Ce document a été mis en ligne par l'organisme FormaV©

Toute reproduction, représentation ou diffusion, même partielle, sans autorisation préalable, est strictement interdite.

Pour en savoir plus sur nos formations disponibles, veuillez visiter :
www.formav.co/explorer

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
METIERS DE LA CHIMIE

E4 PHYSIQUE-CHIMIE

SOUS-EPREUVE U41
ETUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE

SESSION 2018

Durée : 4 heures
Coefficient : 4

Calculatrice autorisée :
Les calculatrices sont autorisées conformément à la règlementation en vigueur.

Tout autre matériel est interdit.
Aucun document autorisé.

<u>Le sujet comporte :</u>

- **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.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
METIERS DE LA CHIMIE

E4 PHYSIQUE-CHIMIE

SOUS-EPREUVE U41
ETUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE

SESSION 2018

Dossier annexes (8 pages)

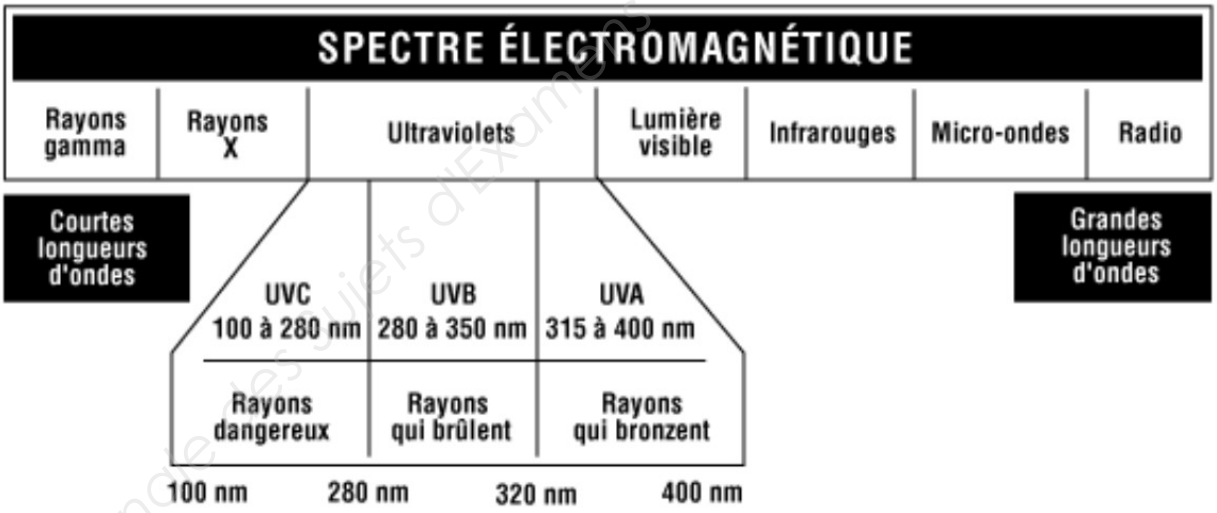
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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 émollients, 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

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.

Base nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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 °C à 7 hPa ». Commenter.

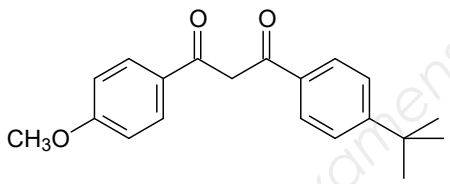
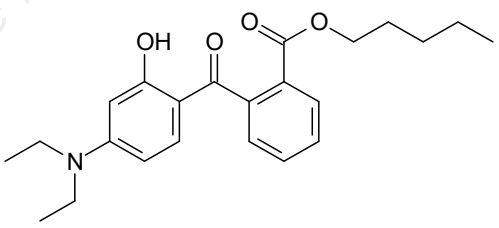
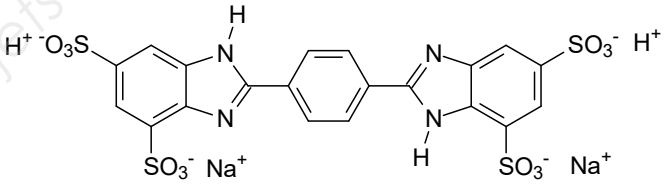
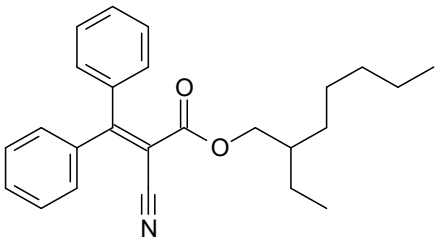
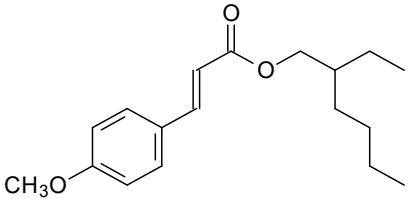
4. Indiquer si le salicylate de benzyle est plus soluble dans l'octan-1-ol ou dans l'eau.

5. Justifier la nécessité d'utiliser une huile, constituant une phase organique, dans la formulation de la première lotion utilisée comme écran solaire.

