

## Quelques aspects de la chimie des cosmétiques

### Correction

1.

- montage à reflux :

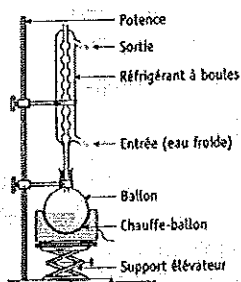


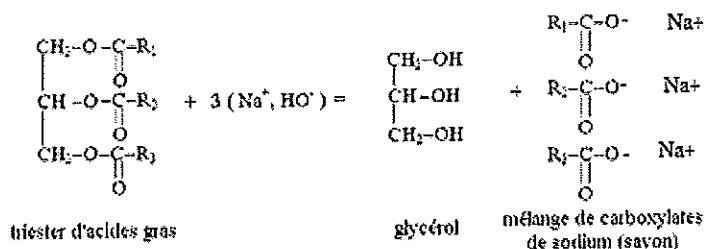
schéma : ballon + réfrigérant à boules + alimentation en eau + 2 pinces + potence

montage en hauteur ; support élévateur + plaque chauffante (ou chauffe ballon)

EI : huile, soude alcoolique

EF : glycérol, ions carboxylate, sodium, Na<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>, EtOH (en supposant la transformation totale et la soude alcoolique en excès – sinon, reste d'huile)

Modélisation de la transformation effectuée :



- distillation simple :

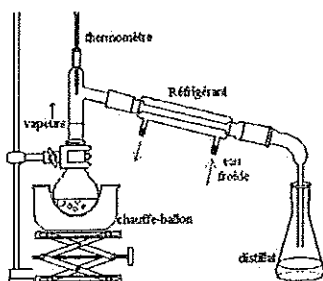


schéma : ballon, colonne, thermomètre, réfrigérant droit, erlenmeyer, pinces (une pour le ballon, une pour le réfrigérant), noix, potence, support élévateur, chauffe-ballon ou plaque chauffante

EF dans le ballon : glycérol, ions carboxylates, Na<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>, reste d'EtOH

- ampoule à décanter :

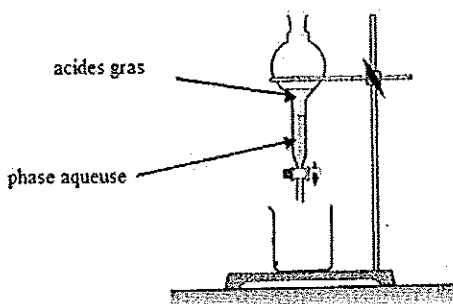


schéma : ampoule, support, bécber

EI avant séparation :

phase supérieure : acides gras (d<1), formés lors de l'ajout d'acide chlorhydrique

phase inférieure : eau, glycérol, ions (d>1)

2. applications du glycérol (=glycérine) : cosmétiques (agent hydratant, solvant, lubrifiant), industrie des explosifs (nitroglycérine), lubrifiant (suppositoires), dentifrices, polymères ...
3. QP Erreurs scientifiques :
- ml au lieu de mL
  - HCl au lieu de solution d'acide chlorhydrique
  - $R_1COONa$  au lieu de  $R_1COO^- + Na^+$
  - Mal exprimé : « les acides gras se séparent »
  - Chiffres significatifs incohérents (5g d'huile – 0,41 g de glycérol obtenu)

Remarque : density se traduit par masse volumique.

Compléments de protocole pour des élèves de lycée (cf schémas ci-dessus) :

Montage à reflux : support élévateur, fixation du réfrigérant à boules à une potence avec deux noix, entrée de l'eau dans le réfrigérant à boules. On chronomètre 15 minutes à partir du moment où le reflux est observé.

Distillation : remplacement du réfrigérant à boules par une colonne de distillation, un thermomètre, un réfrigérant à eau, une allonge coudée au-dessus d'un erlenmeyer. L'embout du thermomètre doit être au niveau du réfrigérant.

Des fiches annexes concernant ces montages auront par exemple été distribuées pendant l'année aux élèves.

Décantation : agiter l'ampoule puis ouvrir le robinet pour dégazer.

Pictogrammes et conseils de sécurité : soude alcoolique et acide chlorhydrique : corrosifs, à manipuler avec des gants (et bien sûr des lunettes de sécurité). Acide chlorhydrique : irritant pour les voies respiratoires, à manipuler sous la hotte.

4. QP Synthèse d'un savon en classe de 3<sup>ème</sup> :

Matériel : ballon et chauffe ballon, réfrigérant à air, spatule, verre de montre, éprouvettes, verre à pied, entonnoir sur support et papier filtre, tube à essais, lunettes (obligatoires), pinces, noix.

*Le réfrigérant à eau est rarement disponible en collège, tout comme les ampoules à décanter. En cas d'absence de chauffe-ballon, la réaction peut être réalisée dans un erlenmeyer ou un tube à essais au bain-marie surmonté d'un réfrigérant à air.*

Substances : huile d'olive, éthanol, pastilles de soude, eau salée.

Protocole : Dans un ballon de 250 mL dans lequel le professeur a introduit 10 g de soude, verser 20 mL d'huile d'olive et 20 mL d'éthanol.

*La manipulation des pastilles de soude est interdite aux mineurs.*

*La mesure d'un volume d'huile à l'éprouvette graduée est plus simple au collège qu'avec les balances électroniques en nombre limité.*

Adapter un réfrigérant à air sur le ballon et chauffer le mélange réactionnel pendant 15 minutes au bain marie. Verser le contenu du ballon dans un verre à pied contenant de l'eau salée afin de faire précipiter le savon.

