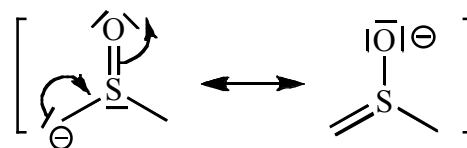


DL n°3 : Corrigé

Problème 1 : Extrait de synthèse organique (d'après E3A 2016 PC, extrait)

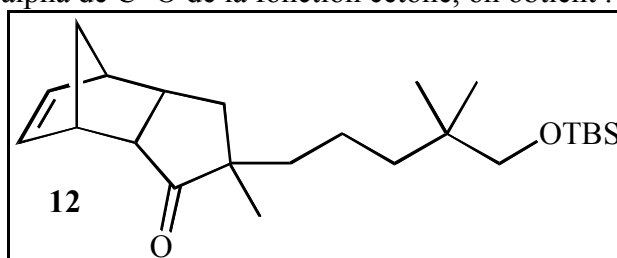
E13) Le dégagement gazeux est du dihydrogène issu de la réaction acide-base entre la base forte NaH et le H en alpha de S=O du DMSO. Ce H en alpha de S=O du DMSO est relativement acide car la base conjuguée est stabilisée par mésomérie :



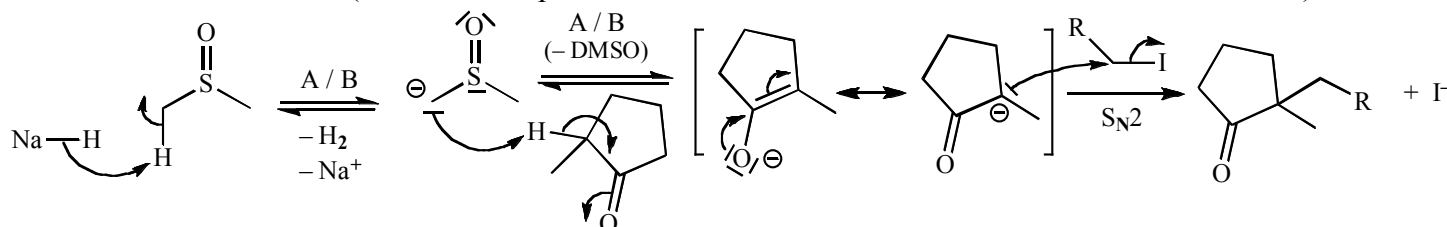
E14) La solution aqueuse saturée en chlorure de sodium permet d'éliminer les dernières traces d'espèces hydrophiles présentes dans la phase organique (ions Na^+ et I^- issus de la réaction impliquant NaH et le dérivé iodé), tout en évitant une solubilisation des espèces organiques (solubilité très faible dans l'eau salée).

Elle permet également d'éliminer une grande partie de l'eau de la phase organique grâce à une différence de densité plus importante entre la phase organique et l'eau salée (relargage).

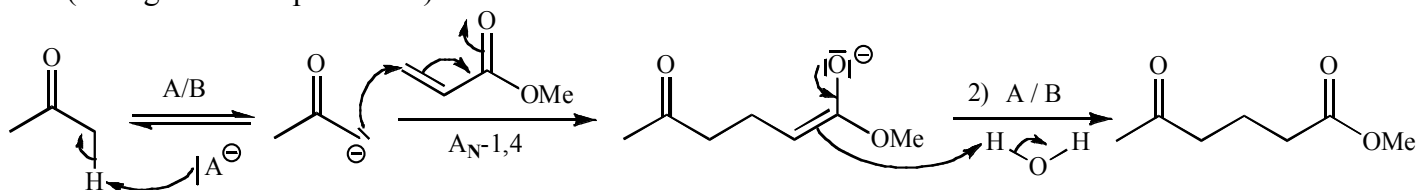
E15) – Par alkylation en alpha de C=O de la fonction cétone, on obtient :