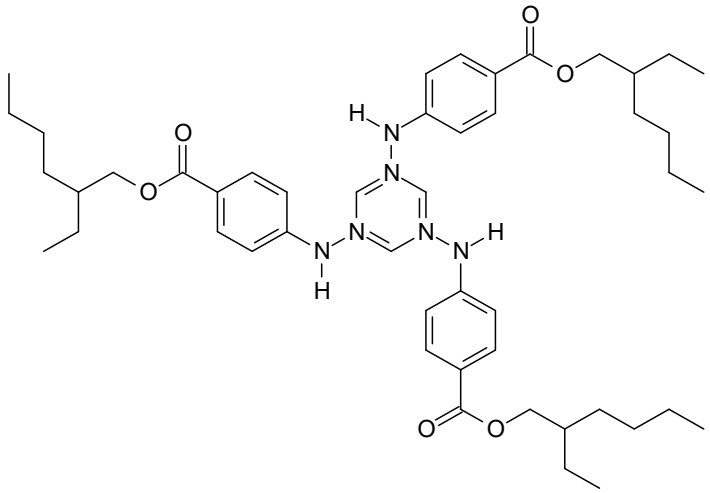
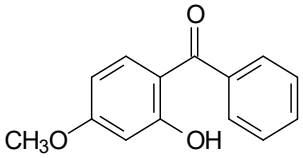
Partie II. Les filtres solaires organiques

Étude de quelques filtres

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

<table>
<tr><td rowspan="2">Filtres UV-A</td><td> 
Avobenzone</td><td> 
DHHB</td></tr>
<tr><td colspan="2"> 
Disodium phényldibenzimidazole tétrasulfonate (DPBT), λ_{max} = 335 nm.
Source : Ferrero L. et Pissavini M., Progrès récents dans la protection solaire, Act. Chim., 2008, 323-324, 75.</td></tr>
<tr><td>Filtres UV-B</td><td> 
Octocrylène</td><td> 
EHMC</td></tr>
</table>

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

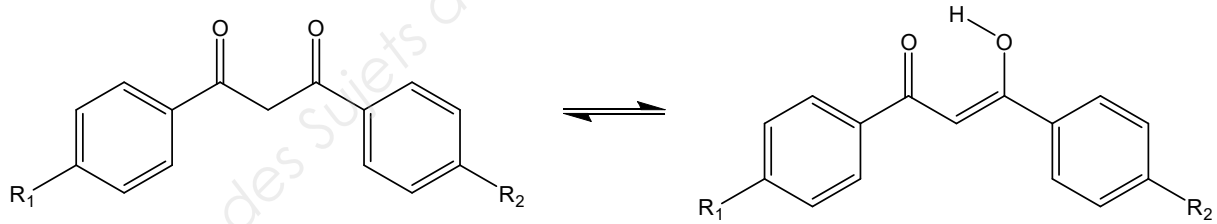
Filtres UV-B (suite)	 Ethylhexyltriazone (EHT)
Filtre UV-A et UV-B	 Oxybenzone

6. 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.

7. Identifier et nommer les différents groupes caractéristiques de la molécule de DHHB.

8. A température ambiante, le DPBT est beaucoup plus soluble dans l'eau que le DHHB. Expliquer.

Les filtres de type β-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 λ_{max} est égale à 260 nm et la forme énol a pour valeur 357 nm.



Source : Ferrero L. et Pissavini M., Progrès récents dans la protection solaire, *Act. Chim.*, **2008**, *323-324*, 74.

9. 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, λ_{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 λ_{max}, et la cuve de spectrophotométrie ayant 1,0 cm d'épaisseur. Son expression est la suivante :

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

Base nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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

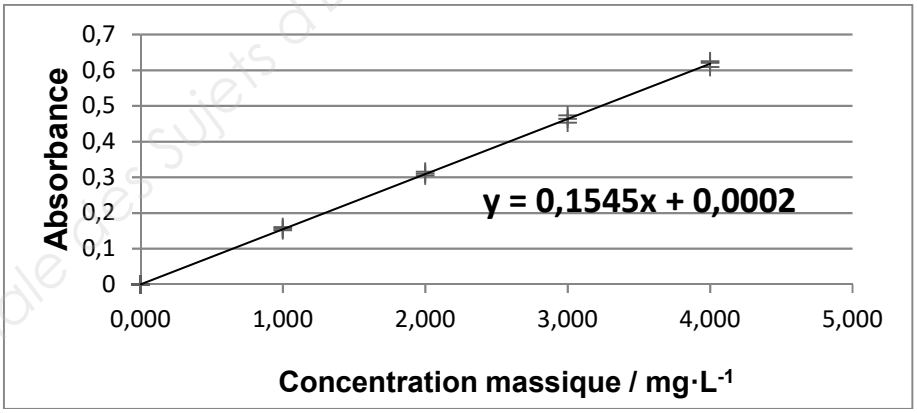
Substance	Abréviation, nom usuel	M / g·mol^{-1}	Solvant	λ_{max} / nm	K / L·g^{-1}
2-Cyano-3,3-diphenyl-acrylate, 2-ethylhexyl ester	OC Octocrylène	361	Huile	303	34
Ethylhexyl methoxycinnamate	EHMC Octinoxate (E.-U.)	290	Huile	311	84
Isoamyl *p*-methoxycinnamate	IMC Amiloxate (E.-U.)	248	Huile	310	99
4-Methylbenzilidene 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 / mg·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 λ_{max} = 315 nm pour différentes concentrations en EHT, dans l'huile



