



**LE RÉSEAU DE CRÉATION  
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été mis en ligne par le Réseau Canopé  
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

**Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.**

# BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR MÉTIERS DE LA CHIMIE

## E4 PHYSIQUE-CHIMIE

### SOUS-ÉPREUVE U41 ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE

**SESSION 2018**

**Durée : 4 heures  
Coefficient : 4**

**Calculatrice autorisée :**

**Les calculatrices sont autorisées conformément à la réglementation en vigueur.**

**Tout autre matériel est interdit.**

**Aucun document autorisé.**

**Le sujet comporte :**

- **Un énoncé (13 pages, les questions sont numérotées de 1 à 38)**
- **Un dossier annexes (8 pages numérotées 1 à 8)**

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR MÉTIERS DE LA CHIMIE	Code sujet :	Session 2018
U41 ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE	18-MH41EPS-P	Page de garde

**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR  
MÉTIERS DE LA CHIMIE**

**E4 PHYSIQUE-CHIMIE**

**SOUS-ÉPREUVE U41  
ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET  
D'ANALYSE**

**SESSION 2018**

**Dossier annexes (8 pages)**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR MÉTIERS DE LA CHIMIE	Code sujet :	Session 2018
U41 ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE	18-MH41EPS-P	Annexes

## Dans les crèmes solaires ...

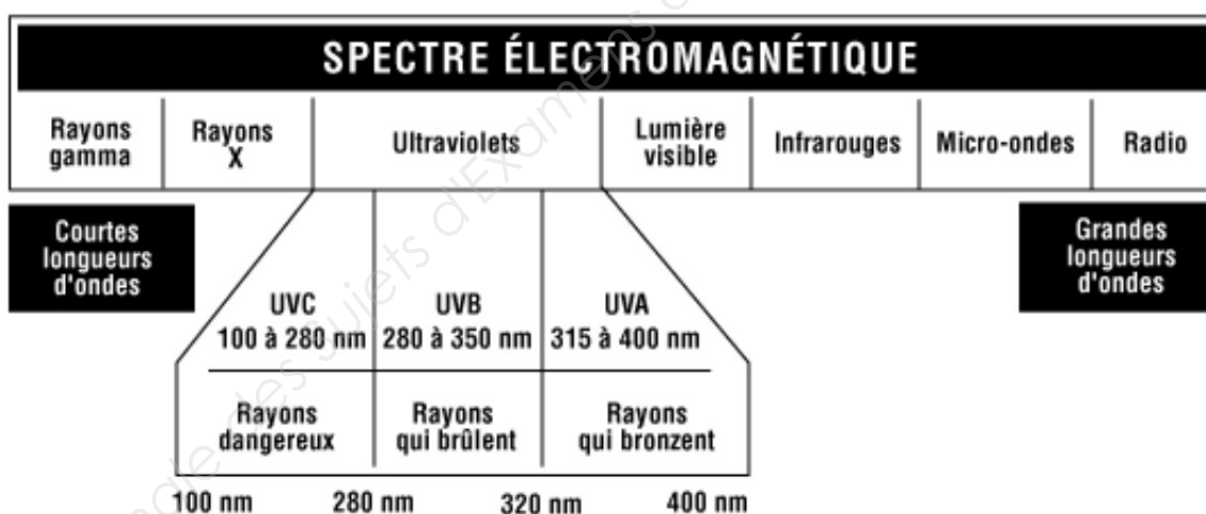
De façon à limiter les dégâts causés par l'exposition prolongée au soleil (érythèmes, brûlures, cancers), il est d'usage d'utiliser des crèmes solaires. Celles-ci sont des produits formulés qui résultent du mélange de nombreux constituants, entre dix et vingt le plus souvent. Les crèmes solaires sont des émulsions, c'est-à-dire un mélange, homogène à l'œil, mais constitué de plusieurs phases.

On peut considérer qu'il y a plusieurs classes de constituants dans les crèmes solaires : les filtres qui peuvent être de nature organique ou inorganique, une huile qui constitue une phase organique, des tensio-actifs, des conservateurs, des agents stabilisants, des épaississants, des émoullissants, des humectants, des parfums, etc.

Après une introduction au rayonnement solaire, le sujet comporte quatre parties :

- la première partie revient sur la première lotion solaire commercialisée ;
- la deuxième partie se concentre sur quelques filtres solaires organiques ;
- la troisième partie s'intéresse aux filtres solaires inorganiques ;
- la quatrième partie étudie un autre constituant important d'une crème solaire, l'antioxydant.

La nocivité des rayons solaires est due aux UV, radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre 100 et 400 nm. Les rayonnements UV arrivant à la surface de la Terre sont classés en trois domaines décrits ci-dessous :



Adapté de [https://www.cchst.ca/oshanswers/phys\\_agents/ultravioletradiation.html](https://www.cchst.ca/oshanswers/phys_agents/ultravioletradiation.html)

L'Homme n'est soumis principalement qu'aux radiations de longueurs d'onde supérieures à 280 nm, les UV-C, de longueurs d'onde plus courtes, étant absorbés par certains constituants atmosphériques comme l'ozone.

Les UV-B représentent 5 % du rayonnement UV solaire : leur pouvoir de pénétration est faible. Ils endommagent néanmoins l'ADN des cellules et sont responsables de cancers, ou de coups de soleils. Les UV-A représentent 95 % du rayonnement UV : ils sont plus pénétrants et sont responsables de cancers ou du vieillissement accéléré de la peau.

1. Identifier, parmi les UV-A et les UV-B, ceux qui sont les plus énergétiques. Confronter au caractère pénétrant de ces rayonnements et justifier les brûlures causées par les UVB.

## Partie I. La première lotion solaire

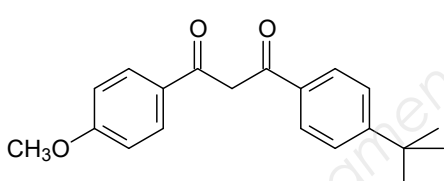
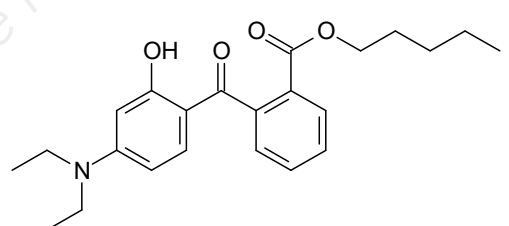
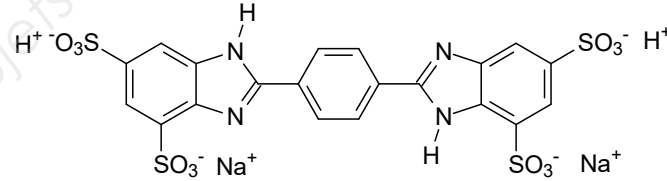
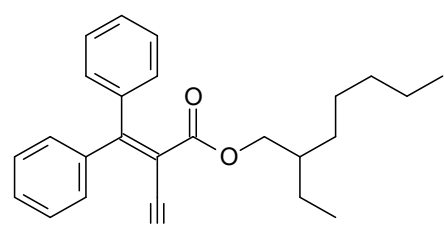
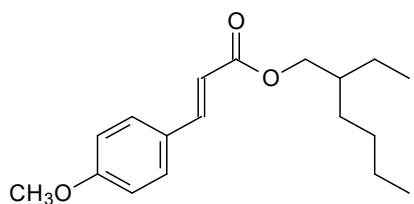
L'usage de telles crèmes est connu depuis très longtemps mais la première lotion a été commercialisée par Eugène Schueller (1881-1957), chimiste alsacien, fondateur de la société L'Oréal, qui utilisa comme filtre du salicylate de benzyle.

