beer - Lambert.

A : Absorbance de la solution

E : coefficient d'absorption

L : épaisseur de solution traversée

C : concentration molaire de soluté

IV-3.i Sachant que la masse molaire du cristal violet est de $408,5 \text{ g.mol}^{-1}$, calculer le coefficient d'absorption molaire (ϵ_λ) du cristal violet à la longueur d'onde de travail. L'épaisseur de la cuve spectrophotométrie est de 0,01 m.

$$\epsilon_\lambda = 33400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$3,34.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{m}^2$$

V. Coloration directe

Les colorations directes utilisent des substances issues des plantes, henné, camomille, brou de noix, indigotine, mais pas uniquement. Les romains et très certainement les grecs furent les premiers à teinter leurs cheveux, pour cela ils plongeaient un peigne de plomb dans le vinaigre et se coiffaient avec. Cette pratique fut très populaire au XIX^e siècle. L'usage des sels de plomb, autorisé dans les colorants capillaires, est aujourd'hui strictement interdit.

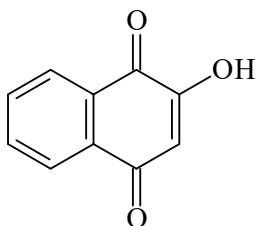
V-1 Un peu de culture générale :

Affirmation	Cocher la case réponse	
	vrai	faux
La camomille est une plante apparentée aux chrysanthèmes.	☒	☐
La camomille est la fleur du tilleul	☐	☒
La camomille teinte les cheveux en blonds	☐	☒
La camomille est mentionnée dans la pharmacopée	☒	☐
On prépare des collyres à base camomille	☒	☐
L'indigo est la teinture originale des Jean's	☒	☐
L'indigo et le pourpre ont la même structure	☒	☐
Henné est le nom d'un arbuste d'Asie et d'Afrique.	☒	☐
Le brou de noix est utilisé dans des solutions "bronzantes"	☒	☐
Le brou de noix est préparé avec les feuille du noyer	☒	☐

V-2 Et un peu de chimie

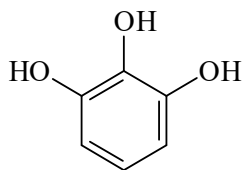
V-2.a Le principe colorant du Henné est la lawsone.

Sur cette molécule on trouve :



- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| un cycle aromatique | ☒ |
| un groupe caractéristique cétone | ☐ |
| un groupe caractéristique alcool | ☐ |
| un groupe caractéristique quinone | ☒ |
| un groupe caractéristique phénol | ☒ |

V-2.b Le principe colorant du brou de noix est le pyrogallol.



le nom de cette molécule est :

2,3-dihydroxyphénol ☐

1,2,3-trihydroxybenzène ☒

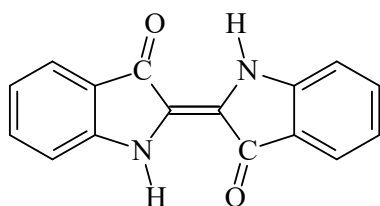
benzène-1,2,3-triol ☐

1,2,3-triphénol ☐

l'indigo est une molécule naturelle dont l'essor en teinture date de la fin du XIXe siècle lorsque la firme B.A.S.F. en a démarré la production à l'échelle industrielle.

Sa structure est donnée ci-dessous :

V-2.c Sur cette molécule on trouve :



un cycle aromatique ☒

un groupe caractéristique cétone ☒

un groupe caractéristique alcool ☐

un groupe caractéristique amine ☒

un groupe caractéristique amide ☐

V-2.d La formule brute de l'indigo est :

$C_{16}H_2O_2N_2$ ☐

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ ☒

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ ☐

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ ☐

VI. Les colorations semi permanentes

Lecture

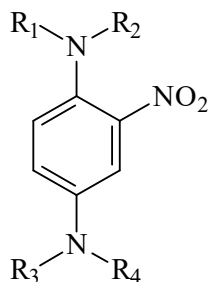
Les teintures semi permanentes sont habituellement commercialisées en un seul et unique flacon contenant tous les réactifs nécessaires à la teinture : la solution ammoniacale, les colorants ainsi que d'autres molécules tels des agents tensioactifs.

Des molécules de la famille du 1,4-diaminobenzène possèdent la faculté d'absorber une partie de la lumière visible, il s'ensuit qu'éclairées en lumière blanche elles apparaissent de la teinte de la couleur complémentaire. Il reste alors au chimiste le soin de synthétiser des dérivés de cette structure pour obtenir une gamme importante de colorations.

Les molécules utilisées en coloration semi permanente sont incorporées dans la structure du cheveu en faisant s'ouvrir la structure du cheveu sous l'action de molécules de NH_3 .

Ces petites molécules vont rester piégées lorsque le milieu redeviendra neutre.

Mais après quelques shampoings elles vont diffuser hors du cheveu et la coloration va s'atténuer et il sera nécessaire de la raviver régulièrement.



La molécule ci-contre permet à elle seule d'obtenir une grande variété de teintes dont voici quelques exemples :

-R ₁	-R ₂	-R ₃	-R ₄	teinte
-H	-H	-H	-H	Rouge /orangé
-CH ₃	-H	-H	-H	Magenta
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	Bleu / violet

Questionnaire

VI-1 Quel sont les noms des "substituants" suivants :

- NO₂ : **nitro**
- CH₃ : **méthyl**
- CH₂OH : **hydroxyméthyl**
- NH₂ : **amino**
- NH-CH₃ : **N-méthylamino**

Lecture

Les colorations permanentes

Les colorations permanentes sont habituellement constituées d'un tube de colorant et d'une bouteille d'agent de développement ou révélateur.