Régression linéaire effectuée sur les mesures à 315 nm

10. La statistique F_{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.

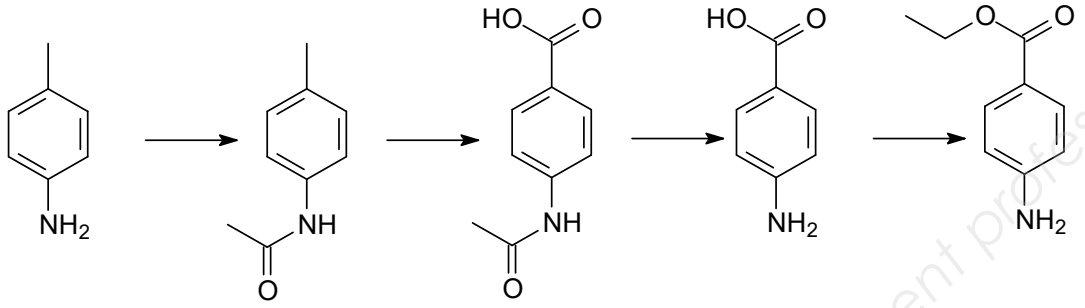
Base Nationale des Sujets d'Examen de l'enseignement professionnel

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 :



1 = *p*-toluidine, 2 = *p*-methylacetanilide, 3 = *p*-acetamidobenzoic acid, 4 = *p*-aminobenzoic acid, 5 = benzocaine.

Part A. Synthesis of *p*-methylacetanilide (*p*-acetotoluidide) from *p*-toluidine.
a. 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.
b. 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.
c. 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.
a. Dissolve 2.6 g $KMnO_4$ in 14 mL of boiling water. Set this solution aside.
b. 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 $MgSO_4,7H_2O$, and 64 mL of water.
c. Heat to 85°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.
d. 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.
a. 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.
b. Attach a reflux condenser to the round-bottom flask and reflux gently, with stirring, for 30 minutes.
c. 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.
a. 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.
b. While stirring, add 0.25 mL of concentrated H_2SO_4 dropwise. The precipitate that forms upon the addition of sulfuric acid should dissolve when the solution is heated.
c. Reflux, with stirring, for 1 hour.
d. 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 mol.L^{-1} ; seules les parties synthèse ont été gardées dans ce texte ; les parties traitement et purification de chaque étape ont été enlevées.*

Base nationale des sujets d'enseignement professionnel

15. A partir du protocole décrit et du schéma de synthèse représenté dans l'encadré, identifier les réactifs mis en jeu dans chaque étape.

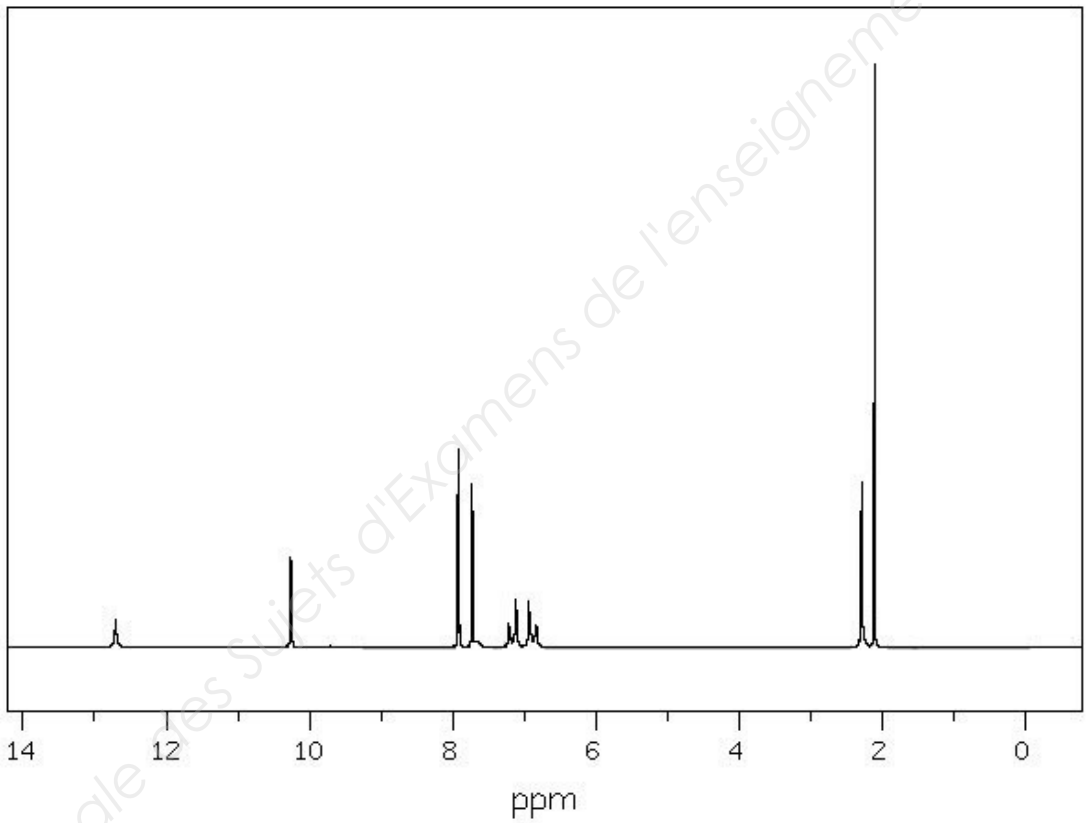
16. Justifier l'utilité des étapes 1 → 2 et 3 → 4.