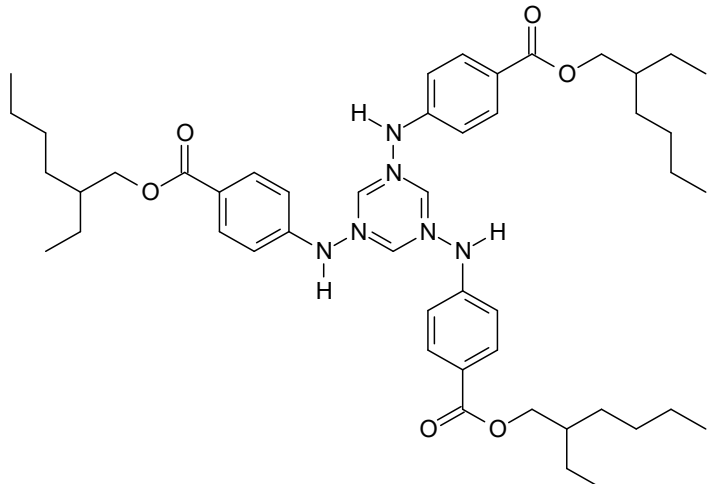
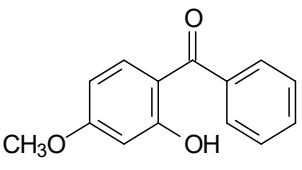
2. Préciser si des précautions particulières sont à prendre lors de la manipulation du salicylate de benzyle.
3. Donner la signification de l'indication écrite dans la fiche de sécurité «  $T_{éb} = 168 - 170\text{ °C}$  à 7 hPa ». Commenter.
4. Indiquer si le salicylate de benzyle est plus soluble dans l'octan-1-ol ou dans l'eau.
5. Justifier la nécessité d'utiliser une huile, constituant une phase organique, dans la formulation de la première lotion utilisée comme écran solaire.

## Partie II. Les filtres solaires organiques

### Étude de quelques filtres

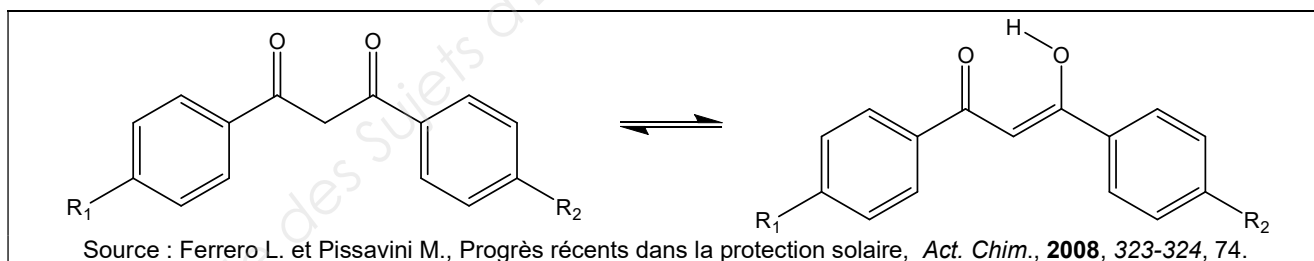
Voici ci-dessous quelques exemples de filtres organiques. Certains sont plus spécifiques des UV-A ou des UV-B.

Filtres UV-A	 <p>Avobenzone</p>	 <p>DHHB</p>
	 <p>Disodium phényldibenzimidazole tétrasulfonate (DPBT), <math>\lambda_{max} = 335\text{ nm}</math>.</p> <p>Source : Ferrero L. et Pissavini M., Progrès récents dans la protection solaire, <i>Act. Chim.</i>, <b>2008</b>, 323-324, 75.</p>	
Filtres UV-B	 <p>Octocrylène</p>	 <p>EHMC</p>

Filtres UV-B (suite)	 <p style="text-align: center;">Ethylhexyltriazone (EHT)</p>
Filtre UV-A et UV-B	 <p style="text-align: center;">Oxybenzone</p>

- Indiquer le point commun entre les structures des molécules du tableau précédent. Proposer une justification au fait d'avoir choisi cette famille de molécules pour les filtres organiques.
- Identifier et nommer les différents groupes caractéristiques de la molécule de DHHB.
- A température ambiante, le DPBT est beaucoup plus soluble dans l'eau que le DHHB. Expliquer.

Les filtres de type  $\beta$ -dicétone comme l'avobenzone existent sous deux formes, en équilibre, modélisé par l'équation ci-dessous. La forme *cétone* présente un maximum d'absorption en UV dont la valeur  $\lambda_{max}$  est égale à 260 nm et la forme *énol* a pour valeur 357 nm.



- Expliquer les différences d'absorption entre la forme *énol* et la forme *cétone* et indiquer quelle est la forme active dans ce filtre.

### Efficacité d'un filtre UV

L'efficacité d'un filtre UV s'évalue non seulement par la valeur de la longueur d'onde au maximum d'absorption,  $\lambda_{max}$ , mais aussi par l'intensité de cette absorption. On définit la valeur de l'absorption spécifique  $K$  en  $L \cdot g^{-1}$  comme le rapport entre la valeur de l'absorbance du filtre dissous et la concentration  $C$  en  $g \cdot L^{-1}$  dans un solvant donné, la longueur d'onde étant fixée à  $\lambda_{max}$ , et la cuve de spectrophotométrie ayant 1,0 cm d'épaisseur. Son expression est la suivante :

$$K = \frac{A_{\lambda_{max}}}{C}$$

Les valeurs de  $K$  pour différents filtres sont fournies dans le tableau ci-dessous.

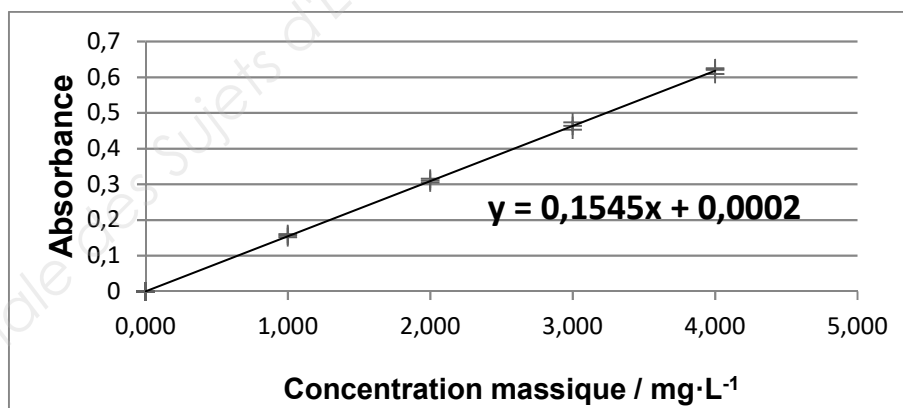
Substance	Abréviation, nom usuel	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Solvant	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$K / \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$
2-Cyano-3,3-diphényl-acrylate, 2-éthylhexyl ester	OC Octocrylène	361	Huile	303	34
Ethylhexyl methoxycinnamate	EHMC Octinoxate (E.-U.)	290	Huile	311	84
Isoamyl <i>p</i> -methoxycinnamate	IMC Amiloxate (E.-U.)	248	Huile	310	99
4-Méthylbenzylidène camphor	4-MBC Enzacamene (E.-U.)	254	Huile	300	94
2-Ethylhexyl salicylate	EHS Octisalate (E.-U.)	250	Huile	307	17

Adapté de : Ferrero L. et Pissavini M., Progrès récents dans la protection solaire, *Act. Chim.*, **2008**, 323-324, 77.

Afin de déterminer la valeur de  $K$  d'un filtre UV-B nommé éthylhexyltriazone (EHT), une gamme d'étalonnage a été réalisée à la longueur d'absorption maximale de ce filtre (315 nm). De plus, pour permettre une étude de linéarité, la gamme a été effectuée pour  $p = 4$  solutions étalon ( $C_i$ ) avec  $n = 3$  répliques sur chaque mesure d'absorbance ( $A_j$ ).