Le tube de colorant contient deux molécules incolores, la "base" et le "coupleur", ces molécules sont souvent des composés aromatiques : diamines, phénols, aminophénols, etc. Ces molécules sont en solution dans un milieu tamponné à pH basique (9,0 – 10,0).

Lors de la teinture on traite les cheveux avec le contenu du tube de colorant et lorsque les molécules sont incorporées dans la structure du cheveu, l'agent de développement est alors appliqué.

C'est habituellement une solution d'eau oxygénée.

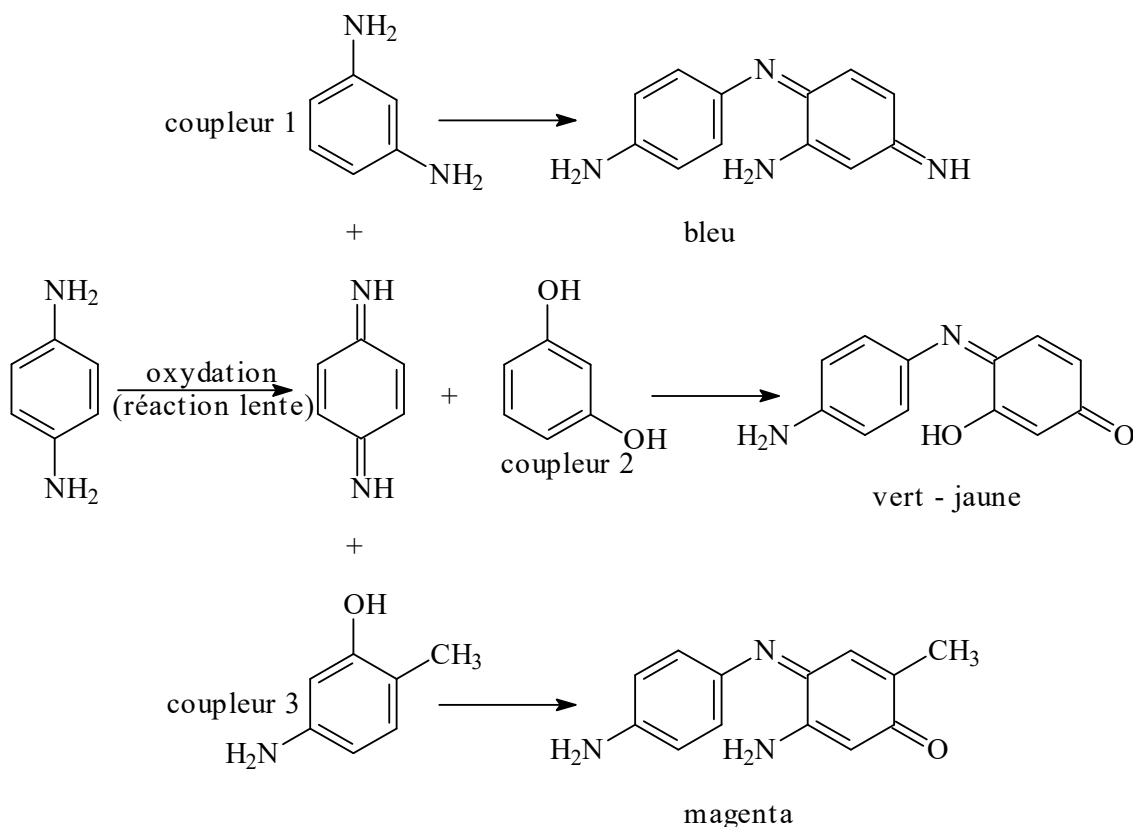
La base, qui possède au moins une fonction amine, est alors oxydée pour donner une imine, cette réaction est lente.

La réaction de l'imine avec le coupleur est rapide, l'imine va substituer un atome d'hydrogène sur le cycle aromatique du coupleur, il s'ensuivra une oxydation interne.

La molécule résultante présente alors un système de doubles liaisons conjuguées entre elles. Ce type de molécule a la propriété d'absorber la lumière visible.

La taille de la nouvelle molécule est telle qu'une fois revenue en milieu neutre elle ne peut plus s'échapper de la structure du cheveu même après de nombreux shampoings.

La figure ci-dessous montre un exemple de réactions simplifiées faisant intervenir le 1,4-diaminobenzène (base) avec trois coupleurs différents permettant ainsi d'obtenir les trois couleurs de base.



La fille (ou le fils) de mon coiffeur s'estime quelque peu chimiste depuis qu'elle (il) s'est inscrit(e) aux Olympiades de la Chimie.

Elle (il) se demande s'il est possible d'obtenir, à meilleur coût, les réactifs utilisés en coiffure et va pour cela réaliser quelques expériences.

Dans un premier temps, elle (il) va analyser les deux phases de la coloration.

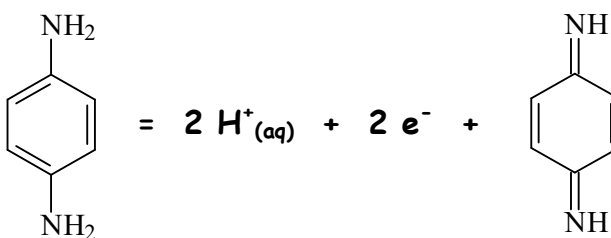
Puis elle (il) va déterminer la teneur en NH₃ des produits utilisés pour traiter les cheveux lors d'une teinture.