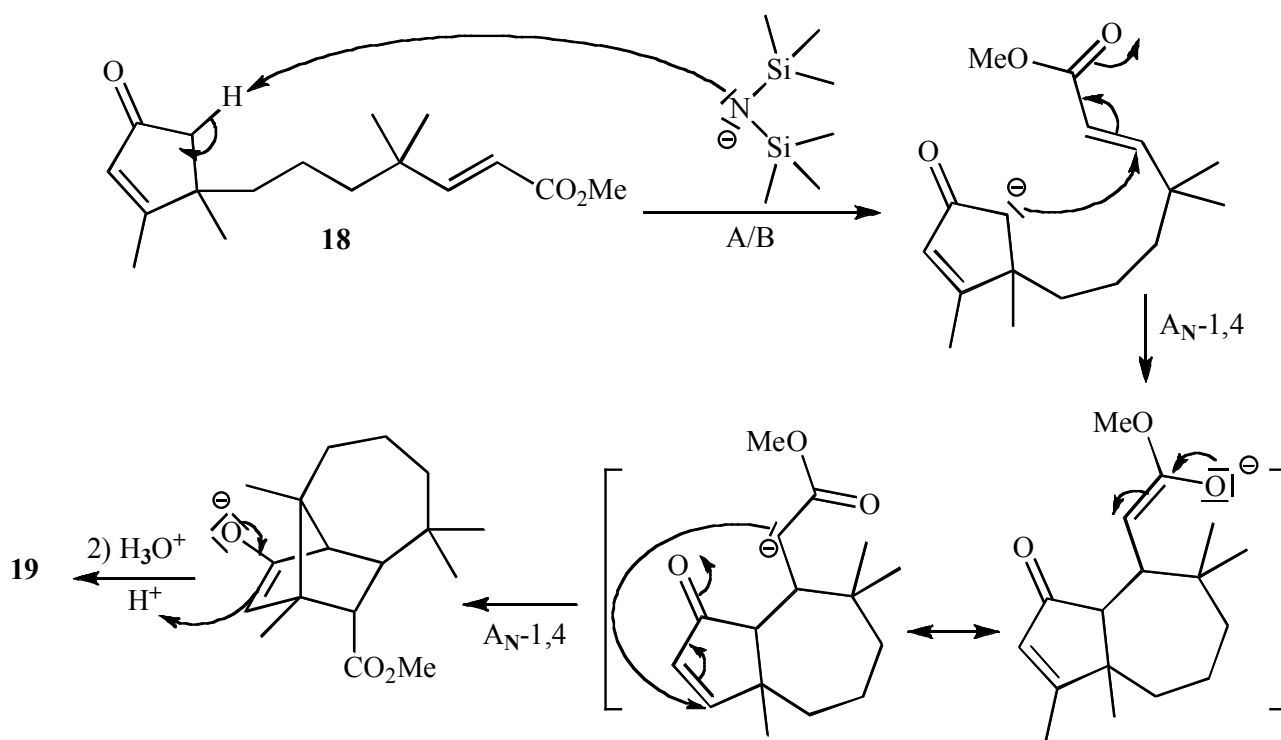
– Mécanisme (en tenant compte de la réaction acide-base entre NaH et le solvant DMSO) :



E21) On réalise une addition de Michael ($A_N-1,4$) de l'ion énolate sur le propénoate de méthyle (analogue à une alpha-énone) :

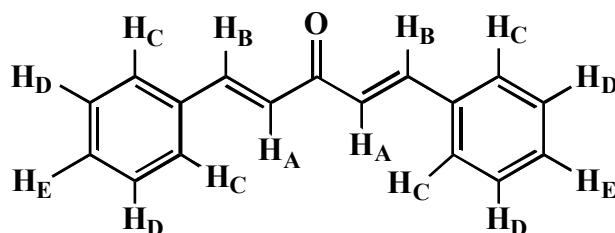


E22) On réalise une addition de Michael ($A_N-1,4$) d'un ion énolate sur l'ester conjugué, suivie d'une deuxième addition de Michael de l'énolate intermédiaire obtenue sur la cétone conjuguée :