Le relargage permet de faire précipiter le savon qui pourra ensuite être récupéré par filtration.

Ensuite filtrer le mélange obtenu. Mettre à sécher les morceaux de savon récupérés dans le filtre.

Préciser aux élèves que le savon obtenu contient encore de la soude ; il ne faut pas l'utiliser directement sur la peau.

Caractérisation du produit obtenu : Prélever un peu du savon obtenu et l'introduire dans un tube à essais. Ajouter de l'eau et agiter.

Le savon est caractérisé par son caractère moussant.

Exemple de fiche d'auto-évaluation :

Capacité du socle commun et du programme	Critères de réussite	A/ EA/NA ☺ ☹ ☹
Rechercher, extraire, organiser l'information utile	<ul style="list-style-type: none"> <li>J'ai lu attentivement la liste du matériel, le protocole expérimental et les consignes de sécurité</li> </ul>	
Réaliser Suivre le protocole permettant de réaliser la synthèse d'un savon. Identifier les risques correspondants, respecter les règles de sécurité.	<ul style="list-style-type: none"> <li>J'ai mesuré avec soin à l'éprouvette graduée des volumes d'huile d'olive et d'éthanol</li> <li>J'ai su réaliser le montage à reflux et j'ai surveillé le chauffage du mélange</li> <li>J'ai versé prudemment le contenu du ballon dans un verre à pied contenant l'eau salée</li> <li>J'ai su filtrer et récupérer le savon sur le papier filtre</li> <li>J'ai su caractériser le savon formé par son caractère moussant</li> <li>J'ai respecté les consignes de sécurité.</li> </ul>	
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> <li>J'ai rédigé mes observations avec des phrases courtes et compréhensibles.</li> </ul>	
Autonomie et initiative	<ul style="list-style-type: none"> <li>Je me suis impliqué dans le travail en équipe</li> <li>J'ai travaillé de manière autonome.</li> </ul>	

## 5.

Différents types de catalyse :

- catalyse homogène : réactifs et catalyseur dans la même phase  
exemple : catalyseur de Wilkinson (hydrogénation des alcènes – PN 1973) :  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$   
catalyse acide lors de l'estérification.
- catalyse hétérogène : réactifs et catalyseur dans deux phases différentes  
exemple : synthèse ammoniac (Fe), pots catalytiques (Pt, Rh – Ertl PN 2007)...
- catalyse enzymatique : catalyse grâce à une enzyme (protéine). C'est une catalyse homogène très sélective.  
exemple : amylase de la salive (permet d'hydrolyser l'amidon en glucose) ; protéase et amylase (fabrication de la bière).

Diagramme énergétique :

Exemple considéré :

sans catalyseur : réaction élémentaire (1 étape)

avec catalyseur : 2 étapes ; énergies d'activations plus petites ; énergies de l'EI et EF inchangées

Les énergies d'activations sont plus faibles que précédemment : la réaction est plus rapide.

d'après « les cours de P.Arnaud », ed Dunod

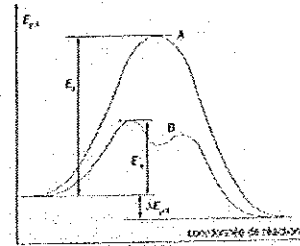


Figure 23.9 - Modification du profil énergétique d'une réaction par la catalyse.

A : réaction non catalysée. B : formation transitoire d'un complexe tétramoléculaire (une réaction simple est remplacée par une réaction complexe qui se fait en deux étapes ayant chacune une énergie d'activation plus faible).  
Dans tous les cas l'énergie de réaction  $\Delta E_{rx}$  reste inchangée, de sorte que les caractères ligands thermodynamiques de la réaction ne sont pas modifiés. La catalyse abaisse l'énergie d'activation d'une réaction en modifiant son mécanisme réactionnel ; ceci est vrai pour la réaction directe et pour la réaction opposée qui se font toutes les deux avec une énergie d'activation plus basse que dans le cas de la réaction non catalysée (exercice 23).

6.

eau (incolor) : inorganique, très polaire, fait des LH }  
 éther (incolor) : organique, peu polaire } Non miscibles  
 $MnO_4^-$ , ion inorganique donc  
 • soluble dans l'eau (interactions ion-dipôle + LH)  
 • non soluble dans l'éther

Ainsi, le bécher A présente deux phases ; la phase inférieure est aqueuse ( $d=1$ ) et celle supérieure étherée ( $d<1$ ). L'ion permanganate est présent uniquement en phase aqueuse, d'où la couleur violette de la phase aqueuse et l'absence de couleur de la phase organique.

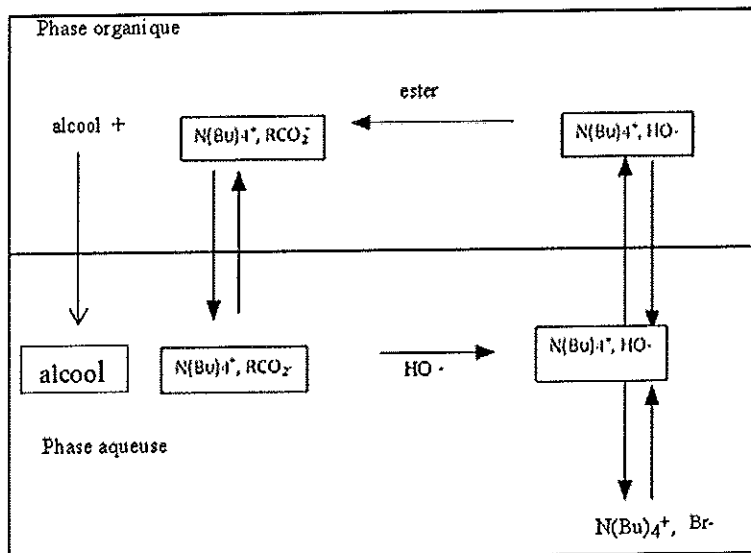
Ion tétrabutylammonium : soluble dans l'eau car ionique et dans l'éther grâce à ses longues chaînes organiques  
 Cet ion peut donc passer en phase organique, accompagné d'un anion (neutralité des phases) comme l'ion permanganate (échange de contre ion), qui colore alors la phase organique.