Et ensuite, elle (il) va déterminer la teneur en eau oxygénée du révélateur de coloration.

VII. Etude chimique d'une coloration permanente des cheveux

VII-1 Première phase : l'oxydation de la "base".

VII-1.a Ecrire la demi équation de réaction montrant la transformation du 1,4-diaminobenzène.



VII-1.b Quel(s) élément(s) permet(tent) d'affirmer qu'il s'agit bien d'une oxydation

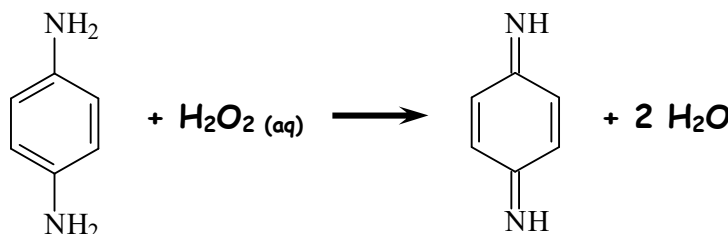
Le 1,4-diaminobenzène cède deux électrons.

Les couples d'oxydoréduction de l'eau oxygénée sont : $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$

VII-1.c Ecrire la demi équation de réaction faisant intervenir l'eau oxygénée.



VII-1.d Donner l'équation de réaction d'oxydation du 1,4-diaminobenzène par l'eau oxygénée.



VII-2 La réaction entre l'imine ("base oxydée") et le coupleur est- elle une réaction :

- | | |
|---|-------------------------------------|
| D'addition nucléophile | ☐ |
| De couplage oxydant | ☒ |
| De couplage réducteur | ☐ |
| De substitution électrophile aromatique | ☐ |

VII-3 Justifier votre réponse.

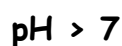
Le nombre d'atomes d'hydrogène de "imine - coupleur" est supérieur à celui du colorant.

VIII. Etude du comportement acido-basique de NH_3 en solution suivi de l'analyse d'une solution ammoniacale utilisée en teinture.

Pour ouvrir la structure du cheveu afin d'y incorporer des colorants ou des pigments il est nécessaire d'utiliser des solutions basiques.

A cet effet, des solutions ammoniacales sont utilisées en teinture des cheveux.

VIII-1 Qu'est ce qui caractérise une solution basique ?



VIII-2 Quelle est l'espèce chimique associée à la molécule d'eau qui est prédominante en milieu basique ?



VIII-3 Quelle relation lie cette espèce chimique à la molécule d'eau ?



VIII-4 Deux termes sont utilisés relativement à la molécule NH_3 .
Il s'agit d'ammoniac et d'ammoniaque. Qu'est ce qui différencie ces deux termes ?

Ammoniac : **C'est le gaz NH_3**

Ammoniaque : **qualifie une solution aqueuse de NH_3**

VIII-5 La molécule NH_3 réagit avec l'eau.

La structure électronique de la molécule NH_3 nous permet d'affirmer que celle-ci aura le comportement d'une base selon Brönsted.

VIII-5.a Rappel de la définition de Brönsted pour les acides et pour les bases.

Base : **Entité chimique pouvant capter(capturer) un proton.**

Acide : **Entité chimique pouvant céder (libérer) un proton.**

VIII-5.b Quel indice permet de conclure que NH_3 aura le comportement d'une base ?

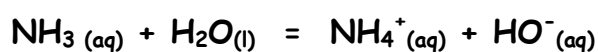
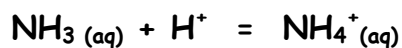
L'atome d'azote porte un doublet d'électrons non engagés dans une liaison

Il peut donc capter un proton.

VIII-5.c Quel rôle l'eau va-t-elle jouer dans cette réaction ?

L'eau est l'acide qui va fournir le proton.

VIII-5.d Ecrire l'équation de réaction de la molécule NH_3 avec l'eau, vous écrirez les deux demi équations.



VIII-5.e Sachant que l'on dispose de n_0 moles de NH_3 et que l'eau est le solvant de la réaction, donc en grand excès, compléter le tableau d'évolution (avancement) proposé ci-dessous :

		Equation de réaction			
		$\text{NH}_3 (\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$= \text{NH}_4^+ (\text{aq})$	$+ \text{HO}^- (\text{aq})$
Etat	Avancement mol.	Quantités de matière en moles			
Initial	$x = 0$	n_0	excès	0	0
Final	$x = x_f$	$n_f = n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

VIII-5.f Exprimer le quotient de réaction associé à cette réaction :

$$Q_r = \frac{[\text{HO}^-] \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

VIII-5.g Donner l'expression de la constante d'équilibre K pour la réaction de la molécule de NH_3 avec l'eau :

$$Q_{r \text{ eq. (T)}} = K_{(T)} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}$$

VIII-5.h Montrer que l'on peut l'exprimer cette constante d'équilibre K en fonction de la constante d'acidité $[K_A]$ de l'espèce "acide conjugué" de la molécule NH_3 .
Pour cela, écrire l'équation de réaction correspondante ainsi que l'expression de la constante d'équilibre K_A pour cette espèce acide.

$$K_{(T)} = \frac{[HO^-]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_{A \text{ } NH_4^+}}$$

VIII-5.i A quelle température sont définis les K_A ?