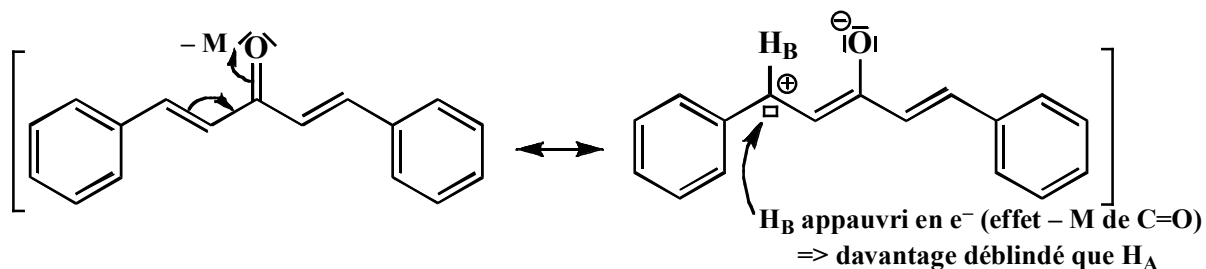
Problème 2 : La dibenzalacétone (inédit)

1) On identifie les 5 familles de protons sur la structure complète de la dibenzalacétone :

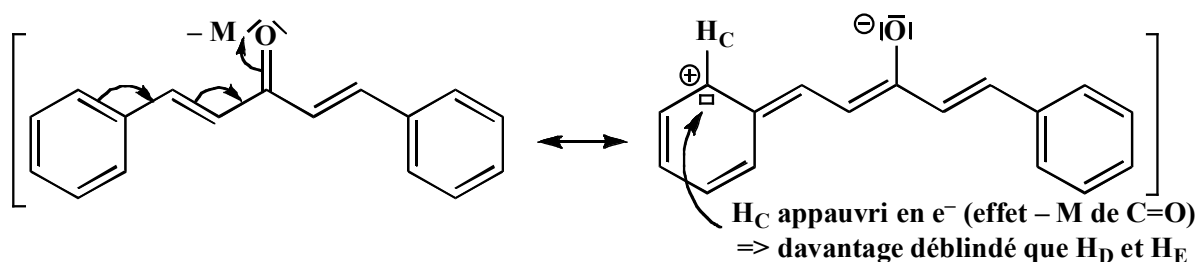


δ (ppm)	Attribution et intégration	Multiplicité justifiée
7,77	2 H_B (H vinylique, davantage déblindé que H_A , par effet $-M$ de $C=O$: $\delta_B > \delta_A$)	Doublet car couplé en 3J à 1 H_A
7,64	4 H_C (H aromatique, davantage déblindé que H_D et H_E , par effet $-M$ de $C=O$)	massif car couplé en 3J à 1 H_D et en 4J à 1 H_E (doublet de doublets en théorie, mais déformé => massif)
7,43	4 H_D + 2 H_E (H aromatiques)	Massif (superposition de 2 signaux)
7,11	2 H_A (H vinylique)	Doublet car couplé en 3J à 1 H_B

Justifications complémentaires (déblindage et donc augmentation de δ par effet $-M$ de $C=O$) :



remarque : l'effet $-I$ de $C=O$ qui déblindé H_A est moins fort que l'effet $-M$ déblindant H_B .