7.

La réaction met en jeu une solution aqueuse de soude et l'huile. Les deux réactifs sont présents dans deux phases différentes (eau et huile non miscibles) ; la réaction est relativement lente puisqu'elle n'a lieu qu'à l'interface.

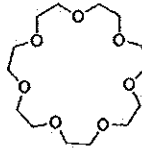
L'ion tétrabutylammonium, soluble en phase aqueuse et organique, emmène l'ion  $HO^-$  de la phase aqueuse vers la phase organique (huile) et permet ainsi aux réactifs d'être dans la même phase d'où une réaction plus rapide.

Rem : l'alcool formé est soluble dans l'eau ; ainsi la phase organique disparaît...



8.

- schéma d'un éther couronne



- catalyseur par transfert de phase car soluble en phase aqueuse et organique : sa très longue chaîne organique le rend soluble en phase organique. Les oxygènes peuvent solvater un cation, l'ensemble devenant alors ionique et donc soluble en phase aqueuse.
- Jean-Marie Lehn a obtenu le prix Nobel de chimie en 1987.

9.

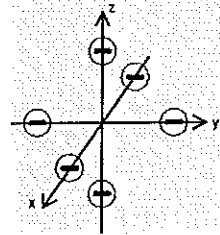
Les n° de CAS sont internationaux et permettent de s'affranchir de la nomenclature.

10.

Théorie du champ cristallin dans la cadre d'un complexe octaédrique (modélisation choisie) :

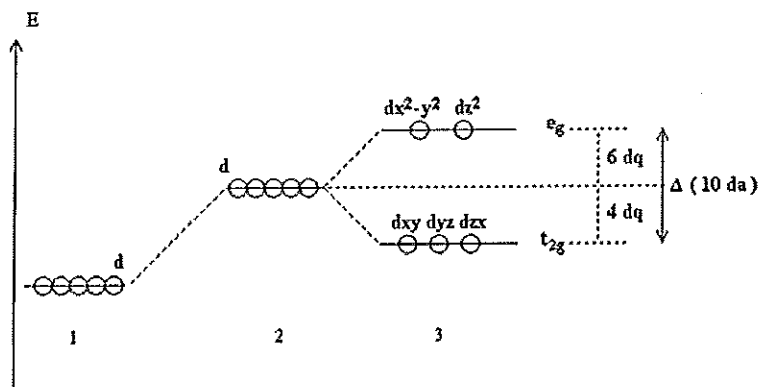
- Le complexe  
 $M + 6L \rightarrow ML_6$

Géométrie du complexe  $ML_6$  :  
 Les ligands sont positionnés sur les  
 Axes Ox, Oy et Oz.



Remarque : l'aqua complexe formé avec l'ion Cu(II) n'adopte pas une vraie symétrie octaédrique ; on choisit de travailler avec la modélisation la plus simple.

- Levée de dégénérescence des orbitales 3d :



Situation n°1 : ion à symétrie sphérique (ion libre) ; les OA 3d sont dégénérées.

Situation n°2 : ion plongé dans une sphère négative (symétrie sphérique conservée) : les OA 3d restent dégénérées mais d'énergie supérieure à la situation précédente (répulsion entre les charges de la sphère).

Situation n°3 : passage en symétrie octaédrique : levée de dégénérescence des OA 3d  
Les charges sont maintenant rassemblées en 6 ligands sur les axes Ox, Oy et Oz.  
Les OA  $3dx^2-y^2$  et  $3dz^2$  sont déstabilisées (répulsion avec les ligands).  
Les OA  $3dxy$ ,  $3dyz$  et  $3dxz$  sont stabilisées (conservation de l'énergie).

Peut alors se produire une transition entre les deux groupes d'orbitales, transition dont la longueur d'onde associée appartient au visible, d'où la couleur.

## 11. QP

Exemple de situation déclenchante :

Présentation de publicités et d'étiquettes de différents shampoings : shampoing à la verveine, au romarin, à l'huile d'olive, à l'huile d'avocat, à la vanille ; shampoings pour cheveux gras, anti-chute... Certains shampoings indiquent dans leur composition la mention « Aqua ».

Question scientifique : Tous les shampoings contiennent-ils de l'eau ?

Liste de matériel : coupelles, compte-gouttes, béchers, sulfate de cuivre anhydre, shampoings à tester.

Exemple de protocole expérimental proposé par un groupe d'élèves : Dans chaque coupelle, déposer un peu de sulfate de cuivre anhydre. Verser à l'aide du compte-gouttes quelques gouttes du shampoing à tester. Observer

*Prérequis* : le test d'identification de l'eau a déjà été étudié.

Conclusion : les shampoings contiennent tous de l'eau.