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 MnO_4^-/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 :



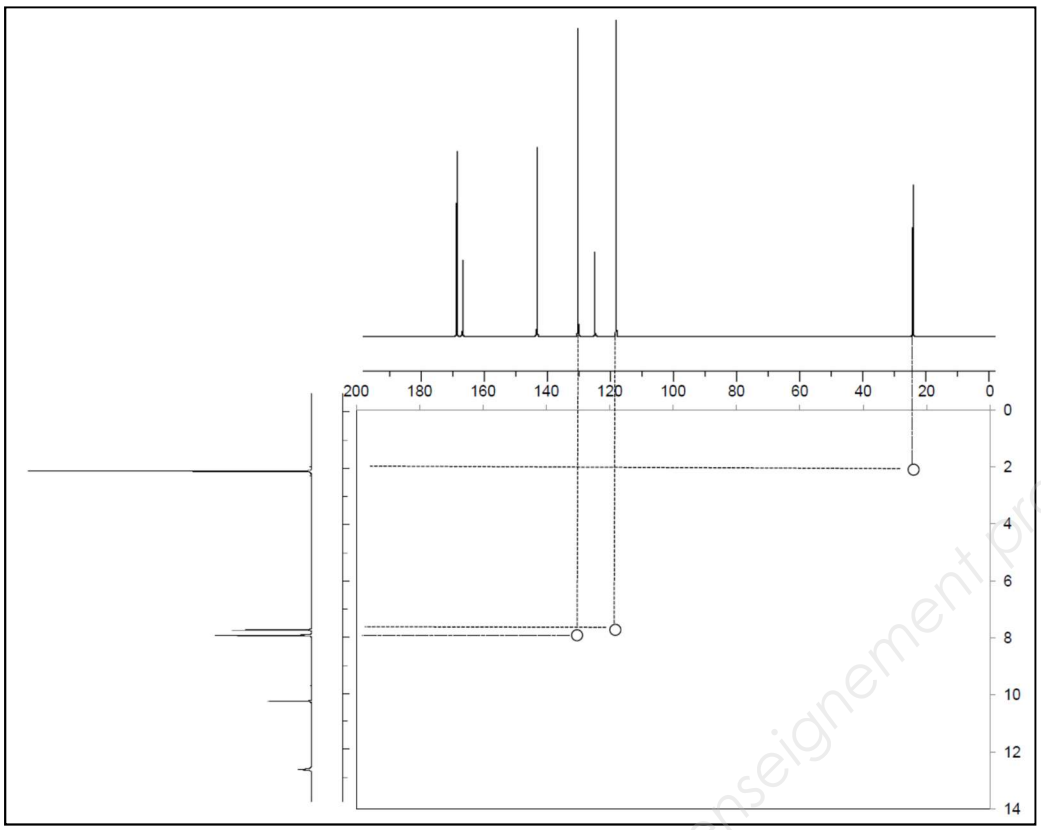
Spectre de RMN du proton avant purification

Source : http://sdbs.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.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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



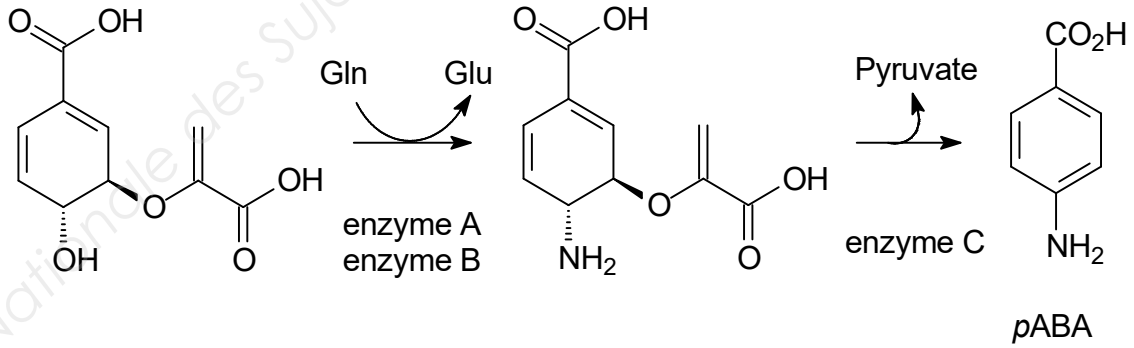
Spectre RMN 2D ^{1}H-^{13}C

Source : http://sdbs.db.aist.go.jp/

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

Biosynthèse d'un précurseur

Dans la bactérie *Escherichia Coli*, l'acide *para*-aminobenzoïque (*p*ABA, 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.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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

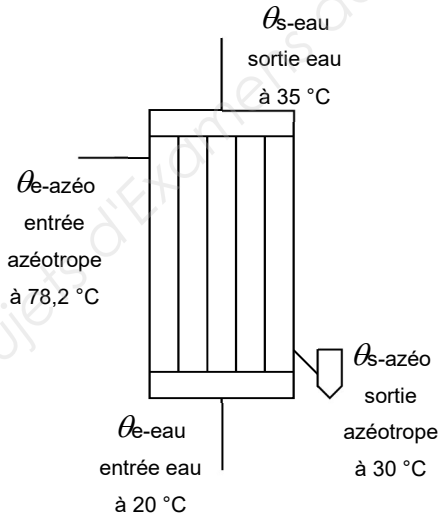
A l'échelle industrielle, l'étape 4 → 5 de la synthèse de la benzocaïne est réalisée en portant à reflux le milieu réactionnel. Les vapeurs, mélange azéotropique eau-éthanol, arrivent en haut de colonne et entrent dans un condenseur tubulaire avec un débit de 25,3 $L \cdot h^{-1}$.