0°C ☐

20°C ☐

25°C ☒

298 K ☒

273 K ☐

VIII-5.j Rappeler l'expression du taux d'avancement de réaction $[\tau]$.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

VIII-5.k Exprimer la constante d'équilibre pour la réaction de la molécule de NH_3 avec l'eau en fonction de τ .

$$[HO^-] = x_f \times V_T ; [NH_4^+] = x_f \times V_T ;$$

$$[NH_3] = (n_0 - x_f) \times V_T ;$$

On remplace dans K_T

$$\text{que l'on multiplie par : } \frac{x_{\max}^2}{x_{\max}^2}$$

$$\text{Comme } x_{\max} = n_0 = C \times V_T$$

$$\text{On obtient : } K = \frac{C \times \tau^2}{(1 - \tau)}$$

VIII-5.l Sachant que le $K_A = 5,6 \cdot 10^{-10}$, en déduire la valeur de τ .

$$K = \frac{C \times \tau^2}{(1 - \tau)} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ donc } C \cdot \tau^2 + 5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \tau - 5,6 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$\tau = \frac{-5,6 \cdot 10^{-10} + \sqrt{(5,6 \cdot 10^{-10})^2 + 4 \times C \times 5,6 \cdot 10^{-10}}}{2 \times C}$$

VIII-5.m La transformation est-elle totale ? Justifier votre réponse.

$\tau \ll 1$ (si $C \ll 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\tau \ll 2 \cdot 10^{-5}$) la transformation n'est pas totale.

Dans le but d'éviter une trop forte agressivité de ces solutions on en limite le pH à ~ 9.

VIII-5.n Pour quelle raison limite-t-on le pH de ces solutions ?

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Pour éviter de solubiliser les cheveux | ☐ |
| Une solution trop basique détruit les cellules | ☒ |
| Si le pH est trop élevé les cheveux noircissent | ☐ |
| En milieu trop basique les triglycérides sont saponifiés | ☒ |
| A cause de l'odeur de NH_3 | ☐ |

IX. Titrage d'un produit commercial:

La teneur maximale autorisée en espèces ammoniacales dans les produits utilisés pour la coiffure est de 11 % de " NH_3 " en masse, toutes espèces acido-basiques confondues.

IX-1 Calculer la concentration molaire maximale en NH_3 " C_{NH_3} " d'un tel produit.

$$\text{Nombre de moles de } \text{NH}_3 \text{ dans un litre : } \frac{954 \times 11}{100} \times \frac{1}{17} = 6,17 \text{ mol.}$$

$$\text{Donc } C_{\text{NH}_3} = 6,17 \text{ mol.L}^{-1}$$

Données :

Masse volumique d'une solution de NH_3 à 11 % en masse = $0,954 \text{ kg.dm}^{-3}$.

Masse molaire de NH_3 = $17,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$\text{pK}_{\text{A}(\text{NH}_4^+)} = 9,2$$

Pour déterminer la concentration molaire en ammoniac d'une solution du commerce, on effectue un titrage mettant en jeu une réaction acide base.

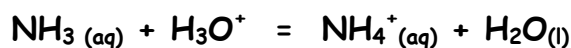
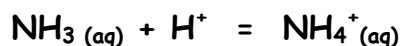
La solution titrante est une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

IX-2 Quelle est l'espèce chimique, apportée par la solution d'acide chlorhydrique, qui va intervenir lors du titrage ? Justifier votre réponse.

L'ion H_3O^+ .

Car HCl est totalement dissocié en solution aqueuse.

IX-3 Ecrire l'équation de réaction du titrage.



IX-4 Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction

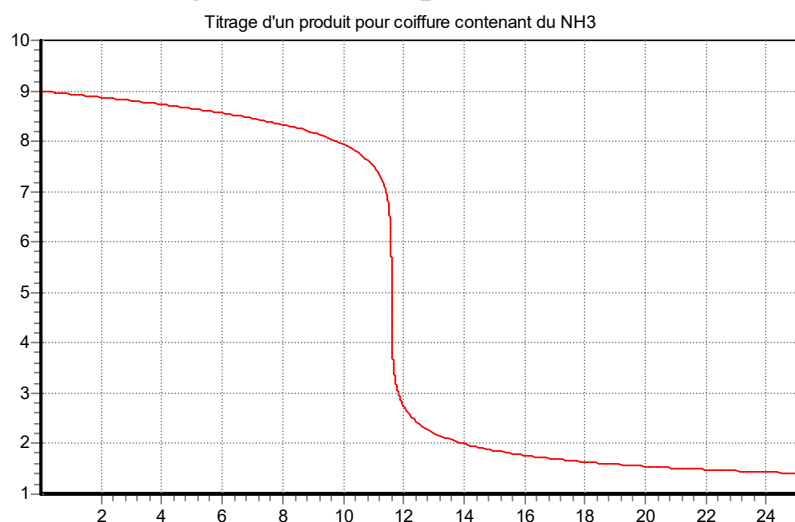
$$K_{(\tau)} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_{\text{A NH}_4^+}} = 10^{9,2}$$

IX-5 Rappeler les caractéristiques d'une réaction utilisable pour un titrage.
Est-il convenable d'utiliser cette réaction pour un titrage ?

Totale, rapide, univoque.