Atouts des cosmétiques pour la mise en œuvre du test de reconnaissance de l'eau par le sulfate de cuivre anhydre :

- L'eau joue un rôle très important dans les formulations cosmétiques. Par exemple, une crème de soin contient de 60 à 90 % d'eau ; les lotions, gels-douche et shampoings jusqu'à 95 %.
- Autre intérêt : découverte d'une branche professionnelle (industrie des cosmétiques) qui a une image positive auprès du grand public et qui est pourvoyeuse d'emplois, ce qui peut donc susciter des vocations scientifiques.

## 12.

savon (sodium palmate par ex) : nettoyage de la peau

parfum (linalool, limonene...) : pour parfumer le savon

colorants(oxydes de fer, oxydes de chrome...) : pour colorer le savon

complexant (EDTA) : pour éviter la précipitation du savon par complexation des ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  présents dans l'eau

détergent (sodium myreth sulfate) : pour nettoyer la peau

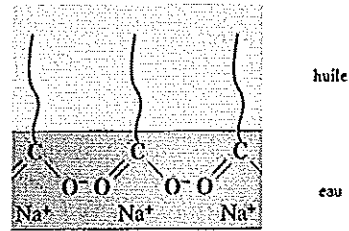
antioxydant (sodium benzoate) : destruction des radicaux libres, conservateur

eau (aqua) : hydratation, solvant

adoucissant (glycerine) : hydratation, douceur de la peau

13.

Le savon se place à l'interface du mélange eau-huile : la tête hydrophile dans l'eau, la queue hydrophobe dans l'huile pour maximiser les interactions attractives avec le solvant :



Queue-solvant organique : interaction de London

Tête ionique-eau : interaction ion-dipôle + LH

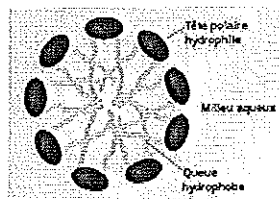
14.

En l'absence d'une des phases, les molécules de savon s'orientent de manière à maximiser les interactions attractives avec le solvant.

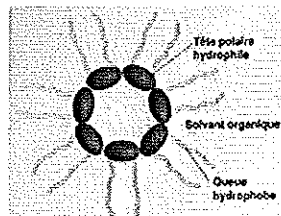
En phase aqueuse, les chaînes organiques se rassemblent, les têtes hydrophiles sont à l'extérieur de la sphère.

En phase organique, c'est l'inverse d'où les deux types de micelles :

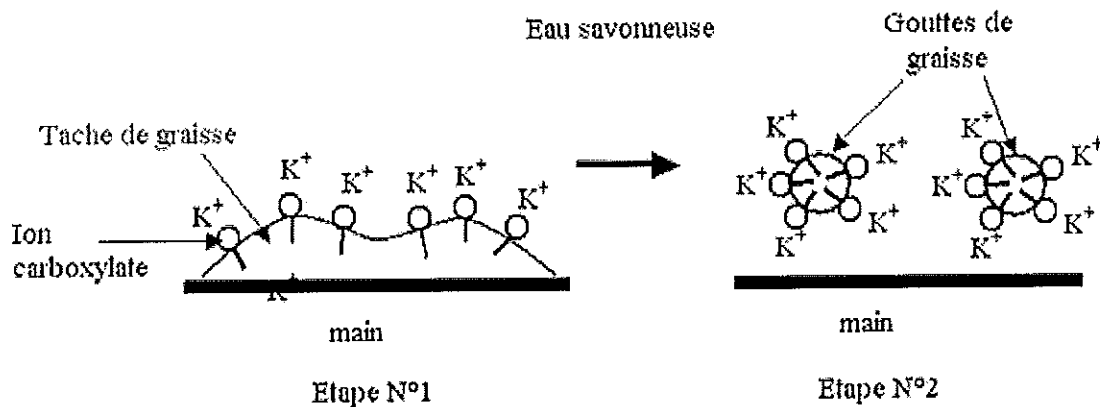
Micelle directe :



Micelle inverse :



15.



Action du savon : la micelle directe arrive sur la tâche de graisse, la micelle "s'ouvre" ; la tâche de graisse est emprisonnée à l'intérieur de la micelle (cœur hydrophobe) et est ainsi éliminée.

16.

<i>Analogies entre savons et détergents</i>	<i>Différences entre savons et détergents</i>
Composé amphiphile	Savon = carboxylate. La tête hydrophile est chargée négativement. Détergent : la tête polaire peut être neutre, cationique ou anionique
Dégraissant	Obtention : Savon : par saponification Détergent : issu du pétrole
Nettoyant	Savon : uniquement agent de nettoyage Détergent : agent de nettoyage et désinfectant

17.

- En l'absence de micelle ( $C < CMC$ )

$$\sigma = (\lambda_{SDS} + \lambda_{Na^+})C$$

$$\sigma = f(C) \text{ est une droite de pente } \lambda_{SDS} + \lambda_{Na^+}$$

- En présence de micelle ( $C > CMC$ ) :

nSDS → micelle

$$EI \quad C \quad 0$$

$$EQ \quad C - nx \quad x$$

$$\text{avec } C - nx = CMC \text{ d'où } x = (C - CMC)/n$$

$$\sigma = \lambda_{SDS} \cdot (CMC) + \lambda_{micelle} \cdot (C - CMC)/n + \lambda_{Na^+} \cdot C$$

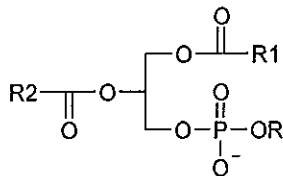
$$\sigma = (\lambda_{SDS} - \lambda_{micelle}/n) \cdot CMC + (\lambda_{micelle}/n + \lambda_{Na^+}) \cdot C$$

$$\sigma = f(C) \text{ est une droite de pente } \lambda_{micelle}/n + \lambda_{Na^+}$$