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



Données physiques

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

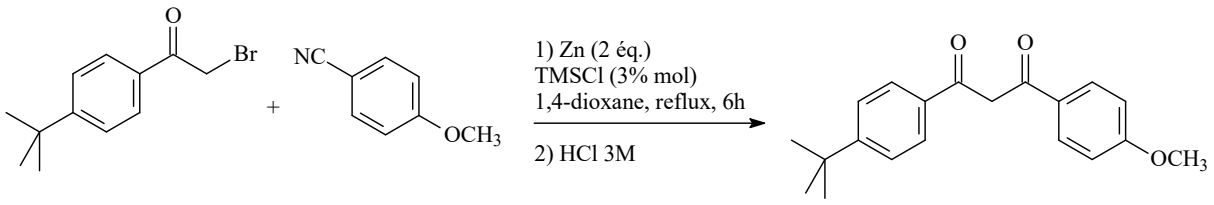
25. Vérifier que le dimensionnement du condenseur est adapté.

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.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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 :



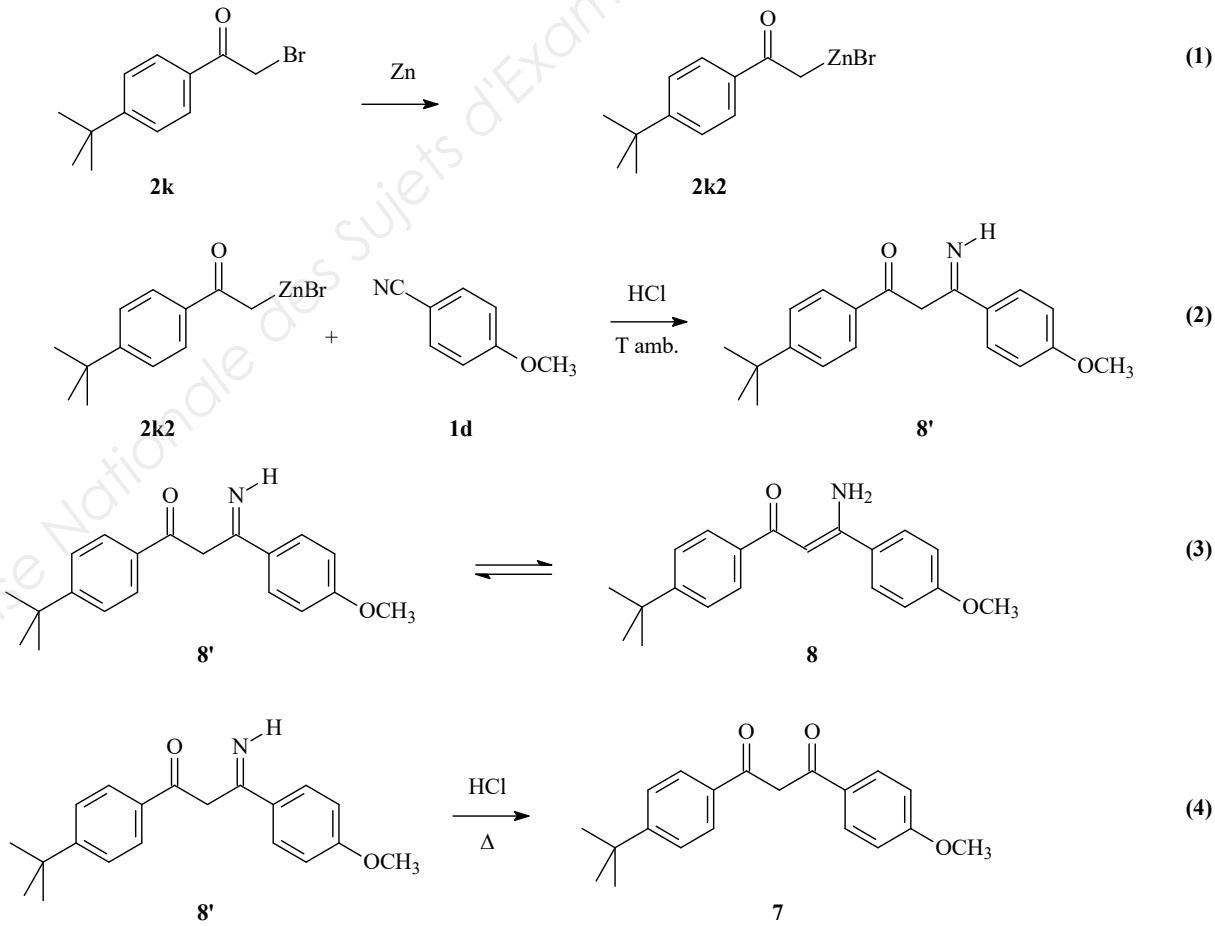
The reaction of Zn (490 mg, 7.5 mmol), 4-methoxybenzonitrile (506 mg, 3.75 mmol), 2-bromo-1-[4-(*tert*-butyl)phenyl]ethan-1-one (962 mg, 3.75 mmol), trimethylsilyl chloride (12 mg, 3 mol-%), 1,4-dioxane (15 mL), 6 h, and HCl (3M, 1 mL) gave compound **7** (70%) as a white solid, m.p. 82 °C. IR: σ = 2963, 2869, 1603, 1507, 1365, 1306, 1261, 1231, 1175, 1111, 1029, 846, 792 cm^{-1}, ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$ + CCl_4, 1:1): δ = 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}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$ + CCl_4, 1:1): δ = 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 cancérogène 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 :



Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

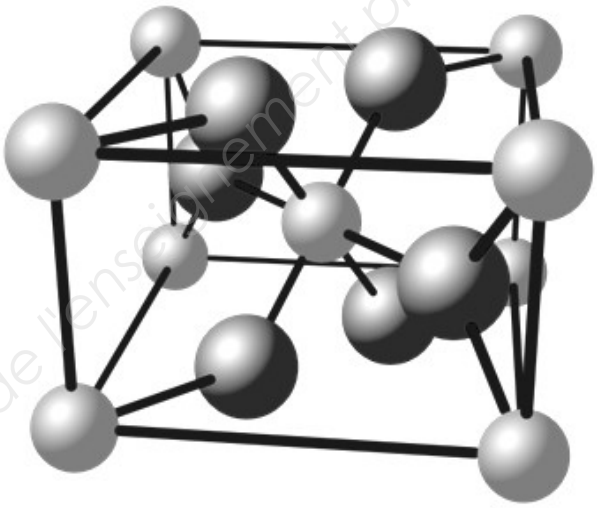
28. Le schéma de synthèse mis en œuvre entraine la formation des isomères **8** et **8'**. Proposer une technique d'analyse rapide à mettre en œuvre permettant de mettre en évidence leur présence.