Elle est totale car $K > 10^4$. (critère pour une réaction acideobasique)

X. Titrage colorimétrique :



On donne ci-contre la courbe de titrage pH-métrique, par l'acide chlorhydrique, d'une solution diluée du produit étudié.

Les conditions de réaction sont identiques à celles du titrage réalisé.

On donne les zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Hélianthine	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
B.B.T.	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	8,0 – 9,9

Questionnaire

X-1 Rappeler la définition de l'équivalence.

Etat pour lequel il y a changement de réactif limitant.

ou

Les réactifs sont apportés dans les conditions stoechiométriques.

X-2 Quel est le réactif limitant avant l'équivalence ? La solution est elle acide ou basique ?

Avant l'équivalence, c'est H_3O^+ car NH_3 est en excès, la solution est basique.

X-3 Quel est le réactif limitant après l'équivalence ? la solution est elle acide ou basique ?

Après l'équivalence, c'est NH_3 , H_3O^+ est en excès, la solution est acide.

X-4 Quelle caractéristique de la courbe de titrage indique que l'on a atteint l'équivalence ? Justifier votre réponse.

Le pH subit une variation importante pour une très faible addition de titrant.

C'est un "saut de pH"

X-5 Quel indicateur coloré allez-vous utiliser ?

Le rouge de méthyle.

X-6 Justifier votre réponse.

La zone de virage correspond au pH à l'équivalence.

Pour réaliser le titrage, on dilue précisément vingt fois la solution ammoniacale (S_1) à analyser, on obtient une solution (S_2). Le volume de prise d'essai (v_{pe}) est égal à 10 mL .

Il faut ajouter un volume $v_{\text{équivalent}}$ égal à 11,6 mL de solution d'acide chlorhydrique pour obtenir le virage de l'indicateur coloré.

Questionnaire

X-7 Compléter le tableau d'évolution ci-dessous.

En déduire la relation à l'équivalence donnant la concentration de la solution diluée de NH_3 en fonction de C_{HCl} , $V_{\text{équivalent}}$, et V_{pe} .

			Equation de réaction			
			$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
Etat	Volume de titrant en mL	Avancement (mol)	Quantité de matière en moles			
Initial	0	0	0	$n(\text{NH}_3)$	0	excès
Avant l'équivalence	$V_1 < V(\text{éq})$	X_1	$(C_{\text{HCl}}V_1 - x_1) = 0$	$(n(\text{NH}_3) - x_1) > 0$	x_1	excès
Equivalence	$V(\text{éq})$	$X(\text{éq})$	$(C_{\text{HCl}}V_{\text{éq}} - x_{\text{éq}}) = 0$	$(n(\text{NH}_3) - x_{\text{éq}}) = 0$	$x_{\text{éq}}$	excès

Note : Ce tableau rend compte du système "becher" où se déroule le titrage.

X-8 En déduire la relation à l'équivalence et calculer la concentration molaire en NH_3 de la solution diluée ainsi que la concentration molaire du produit commercial.

A l'équivalence, $x_{\text{éq}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{éq}} = n(\text{NH}_3) = V_{\text{PE}} \cdot [\text{NH}_3]_{(2)}$

$$[\text{NH}_3]_{(2)} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{éq}}}{V_{\text{PE}}} = \quad \text{Pour } S_2, [\text{NH}_3] = 0,116 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_{(1)} = 20 \cdot [\text{NH}_3]_{(2)} = \quad \text{Pour } S_1, [\text{NH}_3] = 2,32 \text{ mol.L}^{-1}$$

X-9 Ce résultat est-il en accord avec le résultat attendu ?

Non, car on attends $6,17 \text{ mol.L}^{-1}$

Le pH initial de la solution diluée est égal à 9,0.

X-10 Rappeler l'expression de la constante d'acidité de l'ion ammonium (NH_4^+)

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

X-11 En déduire la concentration molaire en ion NH_4^+ dans la solution S_2 : $[\text{NH}_4^+]_{(2)}$.

$$10^{-9,2} = \frac{0,116 \times 1,0 \cdot 10^{-9}}{[\text{NH}_4^+]_{(2)}}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{(2)} = 0,184 \text{ mol.L}^{-1}$$

X-12 Sachant que C_{NH_3} est égal à $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ le produit utilisé par le coiffeur est-il en conformité avec la législation ?

oui

X-13 Justifier votre réponse.

$$(0,116 + 0,184) \times 20 \approx 6 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$6 \text{ mol.L}^{-1} < 6,17 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le produit est donc conforme à la législation.

X-14 Comment nomme-t-on ces solutions composées de mélange d'acide faible et de sa base faible conjuguée en quantités quasi-équimolaire ?

Des solutions équivalentes ☐

Des solutions tampons ☒

Des solutions neutres ☐

Des solutions ampholytes ☐

X-15 Quelles caractéristiques ces solutions présentent-elles ?

- le pH de la solution reste inchangé après l'ajout d'un peu d'acide fort ☐

- le pH de la solution varie peu lors de l'ajout d'une faible quantité d'acide fort ☒

- le pH de la solution reste inchangé après l'ajout d'un peu de base forte ☐

- le pH de la solution varie peu lors de l'ajout d'une faible quantité de base forte ☒

- le pH de la solution reste inchangé après dilution de la solution ☒

- le pH de la solution varie peu après dilution de la solution ☐

- aucune de ces caractéristiques ☐

X-16 De telles solutions sont couramment utilisées au laboratoire. Citer un exemple d'utilisation.