Or,  $\lambda_{micelle}/n < \lambda_{SDS}$  car la micelle est moins mobile que le tensioactif libre. On observe donc une rupture (diminution) de pente lorsque la micelle se forme d'où  $CMC = 8,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

18. QP En classe de 1<sup>ère</sup> STL, en CBSV :

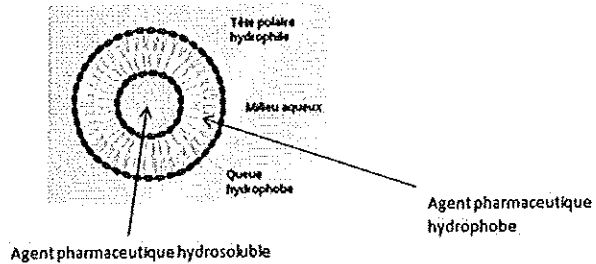
Un phosphoglycéride est un phospholipide, dérivant formellement du glycérol dont deux fonctions alcool sont estérifiées par des acides gras et la troisième par un groupe dérivant de l'ion phosphate.



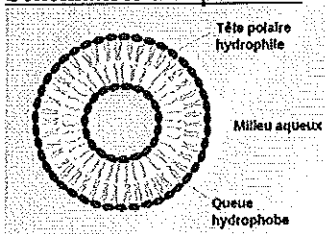


## Capacités attendues :

Analyser la structure de quelques phosphoglycérides pour :



- Repérer la chaîne carbonée hydrophobe (double queue hydrophobe : groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>) et la partie hydrophile (groupe phosphate et le reste de la molécule)
- Interpréter les associations de phospholipides en micelles et en bicouches : la tête hydrophile est en contact avec les molécules d'eau, ce qui aboutit à des structures en bicouche lipidique (2 couches avec les parties hydrophobes à l'intérieur et les parties hydrophiles vers l'extérieur) ou en micelle (ou liposomes : petites sphères creuses ou vésicules, les têtes hydrophiles sont dirigées vers l'extérieur et vers l'intérieur, les queues hydrophobes forment une membrane).
- Schématiser un liposome :



## 19. QP Programme TST2S : 10.2 Saponifications. Applications : micelles, liposomes. Niveau taxonomique 2 « l'élève sait en parler ».

Exemples d'évaluations sommatives :

1. Que signifie hydrophile ? *qui a une affinité pour l'eau.*
2. Que signifie hydrophobe ? *qui est repoussé par l'eau.*
3. Dessiner un liposome
4. Expliquer pourquoi un liposome peut transporter aussi bien des agents pharmaceutiques hydrosolubles que des agents pharmaceutiques hydrophobes. *Un agent pharmaceutique hydrophile peut se loger dans la cavité du liposome, un hydrophobe dans la membrane.*
5. Expliquer pourquoi le transport d'un médicament par un liposome permet d'améliorer son efficacité.

*Un liposome a une structure proche de celle des cellules. Il peut donc transporter un médicament et libérer le principe actif dans la cellule (ce qui augmente l'efficacité du principe actif).*

*Le médicament encapsulé dans le liposome est protégé lors de son transport et ne peut donc subir d'altération, par le milieu extérieur.*

- OU légende d'un schéma de liposome avec les termes : bicouche de phospholipides, région hydrophile, région hydrophobe, médicament hydrosoluble + question n°5.

- OU étude de texte :

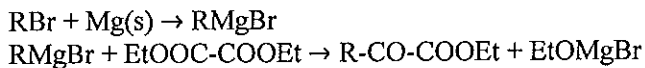
*Les liposomes sont de plus en plus développés dans la recherche pharmaceutique comme vecteurs de médicaments. Un liposome est une petite sphère creuse ou vésicule délimitée par une double couche de molécules phospholipidiques enfermant un petit volume de solvant. Une molécule phospholipidique comporte une tête hydrophile et une double queue hydrophobe. La principale application des liposomes est le transport de substances biologiques ou chimiques préalablement encapsulées dans le liposome. Des médicaments peuvent être ainsi véhiculés jusqu'à leur lieu d'action sans être altérés.*

1. Expliquer les termes : vecteur de médicament, hydrophile, hydrophobe.
2. Expliquer comment un liposome peut encapsuler un médicament hydrosoluble ? Un médicament liposoluble ?
3. Donner deux autres avantages des liposomes.

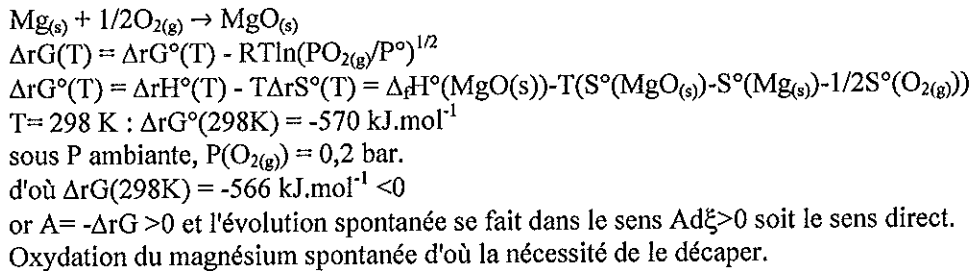
20.

L'acide ascorbique (vitamine C) est un antioxydant utilisé dans la vie courante. Il empêche l'oxydation des composés organiques (par la destruction des radicaux libres).