Concentrations massiques $C_i / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Absorbances $A_j$ à 315 nm		
	Essai 1	Essai 2	Essai 3
1,00	0,156	0,151	0,160
2,00	0,310	0,305	0,315
3,00	0,463	0,453	0,473
4,00	0,620	0,609	0,625

Mesures des absorbances à  $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$  pour différentes concentrations en EHT, dans l'huile



Régression linéaire effectuée sur les mesures à 315 nm

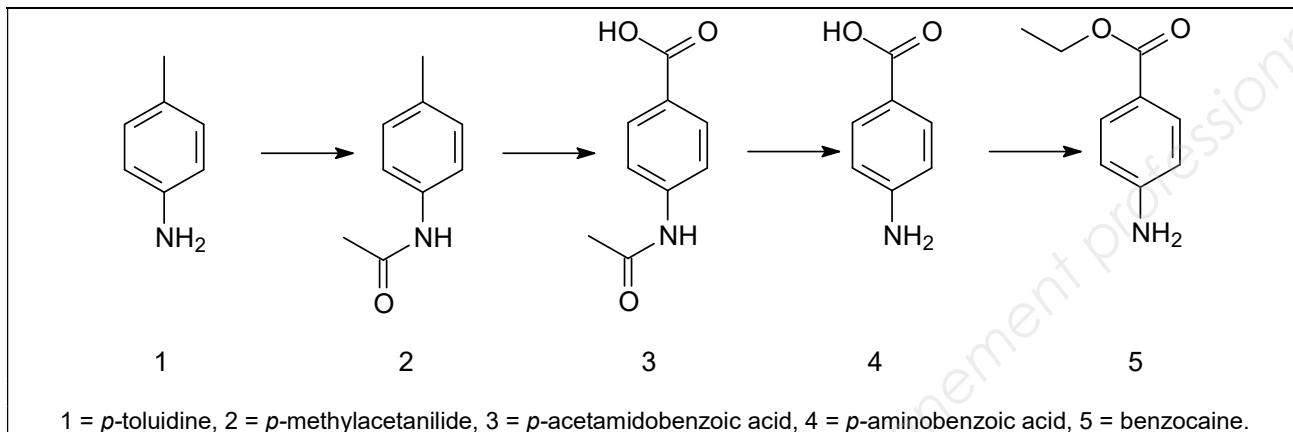
10. La statistique  $F_{\text{obs}}$  obtenue par la méthode de Fisher-Snedecor étant égale à 0,026, conclure sur la linéarité du modèle.
11. Déterminer la sensibilité de la méthode et donner sa signification.
12. Déterminer la concentration à partir de laquelle l'EHT est détectée.
13. Déterminer la concentration à partir de laquelle l'EHT peut être dosé par cette méthode.
14. Déterminer la valeur de l'absorption spécifique  $K$  de la molécule d'EHT et conclure quant à l'efficacité de ce filtre organique.

# Synthèses de filtres organiques au laboratoire et dans l'industrie

## Synthèse de la benzocaïne au laboratoire

Les esters de *p*ABA (acide *p*-aminobenzoïque) sont couramment utilisés comme filtres organiques. Même si ce produit a été interdit dans la formulation des crèmes solaires en Europe, son utilisation se maintient dans d'autres pays.

Une synthèse d'un ester de *p*ABA, la benzocaïne, à partir de la toluidine est proposée ci-dessous :



### Part A. Synthesis of *p*-methylacetanilide (*p*-acetotoluidide) from *p*-toluidine.

- Prepare a solution of sodium acetate by combining 2.15 g of sodium acetate trihydrate and 5-6 mL of water in a 10-mL Erlenmeyer flask. Swirl vigorously to dissolve. Set the sodium acetate solution aside.
- In a 125-mL Erlenmeyer flask, dissolve 1.61 g of *p*-toluidine in 40 mL of water. With stirring, add 1.3 mL of concentrated HCl. Stir for 2 minutes.
- With stirring, add 2.1 mL of acetic anhydride and immediately add the sodium acetate solution. Stir vigorously to mix the reagents. Cool the solution in an ice bath and continue to stir vigorously while the product crystallizes.

### Part B. Synthesis of *p*-acetamidobenzoic acid from *p*-methylacetanilide.

- Dissolve 2.6 g  $\text{KMnO}_4$  in 14 mL of boiling water. Set this solution aside.
- To a 250-mL Erlenmeyer flask fitted with a stir bar, add 1 g of dry *p*-methylacetanilide (or all of the remaining solid from part A), 2.6 g of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , and 64 mL of water.
- Heat to  $85^\circ\text{C}$  on a steam bath or water bath. While vigorously stirring the solution of *p*-methylacetanilide, slowly add via pipet a hot solution of potassium permanganate. The addition should take approximately 30 min. It is important to add the permanganate solution slowly and uniformly to avoid local build up of the oxidant.
- After all of the oxidant has been added, add 2 mL of ethanol, stir vigorously, and bring to a boil. Check to make certain that no purple color remains, then filter over a pad of Celite using vacuum filtration, washing with water to dissolve any adsorbed product.

### Part C. Synthesis of *p*-aminobenzoic acid from *p*-acetamidobenzoic acid.

- Add 1.0 g of *p*-acetamidobenzoic acid and 5 mL of 6M HCl to a 10-mL round-bottom flask containing a stir bar.
- Attach a reflux condenser to the round-bottom flask and reflux gently, with stirring, for 30 minutes.
- After the heating time is over, let cool to room temperature. Transfer the contents of the flask to a 50-mL Erlenmeyer flask, rinsing with 2.5 mL of cold water. Add the rinses to the flask.

### Part D. Synthesis of benzocaine from *p*-aminobenzoic acid.

- To a 10-mL round bottom flask fitted with a stir bar, add 0.33 g of dry *p*-aminobenzoic acid and 2.5 mL of the assigned alcohol.
- While stirring, add 0.25 mL of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dropwise. The precipitate that forms upon the addition of sulfuric acid should dissolve when the solution is heated.
- Reflux, with stirring, for 1 hour.
- Cool to room temperature, then transfer the solution into a centrifuge tube.

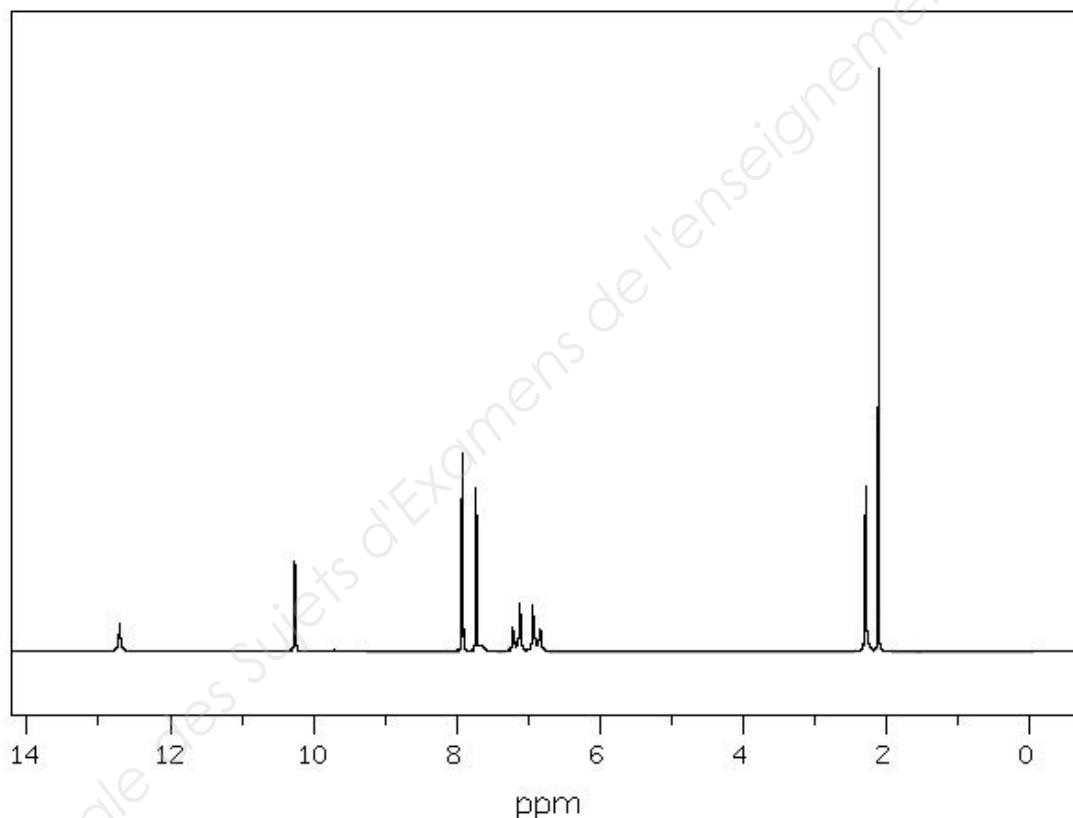
Adapté de Community College Chemistry Courses and Lab Books <http://ccchemteach.com/>.