29. Les auteurs de la publication indiquent: « The UV spectrum of 3-amino enone **8** showed an absorption maximum λ_{max} at 356 nm (log ε = 4.14) with absorption range from 300 nm to 400 nm, similar to that of avobenzone (λ_{max} = 357 nm; log ε = 4.41; range = 320–400 nm). Thus, it should be possible to replace avobenzone **7** in sun-screen 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 TiO_2 ou 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 (Ti^{4+}) et les sphères foncées, plus grosses, à l'intérieur et sur les faces supérieures et inférieures, représentent des ions oxyde (O^{2-}).



Adapté de
http://www.dawgsdk.org/crystal/en/library/rutile#0007

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

TiO_2 phase	Experimental density
Anatase	3,88
Brookite	4,12
Rutile	4,25

*Source : **Marinescu C. et coll.**, DSC investigation of nanocrystalline TiO_2 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 : $62{,}43\times10^{-30}$ m^3.
- Une mesure de densité est ensuite effectuée.

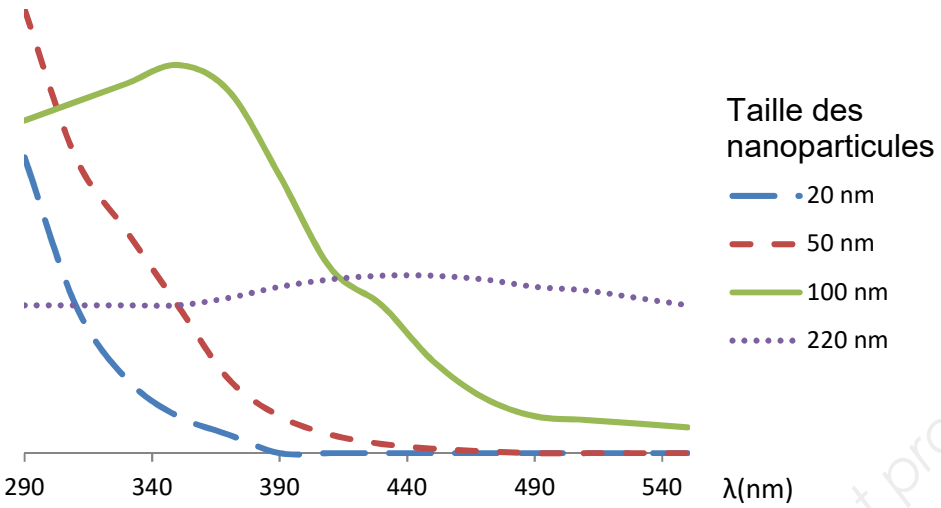
30. Identifier la forme allotropique de l'échantillon sachant que la masse volumique se calcule à l'aide de la relation :

$$\rho = \frac{n.M_{TiO_2}}{N_A.V}$$

Avec
n, nombre moyen de motifs TiO_2 par maille,
M, masse molaire,
V, le volume de maille,
N_A, constante d'Avogadro.

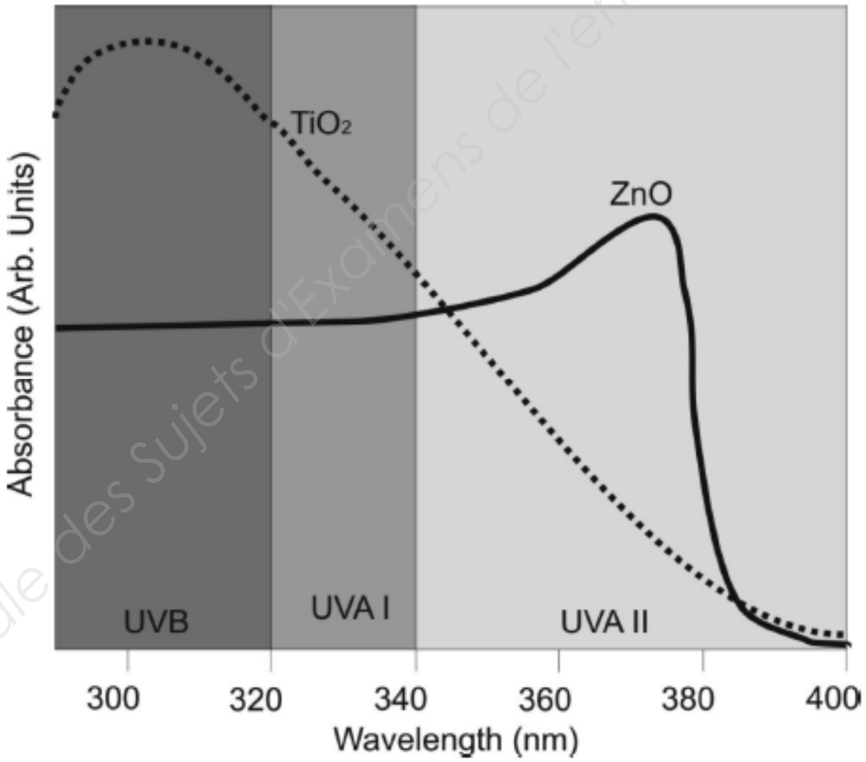
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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 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.