21.

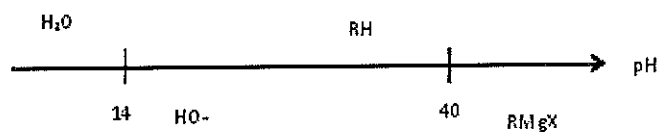


22.

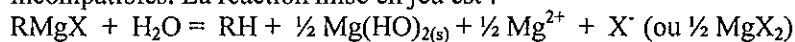


23.

- absence d'eau et de toute espèce protique :



L'eau et l'organomagnésien présentent des domaines de prédominance disjoints. Ils sont donc incompatibles. La réaction mise en jeu est :



- THF : solvant organique, peu polaire, aprotique, basique au sens de Lewis, ce qui lui permet de solvater le magnésien
- basse température pour se limiter à une seule addition sur le diester

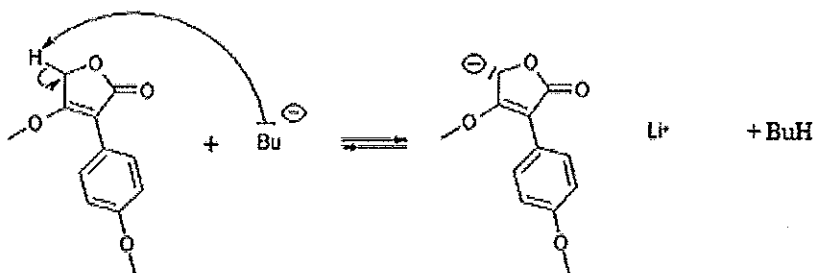
24.

En l'absence de THF, il faut choisir un solvant organique, peu polaire aprotique et basique au sens de Lewis qui ne réagisse pas avec l'organomagnésien : l'éthoxyéthane.

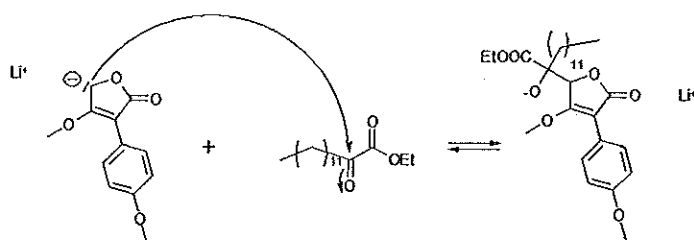
25.

Mécanisme de formation de C :

- Réaction acido-basique conduisant à la base fortement stabilisée par mésomérie :



- Addition nucléophile sur B :



- Par protonation avec le chlorure d'ammonium, on obtient C.

Justification de la régiosélectivité :

L'addition nucléophile peut se faire soit sur la fonction cétone, soit sur la fonction ester. Cette dernière est moins électrophile à cause des effets mésomères donneurs de  $-\text{OEt}$ . D'où le résultat.



28.

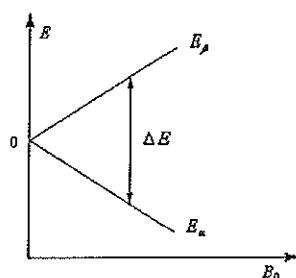
Chromatographie sur gel de silice	CCM
Chromatographie d'adsorption – compétition entre l'adsorption des composés à séparer sur la phase fixe et leur solubilité dans la phase mobile	
Une phase fixe, une phase mobile (éluant)	
L'éluant migre par gravité	L'éluant migre par capillarité
Un seul éluant (pouvant être un mélange de solvants)	Plusieurs éluants successifs peuvent être utilisés afin de récupérer toutes les espèces.
Technique de séparation de produits	Technique d'analyse (identification et pureté)
Utilisation de grandes quantités d'espèces à séparer	Utilisation de petites quantités d'espèces à analyser

29.

Principe de la RMN : les spins nucléaires  $I$  se comportent comme de petits aimants capables d'interagir avec un champ magnétique.

En l'absence de champ magnétique extérieur, il y a dégénérescence des niveaux associés aux nombres quantiques  $m_I = \frac{1}{2}$  et  $-1/2$ .

En présence de champ magnétique, il y a levée de dégénérescence des niveaux énergétiques :



- Cas du proton libre

Des noyaux dans l'état  $E_\alpha$  peuvent alors absorber de l'énergie (par exemple sous forme de photons) pour passer dans l'état  $E_\beta$ . La fréquence des photons (= fréquence de Larmor) de l'onde électromagnétique qui permettent cette transition (ou d'entrer en résonance) est telle que :

$$h\nu_0 = \Delta E = \hbar\gamma B_0$$

soit

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

- Cas d'un proton d'une molécule

Lorsque l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison, le champ magnétique régnant au niveau du noyau est différent du champ magnétique appliqué  $B_0$  :  $B_{\text{effectif}}$  est le champ auquel est soumis le noyau.  $B_{\text{effectif}} < B_0$ .

$$\overrightarrow{B_{\text{effectif}}} = \overrightarrow{B_0}(1 - \sigma)$$

Avec  $\sigma$  : constante d'écran, indépendante du champ magnétique appliqué, mais fonction de l'environnement chimique du noyau.