Remarques : HCl = acide chlorhydrique ; 6M =  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; seules les parties synthèse ont été gardées dans ce texte ; les parties traitement et purification de chaque étape ont été enlevées.



15. A partir du protocole décrit et du schéma de synthèse représenté dans l'encadré, identifier les réactifs mis en jeu dans chaque étape.
16. Justifier l'utilité des étapes 1 → 2 et 3 → 4.
17. Déterminer la stœchiométrie de la réaction intervenant dans l'étape 2→3 en écrivant l'équation de la réaction sachant qu'un des couples concernés est le couple oxydant-réducteur  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ .
18. Dans le protocole fourni, 6,7 mmol de *p*-méthylacétanilide sont placées en présence de 16,5 mmol de permanganate de potassium. Est-ce en accord avec la stœchiométrie déterminée précédemment ? Proposer une explication pour justifier les quantités utilisées.
19. Adapter le protocole expérimental pour un laborantin qui doit synthétiser de l'acide *p*-acetamidobenzoïque à partir de 2,15 g de *p*-méthylacétanilide. La description succincte, en français, des opérations a, b, c, d de cette étape (part. B) est attendue.

A la fin de la deuxième étape de synthèse (part B), le produit obtenu est analysé par RMN du proton et le spectre ci-dessous est obtenu :

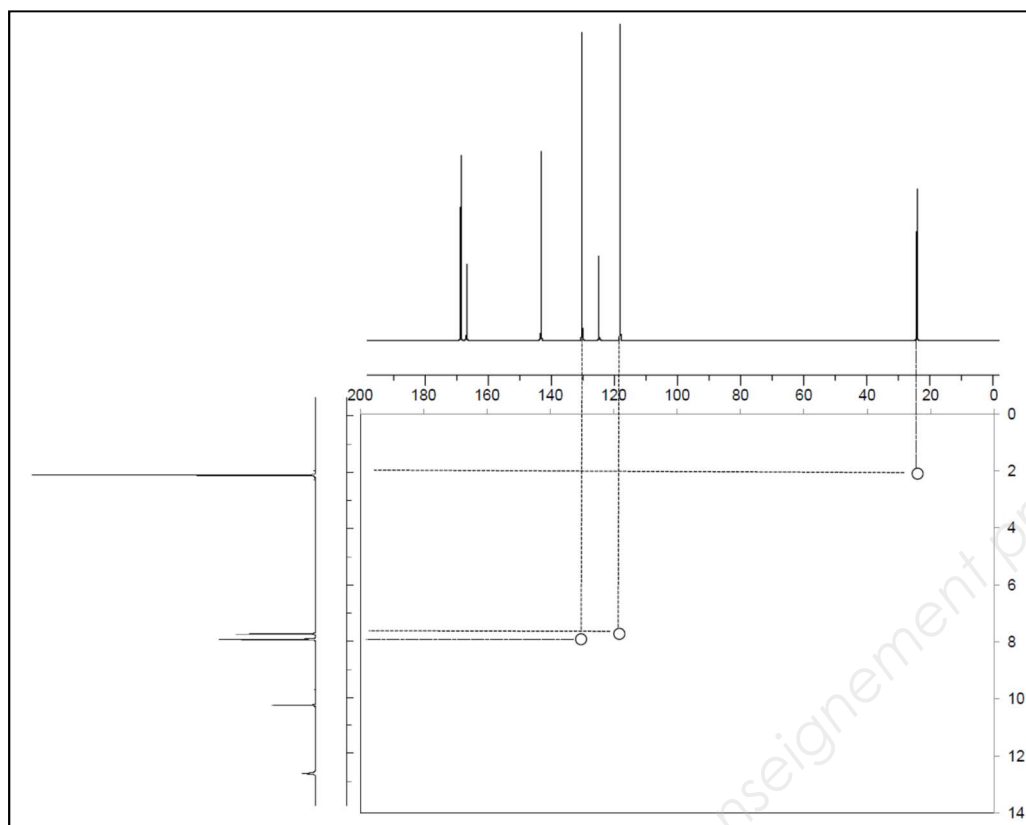


Spectre de RMN du proton avant purification

Source : <http://sdfs.db.aist.go.jp/>

20. En s'appuyant sur le spectre RMN, donner un argument justifiant que le technicien décide de procéder à une purification du produit obtenu.

Après purification, une analyse par résonance magnétique nucléaire 2D est effectuée.



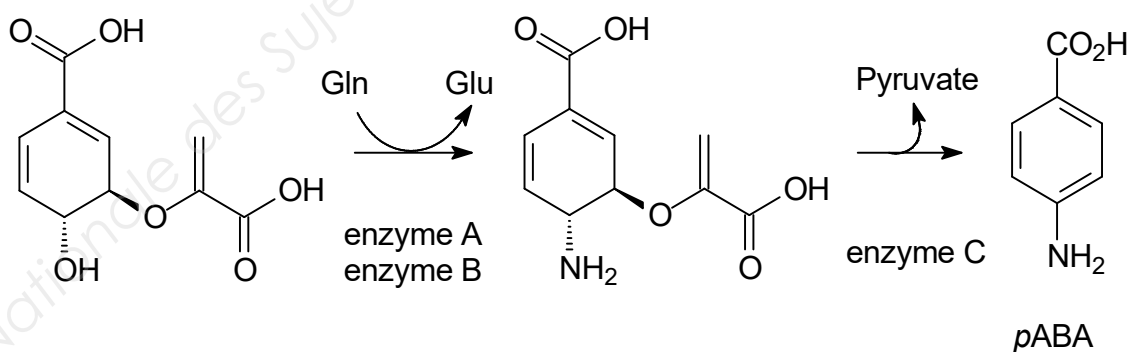
Spectre RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$

Source : <http://sdbcs.db.aist.go.jp/>

21. Vérifier la cohérence du spectre RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  avec la structure attendue.

### Biosynthèse d'un précurseur

Dans la bactérie *Escherichia Coli*, l'acide *para*-aminobenzoïque (*pABA*, molécule 4) peut aussi être obtenu en deux étapes, à partir de l'acide chorismique selon la voie suivante (synthèse réalisée à 37°C pendant 1h) :



Gln : glutamine, Glu : glutamate.

Source : Basset G.J.C. et coll., *Folate synthesis in plants : The p-aminobenzoate branch is initiated by a bifunctional PabA–PabB protein that is targeted to plastids*, *PNAS*, **2004**, 101, p. 1496–1501. The PABA peak was detected by fluorescence (290-nm excitation, 340-nm emission).

22. Qualifier chaque étape de cette synthèse en utilisant les termes addition, élimination, substitution, insertion, transposition.

23. Indiquer, en justifiant, le nombre d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'acide chorismique.

24. Indiquer un intérêt à réaliser la synthèse par voie enzymatique.

## Dimensionnement d'un échangeur thermique pour la synthèse industrielle de la benzocaïne

A l'échelle industrielle, l'étape 4 → 5 de la synthèse de la benzocaïne est réalisée en portant à reflux le milieu réactionnel. Les vapeurs, mélange azéotrope eau-éthanol, arrivent en haut de colonne et entrent dans un condenseur tubulaire avec un débit de 25,3 L·h<sup>-1</sup>.

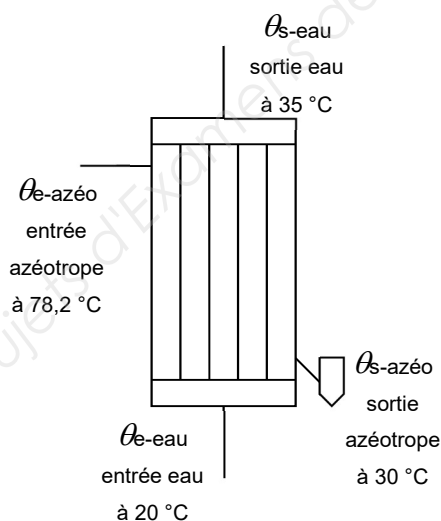
Le condenseur est le suivant :



Echangeur tubulaire utilisé comme condenseur (Rohrbündel Kondensator).