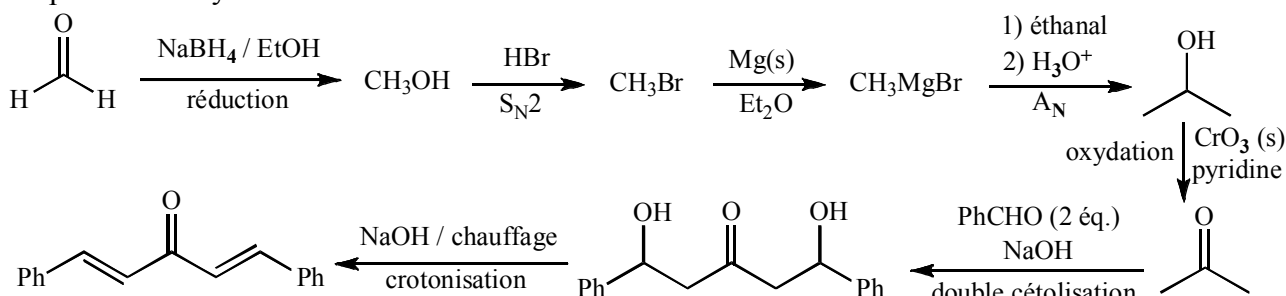


2) Pour créer les deux liaisons $C=C$ en α de $C=O$ de la dibenzalacétone, on peut envisager une double séquence de céto-lisation-crotonisation à partir de propanone et de deux équivalents de benzaldéhyde, selon le schéma rétrosynthétique ci-contre.

La propanone est obtenue par synthèse magnésienne entre l'éthanal et le bromure de méthylmagnésium (préparé à partir du méthanal), puis oxydation de la fonction alcool secondaire.

Pour la synthèse globale, il s'agit donc de commencer par préparer l'organomagnésien à partir du méthanal (modification de fonction).

Proposition de synthèse de la dibenzalacétone :



3) Pour évaluer la concentration C_{dba} de dibenzalacétone nécessaire, on utilise la loi de Beer-Lambert (loi linéaire pour de faibles concentrations), en supposant que seule la dibenzalacétone absorbe les UV B (responsables des coups de soleil d'après le document 1) :

$$A = \epsilon_{dba} \cdot l \cdot C_{dba}$$

Il faut donc évaluer l'absorbance A souhaitée pour la crème, le coefficient d'absorption molaire ϵ_{dba} et l'épaisseur l de la crème solaire sur la peau.

* Le document 1 donne la définition de l'indice de protection IP, qui revient à $IP = I_0/I_t$, avec I_0 intensité incidente et I_t intensité transmise par la crème solaire. On en déduit l'absorbance (minimale) souhaitée pour la crème dans le domaine des UV B :

$$A = \log(I_0/I_t) = \log IP = \log 20$$

Remarque : la courbe du document 2 donnant le % d'UV absorbés en fonction de IP permet également d'accéder à cette valeur. En effet, pour un $IP = 20$, on voit que $I_{\text{absorbé}} \approx 0,95 \cdot I_0$

$$\Rightarrow I_t \approx 0,05 \cdot I_0 \Rightarrow A = \log(I_0/I_t) = \log(1/0,05) = \log 20$$

* le document 3 donne le spectre UV de la dibenzalacétone, qui absorbe bien entre 315 et 280 nm (région des UV-B responsables des coups de soleil), avec $\epsilon_{dba} > 1,2 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (la

valeur minimale du coefficient d'absorption molaire ϵ_{dba} correspond à une $\lambda = 280 \text{ nm}$). Après conversion, on a donc : $\epsilon_{\text{dba}} > 1,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans l'éthanol, supposé identique dans la crème

* Enfin, le document 1 indique qu'il faut $m_{\text{crème}} = 2 \text{ mg}$ de crème sur $S = 1 \text{ cm}^2$ de peau pour obtenir l'IP indiqué sur le produit commercial. Or le volume de crème étalée sur la peau peut s'exprimer de deux manières : $V_{\text{crème}} = l \cdot S = m_{\text{crème}} / \rho_{\text{crème}}$