Condition de résonance :

La résonance du noyau X se produit donc lorsque :

$$h\nu_X = \Delta E = \hbar\gamma B_{\text{effectif}} = \hbar\gamma B_0(1 - \sigma)$$

$$\text{Soit } \nu_X = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi} \text{ ou } B_0 = \frac{2\pi\nu_X}{\gamma(1-\sigma)}$$

### 30.

Définition du déplacement chimique :

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ en ppm}$$

Avec  $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  ;  $\nu_R$  la fréquence de résonance de la référence

$$\Delta\nu = \nu_X - \nu_R = \frac{B_0\gamma}{2\pi} (\sigma_R - \sigma_X)$$

$$\text{Soit } \delta = (\sigma_R - \sigma_X) \cdot 10^6$$

Le déplacement chimique permet de s'affranchir de  $B_0$  donc de l'appareil utilisé.

### 31. QP

Les lettres m, s, d, signifient multiplet, singulet, doublet. En TS, les élèves étudient la règle des « n+1 » uplets (multiplicité du signal) et doivent savoir relier la multiplicité du signal au nombre de voisins. Singulet = 0 voisin ; doublet = 1 voisin...

### 32.

Origine du doublet à un niveau post bac :

On considère une interaction entre un proton  $H_A$  et  $H_X$  voisins de déplacements chimiques assez différents.



Le signal correspondant au proton  $H_A$  apparaît sous forme d'un doublet.

- Lorsqu'un proton  $H_A$  est en interaction avec le proton  $H_X$  d'énergie  $E_\alpha$  ou  $E_\beta$  tout se passe comme si le champ magnétique

$$\vec{B}_{\text{effectif}} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$$

était remplacé par un champ

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_0(1 - \sigma) \pm \vec{b}_X$$

avec  $\vec{b}_X$  le champ local colinéaire à  $\vec{B}_{\text{effectif}}$  et créé par  $H_X$ . Le proton  $H_A$  peut donc résonner à deux fréquences différentes (puisque deux valeurs de champ magnétique), d'où le doublet.

33. QP Notions du programme de terminale S illustrées par ce mécanisme :

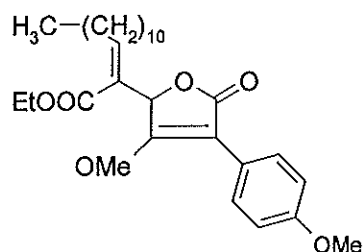
- Grandes catégories de réactions en chimie organique : élimination.
  - Site donneur et site accepteur de doublets d'électrons
  - Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.
  - Catalyse homogène
- Remarque : la notion de lacune électronique est hors programme en terminale S.

34.

Lors de la déshydratation on obtient en majorité l'alcène le plus stable.

On peut également obtenir par déshydratation de C,

le composé D' :



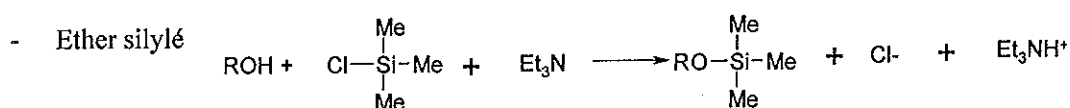
D est fortement stabilisé par mésomérie (délocalisation avec ester et oxygène du cycle), alors que D' l'est moins (seulement avec l'ester).

D est donc le composé le plus stable. Il est donc majoritaire.

35. On a protégé le groupe hydroxyle dans cette synthèse pour éviter qu'il ne réagisse avec le BuLi, lors de la synthèse de C.

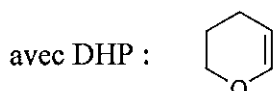
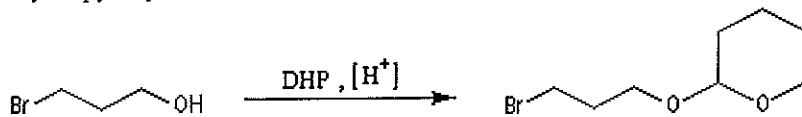
36.

Autre exemple de groupement protecteur de la fonction HO- :

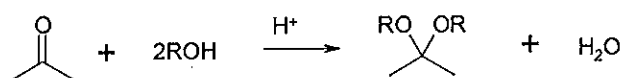


- THP,

protection de l'alcool par réaction avec le DHP en catalyse acide pour conduire à un éther de tétrahydropyranyle



- Acétal



37.

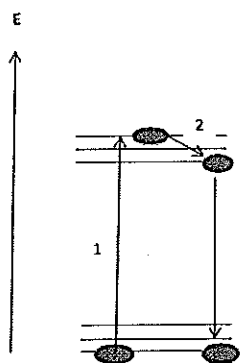
Le passage de F à G met en jeu une saponification.

38.

Ion superoxyde  $\text{O}_2^-$  (13 électrons à répartir)  $\ominus \text{ | } \bar{\text{O}}-\bar{\text{O}} \cdot$

Monoxyde d'azote (11 électrons à répartir) :  $\text{ | } \bar{\text{N}}=\bar{\text{O}}$

Peroxynitrite -OONO, (24 électrons à répartir) :  $\ominus \text{ | } \bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{O}}$



39. QP

- Prérequis : interaction lumière-matière ; quantification des niveaux d'énergie de la matière
- Le diagramme énergétique d'une molécule a l'allure simplifiée ci-contre

- Une molécule dans son état fondamental (état le plus stable) absorbe un photon d'énergie  $h\nu_A$  qui la fait passer dans un état excité d'énergie supérieure (1). La molécule a tendance à perdre l'énergie gagnée afin de se stabiliser. Ceci s'effectue en deux étapes :

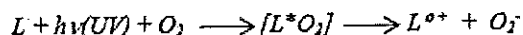
- transition vers un niveau d'énergie inférieure sans émettre de radiation (de lumière) (2),
- puis transition vers l'état le plus stable, avec émission d'un photon d'énergie  $h\nu_F$  de plus faible énergie donc de plus grande longueur d'onde que le photon absorbé (3).