Source : <http://www.directindustry.de/prod/aerre-inox-srl/product-105937-1433801.html>

Diamètre intérieur des tubes	$d = 44,0 \text{ mm}$
Longueur des tubes	$L = 1,00 \text{ m}$
Nombre de tubes	$N = 10$
Coefficient global d'échange	$K = 178 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$



### Données physiques

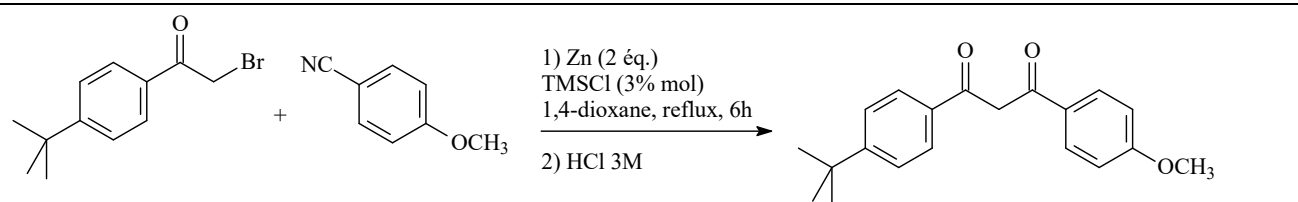
	$T_{\text{éb}}$ à 760 mmHg en °C	$C_p$ en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Densité	Enthalpie massique de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H$ en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Azéotrope binaire eau-éthanol	78,2	2,67	0,80	855
Eau	100	4,18	1,00	2260
Benzocaïne	172			

25. Vérifier que le dimensionnement du condenseur est adapté.

*La structuration de l'argumentation, la rigueur des calculs, l'analyse critique des résultats, ainsi que toute initiative prise pour mener à bien la résolution du problème seront valorisées.*

## Synthèse d'un autre filtre organique, l'avobenzone

La synthèse de l'avobenzone, déjà rencontrée en début de cette partie, a fait l'objet d'une publication récente (**Rao H.S.P. et coll.**, *Eur. J. Org. Chem.*, 7, **2015**, p. 1525-1532). En voici un extrait :



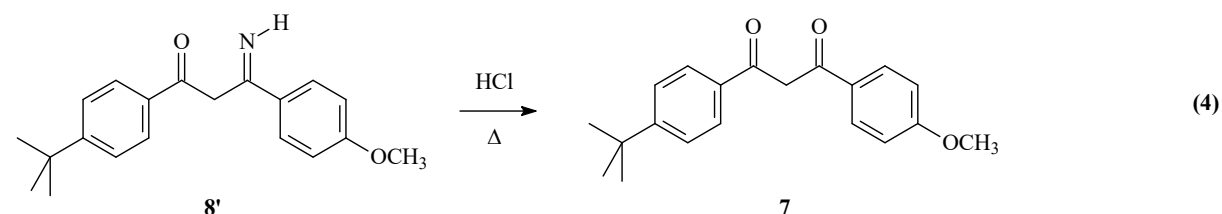
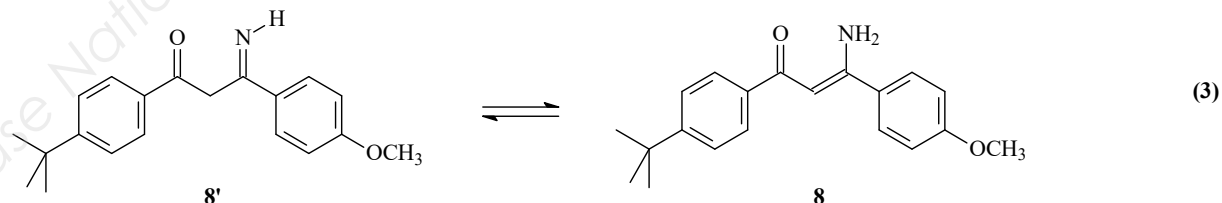
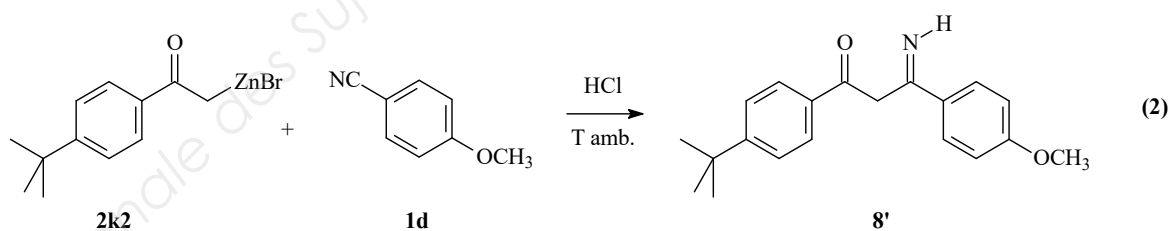
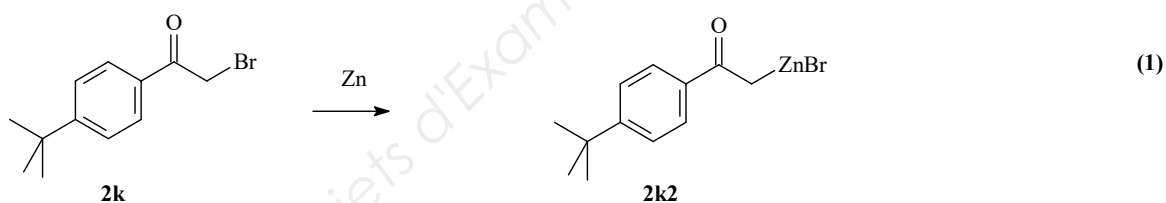
The reaction of Zn (490 mg, 7.5 mmol), 4-methoxybenzonitrile (506 mg, 3.75 mmol), 2-bromo-1-[4-(*tert*-butyl)phenyl]ethan-1-one (962 mg, 3.75 mmol), trimethylsilyl chloride (12 mg, 3 mol-%), 1,4-dioxane (15 mL), 6 h, and HCl (3M, 1 mL) gave compound **7** (70%) as a white solid, m.p. 82 °C. IR:  $\sigma = 2963, 2869, 1603, 1507, 1365, 1306, 1261, 1231, 1175, 1111, 1029, 846, 792 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4, 1:1$ ):  $\delta = 17.03$  (s, 1 H), 8.00–7.86 (m, 4 H), 7.53–7.44 (m, 2 H), 7.00–6.93 (m, 2 H), 6.76 (s, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 1.37 (s, 9 H) ppm.  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4, 1:1$ ):  $\delta = 185.9, 184.3, 163.2, 155.9, 133.0, 129.4, 128.5, 127.1, 125.7, 114.1, 92.1, 55.5, 35.2, 31.4$  ppm.

Extrait de **H. Surya Prakash Rao et Nandurka Muthanna**, Variations in the Blaise Reaction: Conceptually New Synthesis of 3-Amino Enones and 1,3-Diketones, *Eur. J. Org. Chem.*, 7, **2015**, p. 1525-1532.

**26.** Le 1,4-dioxane étant suspecté d'être cancérigène et trop coûteux, proposer, en justifiant, un solvant de substitution parmi ceux proposés en annexe 6.

**27.** Calculer l'économie réalisée par cette substitution de solvant dans les conditions du protocole fourni.

Les étapes de la réaction de synthèse de l'avobenzone peuvent être décrites, de façon simplifiée, selon :

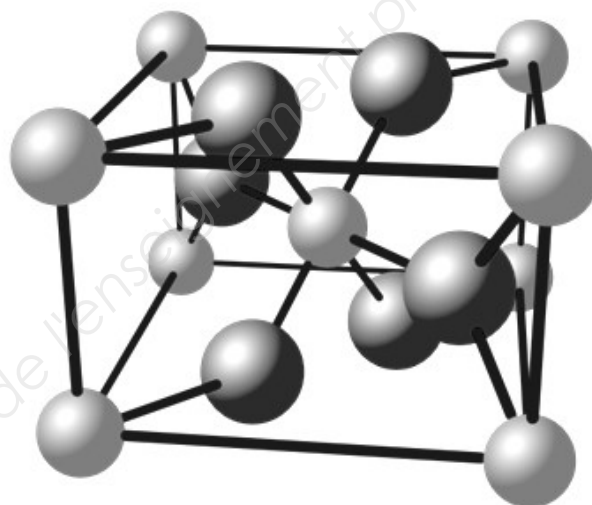


28. Le schéma de synthèse mis en œuvre entraîne la formation des isomères **8** et **8'**. Proposer une technique d'analyse rapide à mettre en œuvre permettant de mettre en évidence leur présence.
29. Les auteurs de la publication indiquent: « The UV spectrum of 3-amino enone **8** showed an absorption maximum  $\lambda_{\max}$  at 356 nm ( $\log \epsilon = 4.14$ ) with absorption range from 300 nm to 400 nm, similar to that of avobenzone ( $\lambda_{\max} = 357$  nm;  $\log \epsilon = 4.41$ ; range = 320–400 nm). Thus, it should be possible to replace avobenzone **7** in sunscreen lotions with 3-amino enone **8** or its derivatives ». Commenter la conséquence de la présence du sous-produit **8** dans le filtre organique.