On en déduit l'ordre de grandeur de l'épaisseur l de la crème étalée sur la peau, en supposant une densité de la crème de l'ordre de 1 (soit une masse volumique $\rho_{\text{crème}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) :

$$l = m_{\text{crème}} / (\rho_{\text{crème}} \cdot S) = 0,0020 \text{ cm}$$

Conclusion : la loi de Beer-Lambert donne alors la concentration minimale de dba nécessaire :

$$C_{\text{dba}} = A / (\epsilon_{\text{dba}} \cdot l) = 0,054 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

valeur suffisamment faible pour considérer que la loi de Beer-Lambert doit être respectée ici, mais qui dépend de la véritable valeur de la masse volumique de la crème solaire.

* Détermination de la fraction massique w_{dba} en dba :

$$C_{\text{dba}} = \frac{n_{\text{dba}}}{V_{\text{crème}}} = \frac{m_{\text{dba}} / M_{\text{dba}}}{m_{\text{crème}} / \rho_{\text{crème}}} = \frac{w_{\text{dba}} \rho_{\text{crème}}}{M_{\text{dba}}}$$

$$\Rightarrow w_{\text{dba}} = \frac{C_{\text{dba}} M_{\text{dba}}}{\rho_{\text{crème}}} = \frac{0,054 \times 234}{1000} = 0,013 = 1,3 \%$$

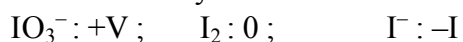
pour l'application numérique : $\rho_{\text{crème}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$!!!

remarque : la fraction massique w_{dba} peut s'exprimer indépendamment du choix de la masse volumique de la crème. En effet :

$$w_{\text{dba}} = \frac{C_{\text{dba}} M_{\text{dba}}}{\rho_{\text{crème}}} = \frac{A \cdot M_{\text{dba}}}{(\epsilon_{\text{dba}} l) \rho_{\text{crème}}} = \frac{A \cdot M_{\text{dba}} \cdot S}{\epsilon_{\text{dba}} m_{\text{crème}}} = 0,013 = 1,3 \%$$

Problème 3 : Dosage de thiol (Agro-Véto B ENSA 2012)

15. Le calcul du nombre d'oxydation de l'iode dans les différentes espèces donne :



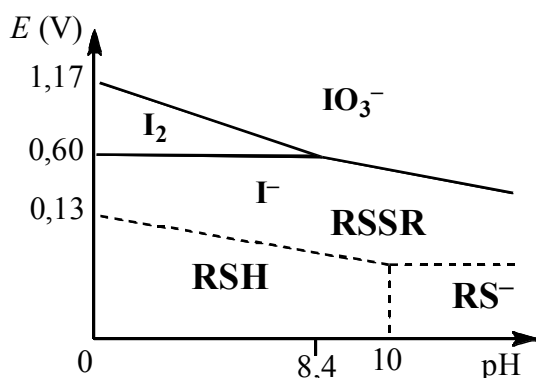
Comme le nombre d'oxydation augmente lorsque le potentiel augmente, on en déduit directement les domaines de stabilité : $A = \text{IO}_3^-$; $B = \text{I}_2$ et $C = \text{I}^-$.

16. Soit la demi-équation rédox associée au couple étudié : $\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$.

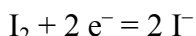
La relation de Nernst donne alors : $E = E^\circ + 0,01 \log (h^6 [\text{IO}_3^-] / [\text{I}^-]) = \text{cte} - 0,06 \text{ pH}$.

D'où la pente demandée $p = -0,06 \text{ V} \cdot \text{pH}^{-1}$.

17. Les potentiels apparents donnés (tracés en pointillés) correspondent aux frontières entre le domaine du disulfure (oxydant) au-dessus et ceux du thiol ou du thiolate en dessous (réducteurs). On remarque la continuité du potentiel pour $\text{pH} = \text{pK}_a (\text{RSH} / \text{RS}^-) = 10$.