Etalonnage d'un pH-mètre, titrage de la dureté de l'eau

XI. Etude du révélateur de coloration.

Le révélateur ou développeur de coloration est en fait une solution de peroxyde d'hydrogène.

XI-1 Quel est le nom usuel de la solution de peroxyde d'hydrogène ?

Eau oxygénée

En dehors de son utilisation pour les colorations permanentes, un coiffeur utilise quotidiennement l'eau oxygénée pour d'autres opérations.

XI-2 Citer au moins deux utilisations du peroxyde d'hydrogène en coiffure.

Décoloration.

Fixateur de permanente.

Le révélateur utilisé par le coiffeur indique une teneur en peroxyde d'hydrogène au moins égale à 6 % en masse.

XI-3 Calculer la concentration molaire en peroxyde d'hydrogène de la solution.

$$\text{Nombre de moles dans 1 litre : } \frac{1020 \times 6}{100} \times \frac{1}{34} = 1,8 \text{ mol.}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,8 \text{ mol.}^{-1}$$

Données : Masse volumique 1,02 g/mL ;
Masses atomiques molaires en g/mol : H = 1 ; O = 16.

En consultant un document commercial pour acheter une solution de peroxyde d'hydrogène on trouve les indications suivantes :

Solution de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes : Teneur 30 % en masse ; Densité 1,11.

Intrigué par l'appellation "solution de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes", le coiffeur et son enfant font une recherche bibliographique.

XI-4 Donner la définition explicitant cette appellation.

1 litre de solution de H_2O_2 à un volume va libérer 1 litre de O_2 (gaz) dans les conditions normales de température et de pression.

Dans le livre de chimie de sa fille (son fils), mon coiffeur lit que le peroxyde d'hydrogène en solution présente deux couples d'oxydoréduction:

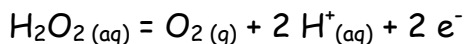
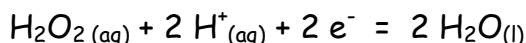
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$ ***est le couple dont le pouvoir oxydant est le plus élevé.***

$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ ***est le couple dont le pouvoir réducteur est le plus élevé.***

et que en présence d'un catalyseur on peut observer un dégagement gazeux de dioxygène.

XI-5 Quelle est la réaction qui peut intervenir dans une solution de peroxyde d'hydrogène et qui justifie la définition du titre en volume ?

Ecrire les demi équations de réaction et en déduire l'équation de réaction demandée.



XI-6 Quel nom donne-t-on à cet type de réaction ?

Une dismutation.

XI-7 Les solutions de peroxyde d'hydrogène se décomposent très lentement, comment peut-on expliquer cet état de fait ?

Il y a empêchement cinétique.

Notre coiffeur se décide à acheter 1 litre de solution de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes et réalise des dilutions pour pouvoir l'utiliser dans son commerce.

Combien pourra-t-il préparer de litre de solution à 6 % en masse à partir d'un litre d'eau oxygénée à 110 volumes ?

Avant de cocher votre réponse, pensez à faire un petit calcul pour vérifier vos certitudes.

XI-8 Mon coiffeur pourra en préparer :

4,50 L	☐
--------	--------------------------

$$\frac{1110 \times 30}{100} \times \frac{1}{34} = 9,79 \text{ mol.}$$

5,00 L	☐
--------	--------------------------

$$\frac{9,79}{1,8} = 5,44 \text{ L}$$

5,27 L	☐
--------	--------------------------

5,44 L	☒
--------	-------------------------------------

7,75 L	☐
--------	--------------------------

XII. Et mes ongles alors !

Petite tranche de cosmétologie quotidienne.

Sortant de chez son coiffeur préféré, Mamiline, très contente de sa nouvelle teinte de cheveux sursauta d'épouvante en constatant que la couleur de ses ongles ne s'accordait plus du tout avec celle de ses cheveux.

Sans hésiter elle retourna dans ses laboratoires avec la ferme intention de corriger ce détail en lavant l'affront à grand coup d'acétone puis en se composant un vernis à ongle de teinte appropriée.

Mais qu'y a t'il dans un vernis à ongle ?

Composition d'un vernis à ongles

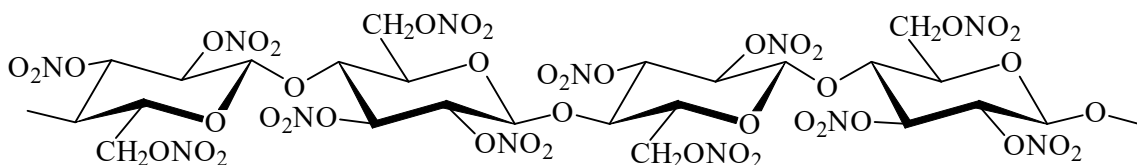
Un vernis à ongle, tout comme une peinture est un mélange de trois constituants essentiels : l'agent filmogène, le solvant et les pigments et colorants, auxquels on ajoute un certains nombres d'additifs propres à l'usage qui sera fait du mélange.

► L'agent filmogène

Il constitue la pellicule brillante fixée à la surface de l'ongle après évaporation du solvant. Il joue le rôle de liant pour les autres éléments de la formulation.

Le plus utilisé est la nitrocellulose.

Celle ci donne un film dur présentant une bonne résistance à l'abrasion et un temps de séchage relativement rapide.