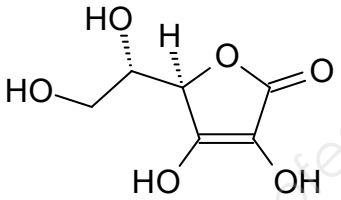
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Partie IV. Les antioxydants des crèmes solaires

Les antioxydants les plus connus sont le ß-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 chaine 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_{I2} = 30 mL d'une solution de diiode à une concentration :
> $C_{I2} \approx 50\ mmol \cdot L^{-1}$,
> - homogénéiser, boucher puis laisser à la pénombre 15 min.
>
> 3. Doser l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration :
> $C_{thio} \approx 100\ mmol \cdot L^{-1}$.

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

Base nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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

$$C_{AA1} = \frac{\left(C_{I2} x E_{I2} - \frac{C_{thio} x V_{1\ thio}}{2} \right)}{E_{AA}}$$

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

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

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

C_{I2} = 48,64 mmol·L^{-1} ; C_{thio} = 94,23 mmol·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 mg
Réalisation de 2 essais.
Obtention de deux volumes à l'équivalence :

$V_{1\ thio,1}$ = 19,00 mL et $V_{1\ thio,2}$ = 19,10 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 mmol·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.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Annexe 1 : données générales

Constantes

Constante des gaz parfaits :	$R = 8{,}31\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6{,}63.10^{-34}\ m^2{\cdot}kg{\cdot}s^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
Vitesse de la lumière :	$c = 3{,}00.10^{8}\ m{\cdot}s^{-1}$

Conversions

$$1\ Å = 10^{-10}\ m$$

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

Relations entre grandeurs

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

$$P.V = n.R.T$$

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

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

Ordres de grandeurs de quelques potentiels standards à 298 K

	Acide déshydroascorbique ($C_6H_6O_6$) / acide ascorbique ($C_6H_8O_6$)	$I_{2(aq)}$ / $I^-_{(aq)}$	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ / $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$
$E°_{/ESH}$ / V	0,2	0,6	0,1

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Annexe 2 : fiche de sécurité du salicylate de benzyle

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateurs de produit

Nom du produit : Salicylate de benzyle

SECTION 2: Identification des dangers

2.1 Classification de la substance ou du mélange

Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008
Irritation oculaire (Catégorie 2), H319
Sensibilisation cutanée (Catégorie 1), H317
Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique (Catégorie 2), H371

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

Classification conformément aux Directives UE 67/548/CEE ou 1999/45/CE

Xi, N	Irritant, Dangereux pour l'environnement	R43, R51/53

Pour le texte complet des Phrases-R mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

2.2 Contenue d'etiquette

Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Pictogramme

Mention d'avertissement	Attention
Mention de danger	
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux.
H371	Risque présumé d'effets graves pour les organes.
Conseils de prudence	
P260	Ne pas respirer les poussières/ fumées/ gaz/ brouillards/ vapeurs/ aérosols.
P280	Porter des gants de protection.
P305 + P351 + P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Informations Additionnelles sur les Dangers	aucun(e)

2.3 Autres dangers - aucun(e)

SECTION 9: Propriétés physiques et chimiques

9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

a)	Aspect	Forme: clair, liquide Couleur: incolore
f)	Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	168 - 170 °C à 7 hPa - lit.
o)	Coefficient de partage: n-octanol/eau	log Pow: 4,0 à 35 °C

Extrait de la fiche de données de sécurité fournie sur le site http://www.sigmaaldrich.com

Base Nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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_{obs} obtenue est comparée à la valeur critique, $F_{critique}$, donnée dans la table de Fisher-Snedecor à un niveau de confiance donné, généralement de 95 %, pour p niveaux et n répétitions :

- $F_{obs} \leq F_{critique}$: hypothèse acceptée ; linéarité vérifiée avec un niveau de confiance de 95 %,
- $F_{obs} > F_{critique}$: 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 $F_{critique}(\nu_1,\nu_2)$ pour un niveau de confiance de 95 %

$\nu_2 = p \times (n - 1)$	$\nu_1 = p - 2$							
	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 :

$$L_D = \frac{3.s(b)}{a} \qquad L_Q = \frac{10.s(b)}{a}$$

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

- La puissance thermique échangée dans un échangeur multitubulaire est :

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

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

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

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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