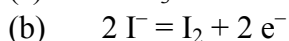
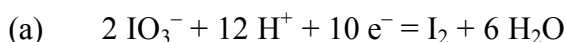


On constate que les domaines du diiode et du thiol sont disjoints. Le diiode oxyde donc le thiol en disulfure :

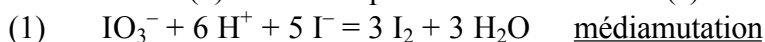


D'où le bilan de la réaction : $2 \text{RSH} + \text{I}_2 = \text{RS-SR} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$.

18. Lors de l'étape n°1, l'ajout d'acide sulfurique permet d'abaisser le pH de la solution aqueuse. Pour $\text{pH} < 8,4$, les domaines de prédominance de l'ion iodate et l'ion iodure sont disjoints. La réaction rédox entre les ions iodure et iodate conduit alors à la formation de diiode, responsable de la coloration brune de la solution.



Le bilan de la réaction rédox (1) est obtenu par la combinaison $1/2.(a) + 5/2.(b)$:



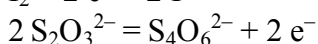
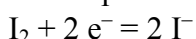
19. Étape n°2 : l'addition de solution commerciale à la solution de diiode formé précédemment conduit à l'oxydation de l'acide thioglycolique en disulfure d'après la question 17. Le bilan de la réaction est :



$$K^\circ_2 = 10^{\frac{2}{0,06} (E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} - E^\circ_{\text{RSSR/RSH}})} = 10^{14,7}$$

réaction quasi-totale car $K^\circ_2 > (10^4)^2$ (pour 2 électrons échangés)

Étape n°3 : si l'on cherche à doser l'acide thioglycolique, il faut que le diiode soit en excès a priori. L'ajout de thiosulfate permet donc de doser le diiode restant en solution.



D'où le bilan de la réaction de titrage : (3) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

$$K^\circ_3 = 10^{\frac{2}{0,06} (E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} - E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})} = 10^{14,7}$$

réaction quasi-totale car $K^\circ_3 > (10^4)^2$ (pour 2 électrons échangés)

20. - À l'équivalence du titrage (3) par l'ion thiosulfate, on a : $n_{\text{I}_2 \text{ restant}} = 1/2 n_{\text{thiosulfate}}$

Comme tout l'acide thioglycolique a réagi par la réaction (2), on a : $n_{\text{I}_2 \text{ restant}} = n_{\text{I}_2 \text{ formé par (1)}} - 1/2 n_0$

où n_0 désigne le nombre de mol d'acide thioglycolique contenu dans l'échantillon.

Enfin, l'ion iodate est en défaut lors de l'étape n°1, donc : $n_{\text{I}_2 \text{ formé par (1)}} = 3.n_{\text{IO}_3^-}$

D'où : $n_0 = 2.(n_{\text{I}_2 \text{ formé par (1)}} - n_{\text{I}_2 \text{ restant}}) = 2.(3.n_{\text{IO}_3^-} - 1/2 n_{\text{thiosulfate}}) = 6.C_1V_1 - C_2V_{\text{eq}}$.

A.N. : $n_0 = 7,20.10^{-4}$ mol d'acide thioglycolique dans l'échantillon

- On en déduit alors la quantité n d'acide thioglycolique par gramme de permanente :

$$n = n_0 / m_0 = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$$

- La masse molaire de l'acide thioglycolique vaut $M = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$. On en déduit que la permanente contient $m = n.M = 5,52 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ d'acide thioglycolique par gramme de produit commercial, ce qui représente donc un pourcentage massique de 5,52%. La solution étudiée respecte la législation.

21. Vérifier que l'iodate de potassium a été introduit en quantité suffisante lors de l'étape n°1 revient à vérifier que le diiode formé par (1) soit bien en excès dans l'étape n°2, ce qui est mis en évidence par sa coloration brune caractéristique ou par ajout d'empois d'amidon formant un complexe bleu nuit avec le diiode.