Nitrocellulose

Un autre agent filmogène utilisé est l'acétate de cellulose (ester de cellulose).

A l'agent filmogène, on associe une **résine** qui va en améliorer la fixation du film à la surface de l'ongle et aussi en améliorer l'éclat.

- *Résines naturelles* : la cellophane, la gomme d'Amar
- *Résines synthétiques* : acétate de polyvinyle, ester de polyacrylique.

Les ongles ayant une certaine souplesse, le film qui les recouvre devra être suffisamment souple pour ne pas se fissurer ni se casser.

On ajoute donc au mélange des **plastifiants** qui améliorent la flexibilité du film et renforcent en outre sa brillance.

On distingue 2 sortes de plastifiants :

- *Des plastifiants non miscibles aux esters de cellulose appelés **adoucisseurs*** comme le stéarate de butyle ou l'huile de ricin.
- *Des plastifiants miscibles aux esters de cellulose comme* : le camphre, les esters de l'acide phtalique, de l'acide phosphorique et de l'acide adipique.

► Solvants et diluants

Ils doivent solubiliser tous les constituants, à l'exception des pigments assurer par leur évaporation un séchage rapide et permettre d'ajuster la viscosité du vernis. On utilise un

mélange de solvants : acétate d'éthyle, acétate de butyle, alcool isopropylique(propan-2-ol), toluène.

Agent gélifiant (thixotropant)

Les agents thixotropants ont pour but d'éviter le dépôt par sédimentation des pigments insolubles colorés et nacrés. Les agents gélifiants augmentent la viscosité du milieu, mais permettent par simple agitation de rompre cette viscosité afin que l'application du vernis soit facile.

Les agents gélifiants les plus utilisés sont des dérivés d'argiles (bentones, cétones aromatiques).

► Pigments

A l'inverse des colorants, les pigments sont insolubles dans le milieu, ils sont très finement divisés et sont en suspension dans le milieu. ils communiquent ainsi au milieu sa couleur et son opacité. Le pigment n'est pas seulement une molécule absorbante mais aussi une particule.

Le caractère particulaire d'un pigment lui permet de masquer le support par diffusion de la lumière, cette diffusion étant liée à la différence d'indice de réfraction entre le milieu et la particule .

Il existe des pigments minéraux à base de titane TiO_2 (blanc) ; Carbone C (noir) ;Oxydes de fer allant du jaune au noir en passant par le rouge. Sulfure de cadmium CdS (jaune , orangé)

Ils servent à colorer les vernis. Aux pigments on ajoute de l'oxyde de titane pour augmenter l'opacité du vernis. Dans les vernis nacrés l'effet de nacre est obtenu à l'aide de substances ayant des indices de réfraction élevés, par exemple l'oxychlorure de bismuth.

► Colorants

Ce sont des composés, naturels et artificiels, solubles dans le milieu.

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). En lumière blanche la couleur sous laquelle apparaît un colorant correspond à l'ensemble des radiations non absorbées par le colorant.

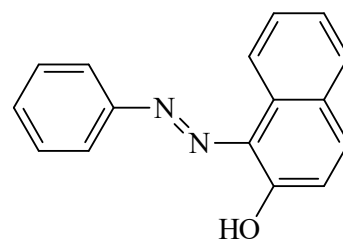
Un colorant jaune absorbe essentiellement dans le violet.

Un colorant rouge absorbe essentiellement dans le vert.

Voir IV-3 dans ce document.

L'absorption est liée à la présence dans la molécule du colorant d'hétéroatomes (O , N..) et de conjugaisons de liaisons multiples.

Les colorants azoïques sont les plus répandus . Ils sont formés d'un ou plusieurs groupes azo " -N=N- " associé à un ou plusieurs noyaux benzéniques.



Colorant orangé

Composition d'un vernis

Après avoir lu les informations précédentes Mamiline a décidé de composer un vernis avec les constituants inscrits dans le tableau. Indiquer pour chaque composant présent dans ce vernis s'il s'agit d'un solvant, d'un agent filmogène, d'un pigment, d'un plastifiant, d'un agent gélifiant, d'une résine, d'un colorant.

<i>Composant</i>	<i>Rôle</i>
Acétate d'éthyle	Solvant
Nitrocellulose	Agent filmogène
Acétate de polyvinyle	Résine
Alcool isopropylique	Solvant
Benzophénone	Gélifiant
Polyéthylène téréphthalate	Plastifiant
Sulfure de cadmium	pigment
Oxyde de titane	Pigment

XII-1 Mamiline a-t-elle oublié un constituant ? Si oui lequel ?

oui	#
-----	---

non	
-----	--

Un colorant

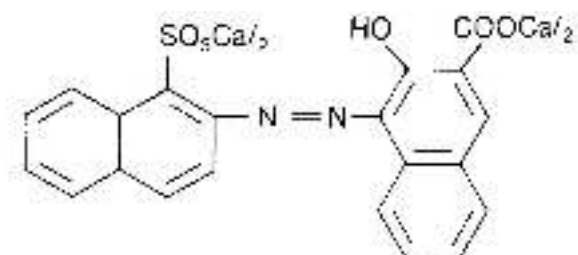
XII-2 De quelle couleur sera ce vernis ?

Jaune orangé

Finalement Mamiline souhaite un vernis rouge. Elle se procure le pigment ci-contre :

XII-3 S'agit-il d'un pigment organique ou minéral ?