### Partie III. Les filtres solaires inorganiques

Des pigments inorganiques tels  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  sont aussi utilisés, soit seuls, soit en mélange avec des filtres organiques. Ces deux pigments sont des poudres blanches utilisées sous la forme de nanoagrégats dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Le dioxyde de titane présente une structure appelée rutile. Sur le schéma ci-contre, les sphères claires, plus petites, aux sommets et au centre du cube représentent des ions titane ( $\text{Ti}^{4+}$ ) et les sphères foncées, plus grosses, à l'intérieur et sur les faces supérieures et inférieures, représentent des ions oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ).



Adapté de

<http://www.dawgskd.org/crystal/en/library/rutile#0007>

Le dioxyde de titane existe sous trois formes allotropiques : anatase, brookite et rutile.

TiO <sub>2</sub> phase	Experimental density
Anatase	3,88
Brookite	4,12
Rutile	4,25

Source : *Marinescu C. et coll., DSC investigation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder, J. Therm. Anal. Calorim., 2011, 103, p. 52.*

Afin de déterminer la nature d'un échantillon, deux analyses sont réalisées :

- Une diffraction des rayons X permet de déterminer le volume de maille :  $62,43 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ .
- Une mesure de densité est ensuite effectuée.

30. Identifier la forme allotropique de l'échantillon sachant que la masse volumique se calcule à l'aide de la relation :

$$\rho = \frac{n \cdot M_{\text{TiO}_2}}{N_A \cdot V}$$

Avec

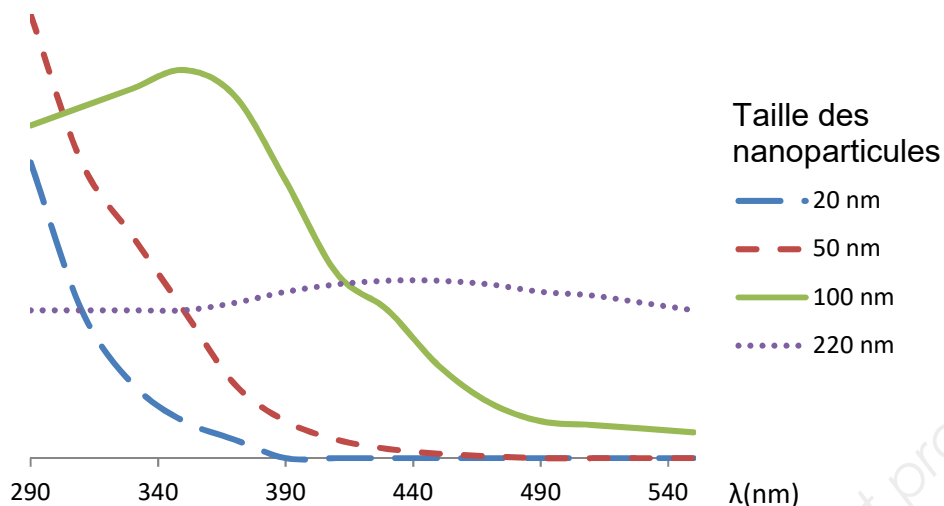
$n$ , nombre moyen de motifs  $\text{TiO}_2$  par maille,

$M$ , masse molaire,

$V$ , le volume de maille,

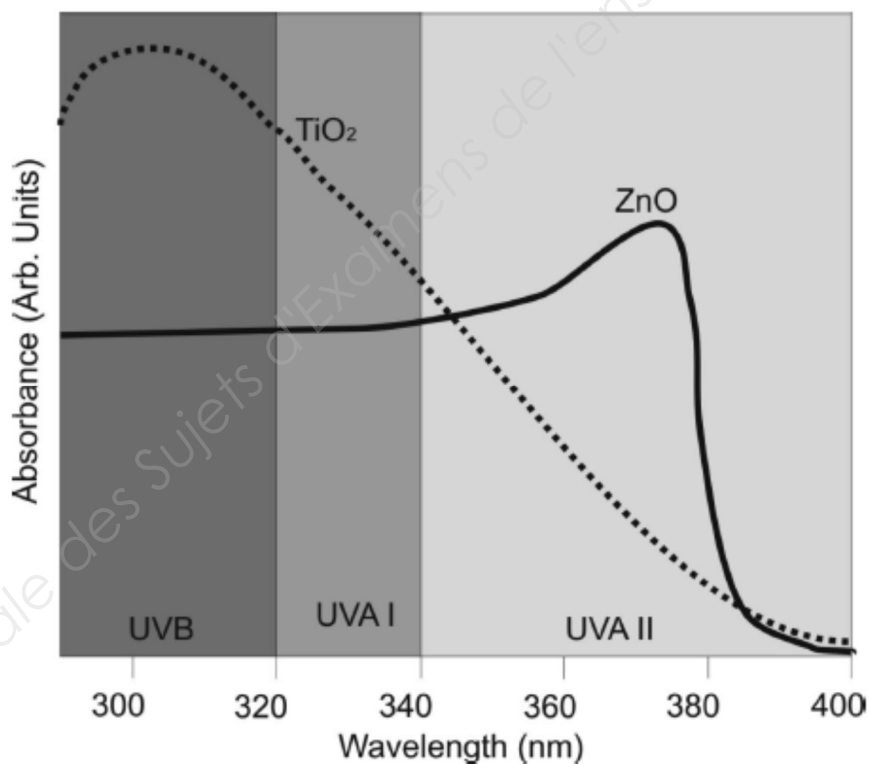
$N_A$ , constante d'Avogadro.

Le dioxyde de titane est utilisé comme filtre sous forme nanoparticulaire. Le document ci-dessous donne l'évolution de l'absorbance d'une suspension de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de différentes tailles en fonction de la longueur d'onde en nanomètres.



Adapté de Baines R. et Sayer R., *Chemistry Review*, Fév. 2010, 19 (3), p. 21.

31. Proposer une argumentation à fournir à un fabricant de crème solaire quant au choix de la taille la plus adaptée pour les nanoparticules de dioxyde de titane.



Source : Manaia E.B. et coll., *Inorganic UV filters*, *Brazilian J. Pharm. Sc.*, 2013, 49, p. 201

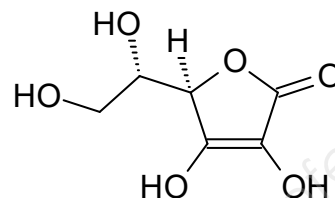
32. Déduire du spectre d'absorption ci-dessus le caractère filtrant des pigments inorganiques.

## Partie IV. Les antioxydants des crèmes solaires

Les antioxydants les plus connus sont le  $\beta$ -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E), les polyphénols et le lycopène.

**33.** Expliquer pourquoi un antioxydant doit avoir la propriété de s'oxyder rapidement.

Dans un atelier de production de crème solaire, un technicien remarque qu'un lot de crème solaire sort non-conforme de la chaîne de production. Celui-ci décide de vérifier que l'antioxydant qu'il a utilisé pour préparer ce lot de crème solaire ne s'est pas dégradé. En effet, il soupçonne un stockage non réglementaire de cet antioxydant. Il s'agit de l'acide ascorbique référence n°AOX\_002.