40.

Mesure de l'activité oxydante de l'acide pulvinique :

Le radical superoxyde est généré photochimiquement, par excitation d'un photosensibilisateur, le luminol L, en présence de dioxygène :



En présence d'une espèce antioxydante, une partie des radicaux  $O_2^-$  va être captée ; les radicaux restés libres vont être ensuite détectés par luminescence (fluorescence), grâce au luminol. L'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration de l'espèce luminescente, soit à la concentration en radicaux superoxydes n'ayant pas réagi.

Par comparaison avec une mesure de l'intensité fluorescente, réalisée en l'absence d'antioxydant ou avec un composé référent, on peut donc déterminer la quantité d'ions superoxyde n'ayant pas réagi et donc l'efficacité de l'antioxydant étudié.

Le luminol joue un double rôle : il permet la formation

- de l'ion superoxyde, ion utilisé pour évaluer l'activité antioxydante de l'acide pulvinique
- de l'ion aminophtalate, par réaction avec les radicaux superoxydes non consommés par l'antioxydant, ion fluorescent.

41.

Quand le DPPH (radical violet, fortement absorbant à 517 nm) est réduit par l'antioxydant, il se transforme en DPPH<sub>2</sub>, jaune et faiblement absorbant à 517 nm. La quantité de matière de DPPH<sub>2</sub> formé est égale au nombre de moles d'électrons échangés soit à la quantité de matière d'antioxydant ayant réagi, ce qui détermine son efficacité.

Grâce à un suivi spectrophotométrique à 517 nm, on peut donc déterminer l'efficacité de l'antioxydant, en mesurant la diminution de l'absorbance, proportionnelle à la concentration restante en DPPH :

en notant AH, l'antioxydant

DPPH	+	AH	=	DPPH <sub>2</sub>	+	A
C <sub>0</sub>		C <sub>1</sub>				
C <sub>0-x</sub>		C <sub>1-x</sub>		x		x

On a  $A = |\epsilon([DPPH]_0 - [DPPH_2])|$  à 517 nm.

#### 42. QP

En 1<sup>ère</sup> S, la compétence attendue est : Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce colorée à partir d'une courbe d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert.

On peut utiliser, par exemple, comme anti-oxydant l'acide ascorbique. On peut ainsi vérifier la teneur d'ampoules de Lascorbine 1000 de 5mL.

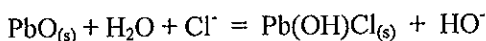
- On dilue 20 fois le contenu d'une ampoule à l'aide d'une fiole jaugée de 100 mL.
- On réalise une gamme d'étalonnage à partir d'acide ascorbique de concentration  $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Longueur d'onde de travail : 265 nm ou 400 nm si le spectrophotomètre ne fonctionne qu'en lumière visible.
- A partir de la droite d'étalonnage et de l'absorbance de la solution diluée de Lascorbine, on détermine la concentration de la solution de Lascorbine, puis la teneur de l'ampoule de Lascorbine.

Soit :

- Fabrication de la gamme étalon
- Choix de la longueur d'onde de travail
- Traçage de la droite d'étalonnage
- Détermination de la concentration

#### 43.

Equation de la réaction de la synthèse de la Laurionite :



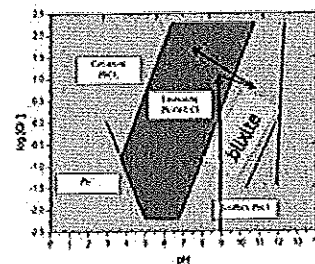
#### 44.

Pour s'assurer que la solution a perdu toute sa causticité, on peut utiliser du papier pH ou un pH-mètre.

#### 45.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de sodium à PbO, on forme la laurionite, ainsi que de la soude. Ainsi, on tend à sortir du domaine d'existence de la laurionite, pour arriver dans celui de la blixite.

Afin de parer à ce problème, les égyptiens ont éliminé l'eau (et donc l'hydroxyde) et réajouté du chlorure de sodium, diminuant ainsi le pH ce qui permet de bien se retrouver dans le domaine de stabilité de la laurionite.



46.

$$Q = \frac{[HO^-]}{[Cl^-]}$$

L'affinité chimique vaut  $A = RT \ln \frac{K}{Q}$ .

A l'équilibre chimique  $A=0$  :  $Q=K$

Lorsque l'on retire l'eau (et donc  $HO^-$ ),  $[HO^-]$  diminue ; on ajoute alors du sel de roche donc  $[Cl^-]$  augmente.




Bilan  $Q$  diminue, alors  $Q < K$  et  $A > 0$ .

L'évolution se fait dans le sens  $A.d\xi > 0$  soit le sens direct.

L'équilibre est donc déplacé dans le sens de formation de la laurionite.

Rem : n'ayant aucune information sur l'enthalpie standard de la réaction, nous ne pouvons discuter du rôle de la température de l'eau ajoutée.

47.

 nocif ou irritant	 danger pour la santé	 dangereux pour l'environnement
---	--	---

Lettre « H » = hazard (danger) dans le système SHG (système général harmonisé)

Lettre « P » = conseil de prudence dans le système SHG

48.

Une ingestion de plomb provoque le saturnisme. De nombreux enfants en ont été atteints car la céruse a un goût sucré ; ils mangent les écailles de peinture...

49.

Le pigment blanc actuellement utilisé dans les peintures est l'oxyde de titane.