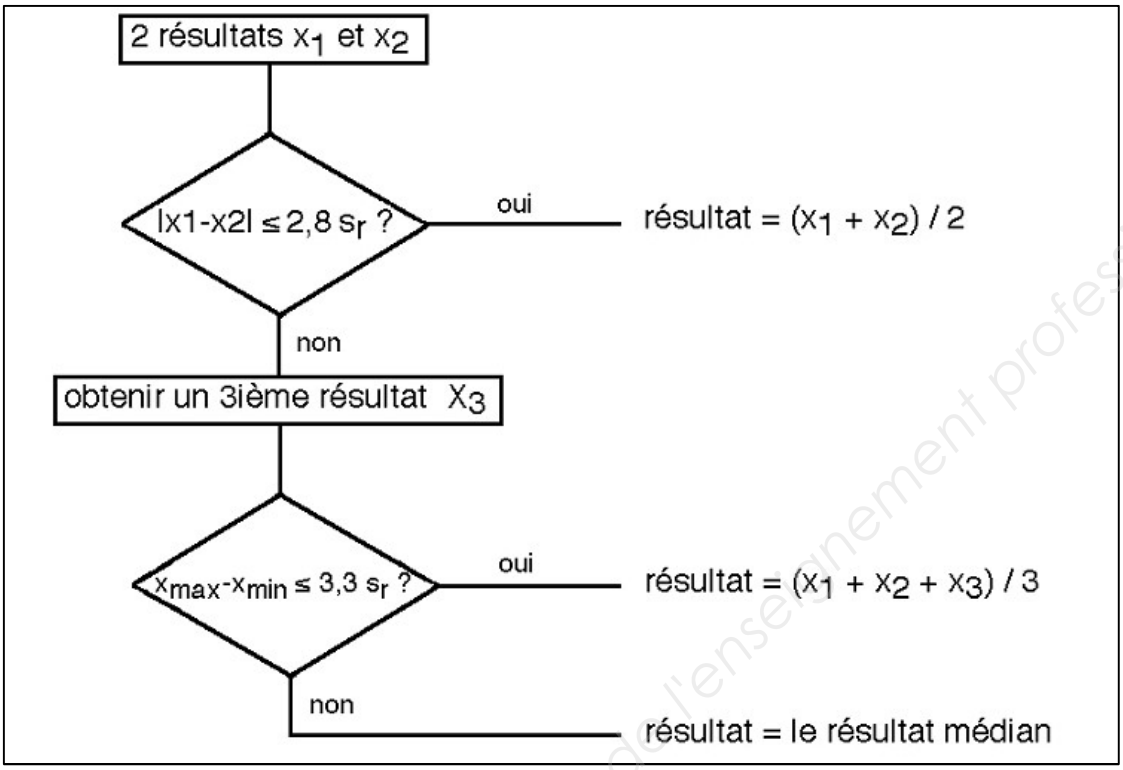
	Coût au kg / €	Densité	Paramètre de solubilité / USI	Sites protogènes	Sites protophiles	Pictogrammes	Phrases H
Tétrahydrofurane	156	0,89	18,5	0	1		H225, H319, H335, EUH019
1,4-Dioxane	96	1,03	20,7	0	2		H225, H319, H335, H351, EUH019, EUH066
Propylène glycol	47	1,04	30,7	2	2	/	/
Ethylène glycol	89	1,11	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.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

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 mmol·L^{-1}.

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Annexe 8 : extrait de la classification périodique des éléments

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

Base nationale des sujets d'examens de l'enseignement professionnel

Annexe 9 : spectroscopie de RMN du proton

Domaines de déplacements chimiques de divers protons

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
>C(cycle)=CH_2	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH_2	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≡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		
-CH=C-CO-	6,8	R-NH-	0,5-3,0
R-CHO	9,9	Ar-NH	3,0-5,0
Ar-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
H-CO-O-	8,0	$CHCl_3$	7,2
H-CO-N<	8,0	H_2O	≈5,0

Domaines de déplacements chimiques de divers ^{13}C

Type de carbone	δ / ppm	Type de carbone	δ / ppm
RCH_3	5-35	$CHCl_3$	77
R_2CH_2	15-50	RCH_2NH_2	20-70
R_3CH	30-60	RCH_2OH et RCH_2OR'	50-90
R_4C	25-40	RNO_2	60-80
$R_2C=CR'_2$	100-150	RC≡N	110-130
RC≡CR'	50-95	$RCONH_2$	150-170
aromatique	110-175	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
RCH_2I	10-40	RCO_2R'	150-180
RCH_2Br	20-40	RCO_2H	160-190
RCH_2Cl	25-90	RCHO et RCOR'	190-220

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel

Copyright © 2026 FormaV. Tous droits réservés.

Ce document a été élaboré par FormaV© avec le plus grand soin afin d'accompagner chaque apprenant vers la réussite de ses examens. Son contenu (textes, graphiques, méthodologies, tableaux, exercices, concepts, mises en forme) constitue une œuvre protégée par le droit d'auteur.

Toute copie, partage, reproduction, diffusion ou mise à disposition, même partielle, gratuite ou payante, est strictement interdite sans accord préalable et écrit de FormaV©, conformément aux articles L.111-1 et suivants du Code de la propriété intellectuelle. Dans une logique anti-plagiat, FormaV© se réserve le droit de vérifier toute utilisation illicite, y compris sur les plateformes en ligne ou sites tiers.

En utilisant ce document, vous vous engagez à respecter ces règles et à préserver l'intégrité du travail fourni. La consultation de ce document est strictement personnelle.

Merci de respecter le travail accompli afin de permettre la création continue de ressources pédagogiques fiables et accessibles.

Copyright © 2026 FormaV. Tous droits réservés.

Ce document a été élaboré par FormaV© avec le plus grand soin afin d'accompagner chaque apprenant vers la réussite de ses examens. Son contenu (textes, graphiques, méthodologies, tableaux, exercices, concepts, mises en forme) constitue une œuvre protégée par le droit d'auteur.

Toute copie, partage, reproduction, diffusion ou mise à disposition, même partielle, gratuite ou payante, est strictement interdite sans accord préalable et écrit de FormaV©, conformément aux articles L.111-1 et suivants du Code de la propriété intellectuelle. Dans une logique anti-plagiat, FormaV© se réserve le droit de vérifier toute utilisation illicite, y compris sur les plateformes en ligne ou sites tiers.

En utilisant ce document, vous vous engagez à respecter ces règles et à préserver l'intégrité du travail fourni. La consultation de ce document est strictement personnelle.

Merci de respecter le travail accompli afin de permettre la création continue de ressources pédagogiques fiables et accessibles.