La lecture de la fiche de données de sécurité de son fournisseur donne les indications suivantes à la section 7 :

### SECTION 7: Manipulation et stockage

7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger. Prévoir une ventilation adéquate aux endroits où la poussière se forme. Mesures préventives habituelles pour la protection contre l'incendie. Pour les précautions, voir section 2.2

7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités. Entreposer dans un endroit frais. Tenir le récipient bien fermé dans un endroit sec et bien aéré.

Sensible à la lumière.

7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s). Hormis les utilisations mentionnées à la section 1.2, aucune autre utilisation spécifique n'est prévue.

Le technicien procède alors au titrage volumétrique par iodométrie de l'acide ascorbique, provenant de deux sources de matière première différentes.

- Référence de l'acide ascorbique n°AOX\_001 : matière première ayant conduit à une crème solaire conforme.
- Référence de l'acide ascorbique n°AOX\_002 : matière première ayant conduit à une crème solaire non-conforme.

Le technicien suit le protocole ci-dessous.

1. Préparer une solution aqueuse d'acide ascorbique en dissolvant une masse  $m_{AA}$  proche de 500 mg dans  $V_{eau} = 100$  mL d'eau.

2. Dans un erlenmeyer rodé :

- introduire exactement  $E_{AA} = 20$  mL de la solution d'acide ascorbique,
- introduire exactement  $E_{I_2} = 30$  mL d'une solution de diiode à une concentration :  
 $C_{I_2} \approx 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,
- homogénéiser, boucher puis laisser à la pénombre 15 min.

3. Doser l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration :  
 $C_{thio} \approx 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**34.** Écrire les équations des réactions se produisant avant le titrage, puis au cours du titrage.

**35.** Vérifier que la concentration en acide ascorbique présent dans la solution aqueuse peut se calculer à l'aide de l'expression suivante :

$$C_{AA1} = \frac{\left( C_{I_2} \times E_{I_2} - \frac{C_{thio} \times V_{1\ thio}}{2} \right)}{E_{AA}}$$

Un extrait du cahier de laboratoire du technicien est reproduit ci-dessous.

Masse molaire de l'acide ascorbique :  $M_{AA} = 176,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Etalonnages préalables des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium :

$$C_{I_2} = 48,64 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} ; C_{thio} = 94,23 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- Réalisation du titrage volumétrique par iodométrie sur les poudres extraites de deux pots différents : pots 1 de référence AOX\_001 et 2 de référence AOX\_002.

Masse d'acide ascorbique prélevée dans le pot 1 :  $m_{AA1} = 503 \text{ mg}$

Réalisation de 2 essais.

Obtention de deux volumes à l'équivalence :

$$V_{1\ thio,1} = 19,00 \text{ mL} \text{ et } V_{1\ thio,2} = 19,10 \text{ mL}$$

**36.** Déterminer la concentration  $C_{AA1}$  de la solution 1 d'acide ascorbique avec une incertitude élargie relative de 1,0 % en utilisant la procédure ISO 5725-6. Pour le dosage effectué,  $s_r = 0,14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en tenant compte d'un facteur d'élargissement  $k$  égal à 2.

**37.** Déterminer la pureté de l'acide ascorbique du pot 1 de référence AOX\_001 avec une incertitude élargie relative de 1,0 %.

En effectuant un titrage similaire pour le pot 2 de référence AOX\_002, le technicien trouve une pureté de 82,5 %.

**38.** Conclure et proposer des actions correctives concernant le stockage de l'acide ascorbique.



## Annexes

Annexe 1 : données générales .....	2
Annexe 2 : fiche de sécurité du salicylate de benzyle .....	3
Annexe 3 : test de Fisher-Snedecor .....	4
Annexe 4 : limites de détection $L_D$ et de quantification $L_Q$ .....	4
Annexe 5 : formulaire pour les transferts thermiques .....	4
Annexe 6 : tableau comparatif de solvants .....	5
Annexe 7 : procédure de vérification de l'acceptabilité des résultats.....	6
Annexe 8 : extrait de la classification périodique des éléments.....	7
Annexe 9 : spectroscopie de RMN du proton .....	8

## Annexe 1 : données générales

### Constantes

Constante des gaz parfaits :	$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,63\cdot 10^{-34} \text{ m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Vitesse de la lumière :	$c = 3,00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

### Conversions

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

### Relations entre grandeurs

$$E = h\cdot c/\lambda$$

$$P\cdot V = n\cdot R\cdot T$$

$$Q = m\cdot c\cdot \Delta T$$

$$\log P_{ow} = \log \left( \frac{C_i \text{ dans l'octanol}}{C_i \text{ dans l'eau}} \right)$$

### Ordres de grandeurs de quelques potentiels standards à 298 K

	Acide déshydroascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ) / acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	$\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
$E^{\circ}_{\text{ESH}} / \text{V}$	0,2	0,6	0,1



## Annexe 3 : test de Fisher-Snedecor

Le test de Fisher-Snedecor permet de conclure sur la linéarité d'une série de données. La statistique  $F_{\text{obs}}$  obtenue est comparée à la valeur critique,  $F_{\text{critique}}$ , donnée dans la table de Fisher-Snedecor à un niveau de confiance donné, généralement de 95 %, pour  $p$  niveaux et  $n$  répétitions :

- $F_{\text{obs}} \leq F_{\text{critique}}$  : hypothèse acceptée ; linéarité vérifiée avec un niveau de confiance de 95 %,
- $F_{\text{obs}} > F_{\text{critique}}$  : hypothèse rejetée ; linéarité non vérifiée avec un niveau de confiance de 95 %, il faut alors revoir les limites de la zone de linéarité.

Table de Fisher-Snedecor  $F_{\text{critique}}(v_1, v_2)$  pour un niveau de confiance de 95 %

$v_2 = p \times (n - 1)$	$v_1 = p - 2$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,6
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54
4	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98
5	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60
7	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90
8	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43
9	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10
10	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85

## Annexe 4 : limites de détection $L_D$ et de quantification $L_Q$

Les limites de détection  $L_D$  et de quantification  $L_Q$  sont définies par :

$$L_D = \frac{3 \cdot s(b)}{a} \quad L_Q = \frac{10 \cdot s(b)}{a}$$

$a$  : coefficient directeur de la droite d'étalonnage ;  
 $s(b)$  : écart-type de l'ordonnée à l'origine.

## Annexe 5 : formulaire pour les transferts thermiques

- La puissance thermique liée à un débit massique  $D_m$ , associée à une variation de température de  $T_1$  à  $T_2$  est :  $P_{\text{variation de température}} = D_m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)$ ,
- La puissance thermique liée à un débit massique  $D_m$ , associée à un changement d'état est :  $P_{\text{changement d'état}} = D_m \cdot \Delta H_{\text{changement d'état}}$

- La puissance thermique échangée dans un échangeur multitubulaire est :

$$P_{\text{échangée}} = K \cdot S_{\text{échange}} \cdot \Delta \theta_{ml}$$

où  $K$  coefficient global d'échange en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  ;

$S_{\text{échange}}$  surface d'échange en  $\text{m}^2$  ;

$$\Delta \theta_{ml} = \frac{\Delta \theta_1 - \Delta \theta_2}{\ln \left( \frac{\Delta \theta_1}{\Delta \theta_2} \right)}$$

Avec dans le cas d'un échangeur fonctionnant à contre-courant:

\* fluide A

Température entrée :  $\theta_{A,entrée}$

Température sortie :  $\theta_{A,sortie}$

\* fluide B










Température entrée :  $\theta_{B,entrée}$

Température sortie :  $\theta_{B,sortie}$

$$\Delta\theta_1 = \theta_{A,entrée} - \theta_{B,sortie}$$

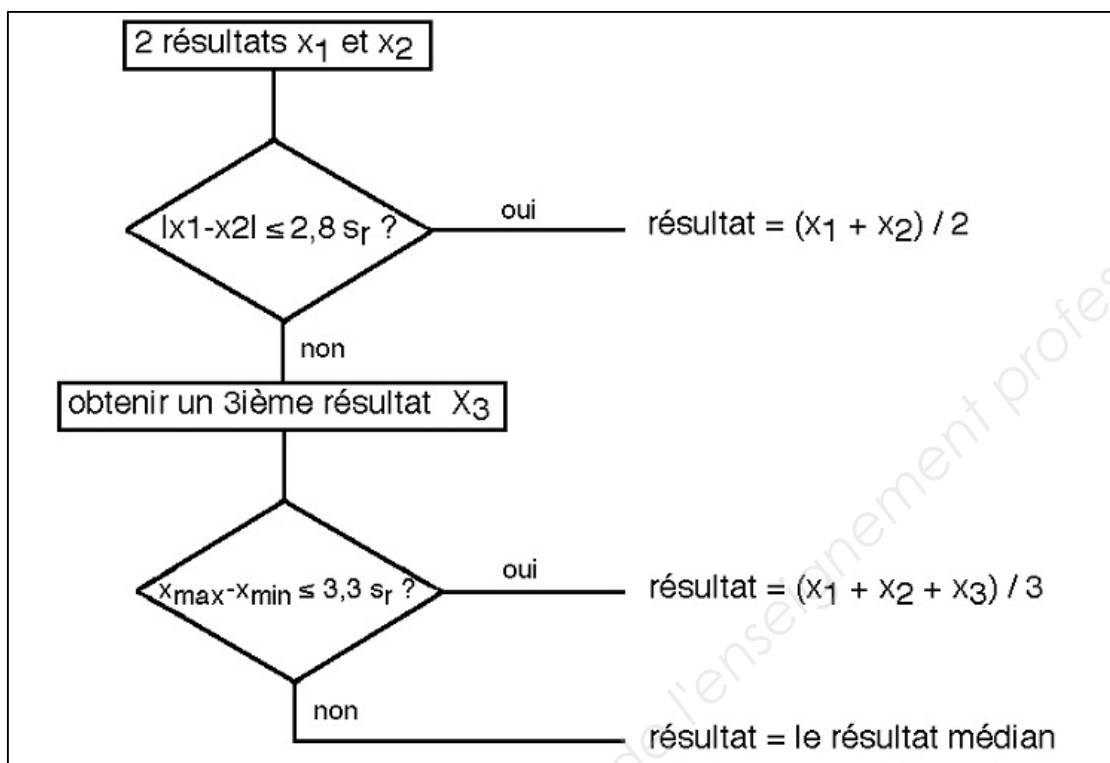
$$\Delta\theta_2 = \theta_{A,sortie} - \theta_{B,entrée}$$

## Annexe 6 : tableau comparatif de solvants

	Coût au kg / €	Densité	Paramètre de solubilité / USI	Sites protogènes	Sites protophiles	Pictogrammes	Phrases H
Tétrahydrofurane	156	0,89	18,5	0	1	 	H225, H319, H335, EUH019
1,4-Dioxane	96	1,03	20,7	0	2	  	H225, H319, H335, H351, EUH019, EUH066
Propylène glycol	47	1,04	30,7	2	2	/	/
Ethylène glycol	89	1,11	34,9	2	2		H302
Ether diéthylique	52	0,71	15,4	0	1	 	H224, H302, H336, EUH019, EUH066
Dioxolane	48	1,06	23,2	0	2		H225

On rappelle que le paramètre de solubilité ou paramètre de Hildebrand permet de substituer un solvant par un autre si les valeurs sont proches.

**Annexe 7 : procédure de vérification de l'acceptabilité des résultats**  
(extrait de la norme ISO 5725-6)



Procédure de détermination du résultat (ISO 5725-6), pour le dosage effectué, en tenant compte d'un facteur d'élargissement  $k$  égal à 2 :  $s_r = 0,14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Annexe 8 : extrait de la classification périodique des éléments

Numéros atomiques  $Z(X)$ , masses molaires  $M(X)$  et électronégativités  $\chi(X)$  selon l'échelle de Allred et Rochow d'un extrait de la classification périodique des éléments

Groupes :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Périodes																		
<b>n = 1</b>	<b>H</b> Hydrogène Z(X) 1 M(X) 1,001 $\chi(X)$ 2,1																	<b>He</b> Helium 2 4 (5,5)
<b>n = 2</b>	<b>Li</b> Lithium 3 6,94 0,97	<b>Be</b> Bérylium 4 9,01 1,47											<b>B</b> Bore 5 10,81 2,01	<b>C</b> Carbone 6 12,01 2,5	<b>N</b> Azote 7 14,01 3,07	<b>O</b> Oxygène 8 16 3,5	<b>F</b> Fluor 9 19 4,1	<b>Ne</b> Néon 10 20,18 (4,84)
<b>n = 3</b>	<b>Na</b> Sodium 11 22,99 1,01	<b>Mg</b> Magnésium 12 24,31 1,23											<b>Al</b> Aluminium 13 26,98 1,47	<b>Si</b> Silicium 14 28,09 1,74	<b>P</b> Phosphore 15 30,97 2,06	<b>S</b> Soufre 16 32,06 2,44	<b>Cl</b> Chlore 17 35,45 2,83	<b>Ar</b> Argon 18 39,95 (3,2)
<b>n = 4</b>	<b>K</b> Potassium 19 39,10 0,91	<b>Ca</b> Calcium 20 40,08 1,04	<b>Sc</b> Scandium 21 44,96 1,2	<b>Ti</b> Titane 22 47,9 1,32	<b>V</b> Vanadium 23 50,94 1,45	<b>Cr</b> Chrome 24 52 1,56	<b>Mn</b> Manganèse 25 54,94 1,6	<b>Fe</b> Fer 26 55,85 1,64	<b>Co</b> Cobalt 27 58,93 1,7	<b>Ni</b> Nickel 28 58,71 1,75	<b>Cu</b> Cuivre 29 63,54 1,75	<b>Zn</b> Zinc 30 65,37 1,66	<b>Ga</b> Gallium 31 69,72 1,82	<b>Ge</b> Germanium 32 72,59 2,02	<b>As</b> Arsenic 33 74,92 2,2	<b>Se</b> Sélénium 34 78,96 2,48	<b>Br</b> Brome 35 79,9 2,74	<b>Kr</b> Krypton 36 83,8 (2,94)
<b>n = 5</b>	<b>Rb</b> Rubidium 37 85,47 0,89	<b>Sr</b> Strontium 38 87,62 0,99	<b>Y</b> Yttrium 39 88,91 1,11	<b>Zr</b> Zirconium 40 91,22 1,22	<b>Nb</b> Niobium 41 92,91 1,23	<b>Mo</b> Molybdène 42 95,94 1,3	<b>Tc</b> Technétium 43 (99) 1,36	<b>Ru</b> Ruthénium 44 101,01 1,42	<b>Rh</b> Rhodium 45 102,91 1,45	<b>Pd</b> Palladium 46 106,4 1,35	<b>Ag</b> Argent 47 107,87 1,42	<b>Cd</b> Cadmium 48 112,4 1,46	<b>In</b> Indium 49 114,82 1,49	<b>Sn</b> Etain 50 118,69 1,72	<b>Sb</b> Antimoine 51 121,75 1,82	<b>Te</b> Tellure 52 127,6 2,01	<b>I</b> Iode 53 126,90 2,21	<b>Xe</b> Xénon 54 131,3 (2,4)

## Annexe 9 : spectroscopie de RMN du proton

### Domaines de déplacements chimiques de divers protons

type de proton	$\delta$ / ppm	type de proton	$\delta$ / ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C $\equiv$ C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	$\approx$ 5,0
H-CO-N<	8,0		

### Domaines de déplacements chimiques de divers <sup>13</sup>C

Type de carbone	$\delta$ / ppm	Type de carbone	$\delta$ / ppm
RCH <sub>3</sub>	5-35	CHCl <sub>3</sub>	77
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	15-50	RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	20-70
R <sub>3</sub> CH	30-60	RCH <sub>2</sub> OH et RCH <sub>2</sub> OR'	50-90
R <sub>4</sub> C	25-40	RNO <sub>2</sub>	60-80
R <sub>2</sub> C=CR' <sub>2</sub>	100-150	RC $\equiv$ N	110-130
RC $\equiv$ CR'	50-95	RCONH <sub>2</sub>	150-170
aromatique	110-175	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
RCH <sub>2</sub> I	10-40	RCO <sub>2</sub> R'	150-180
RCH <sub>2</sub> Br	20-40	RCO <sub>2</sub> H	160-190
RCH <sub>2</sub> Cl	25-90	RCHO et RCOR'	190-220