Pigment organique (laque)



CI : 15880:1 - Pigment Red 63:1
CAS : 6417-83-0
FDA : D & C Red n° 34

XII-4 En trois mots, justifier votre affirmation.

Grosses molécules organiques

XII-5 Parmi les groupes caractéristiques suivants, quels sont ceux présents dans cette molécule ?
Cocher les cases appropriées.

Fonction alcool	
Fonction cétone	
Triple liaison	
Groupe diazoïque	#
Fonction aldéhyde	
Fonction carboxylate	#
Fonction éther oxyde	
Noyau aromatique	#
Fonction amine	
Fonction nitrile	
Fonction acide carboxylique	

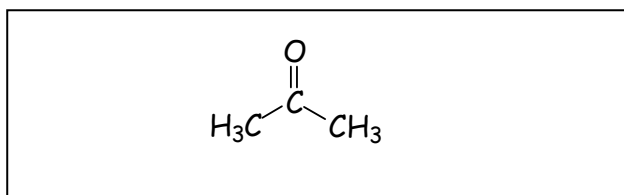
Pour enlever ce vernis, il faut disposer d'un solvant.

Pendant de longues années, Mamiline a utilisé de l'acétone du laboratoire pour enlever son vernis à ongles.

XII-6 Donner le nom de l'acétone en nomenclature systématique.

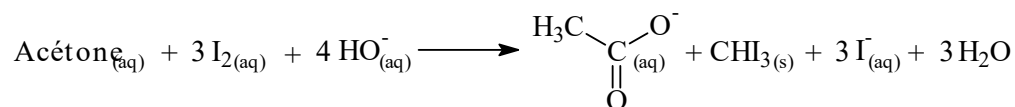
Propanone

XII-7 Représenter une molécule d'acétone en formule semi développée.



Les dissolvants ne contiennent pas uniquement de l'acétone.

Pour doser l'acétone contenue dans le solvant, on lui ajoute un excès de diiode avec lequel l'acétone réagit en milieu basique.



On réalise ensuite le titrage du diiode qui n'a pas réagi.

XII-8 Comment nomme-t-on ce type de titrage ?

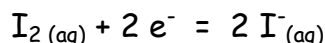
Titrage par comparaison ☐

Titrage indirect ☒

Titrage par la bande ☐

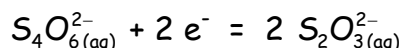
Titrage à l'iodoforme ☐

XII-9 Ecrire la demi équation d'oxydoréduction pour le couple I_2/I^- .

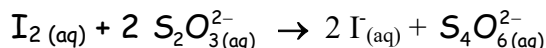


Le diiode en excès est titré par une solution de thiosulfate de sodium.

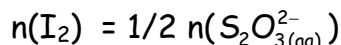
XII-10 Ecrire la demi équation d'oxydoréduction pour le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



XII-11 Ecrire l'équation correspondant à la réaction de l'ion thiosulfate sur le diiode.



XII-12 Donner la relation à l'équivalence pour ce titrage.



XII-13 Réalisation du titrage.

***On prélève 1,0 mL de dissolvant. Sa masse volumique est de 0,87 g/mL.
Sur l'étiquette on peut lire : acétone : inférieur à 10 % en masse.***

On fait réagir le dissolvant avec 50 mL d'une solution de diiode à 0,10 mol.L⁻¹ en présence d'une quantité suffisante de soude. Après réaction, on neutralise le mélange pour amener le pH à 4,0 – 5,0.

Puis on réalise le titrage du diiode en excès avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,20 mol.L⁻¹. l'équivalence est obtenue pour un volume de 23,0 mL de solution d'ion thiosulfate.

XII-13.a Calculer la quantité de matière de diiode contenue dans les 50 mL de solution à 0,10 mol.L⁻¹.

$$n_0 = 50.10^{-3} \times 0,10 = 5,0.10^{-3} \text{ mol.}$$

XII-13.b Calculer la quantité de matière de diiode titrée par les 23,0 mL de solution d'ion thiosulfate.

$$n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{0,2 \times 23.10^{-3}}{2} = 2,3.10^{-3} \text{ mol}$$

XII-13.c En déduire le nombre de moles d'acétone contenu dans la prise d'essai de 1 mL

$$n(\text{acétone}) = \frac{n(\text{I}_2)_{\text{disparu}}}{3} = \frac{5,0.10^{-3} - 2,3.10^{-3}}{3} = 0,90.10^{-3} \text{ mol}$$

XII-13.d Calculer la masse correspondante d'acétone.

$$0,90.10^{-3} \times 58 = 0,052 \text{ g}$$

XII-13.e Quel est le pourcentage en masse d'acétone dans le dissolvant

$$\frac{0,052}{0,87} \times 100 = 6 \%$$

XII-13.f Pour quelle raison doit-on repasser en milieu légèrement acide avant de titrer le diiode en excès ?

En milieu basique, I_2 se dismute en ions $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$. Tous deux sont incolores

XII-13.g Pour quelle raison ne peut-on doser le diiode en milieu trop acide ?

En milieu acide, l'ion thiosulfate se dismute en $\text{S}_{(\text{s})}$ et $\text{SO}_{2(\text{aq})}$.

XII-14 Mamiline s'étonne de ne plus trouver de dissolvant ne contenant que de l'acétone. Pouvez-vous lui proposer une explication ?

Non, car l'acétone n'est pas plus nocive qu'un autre solvant.