

**SESSION 2012**

---

**AGRÉGATION  
CONCOURS INTERNE  
ET CAER**

**Section : SCIENCES PHYSIQUES  
Option : PHYSIQUE ET CHIMIE**

**COMPOSITION AVEC EXERCICES D'APPLICATION**

Durée : 5 heures

---

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

## BOISSONS RAFRAICHISSANTES SANS ALCOOL

*Les boissons rafraîchissantes sans alcool (BRSA) désignent généralement les boissons élaborées à partir d'eau, de sucre, de dioxyde de carbone et de plantes aromatiques (mais on y trouve aussi les eaux minérales). De nombreuses marques existent sur ce marché très concurrentiel où chaque consommateur peut satisfaire ses goûts alors que pour le chimiste la plupart des produits proposés présentent des caractéristiques analogues.*

*Parmi les boissons les plus appréciées figurent les boissons au cola qui donnent lieu à de nombreuses études chimiques. Que l'on soit chimiste en herbe ou chercheur, ces boissons à la composition plus ou moins secrète représentent un défi pour mettre en œuvre des techniques analytiques. Les ordres de grandeur des concentrations étant sensiblement différents entre les solutés intervenant dans la boisson, ils permettent souvent de modéliser assez simplement la boisson.*

*On se propose donc dans ce sujet d'aborder différents phénomènes impliquant les ingrédients classiques de ces boissons. L'ensemble du sujet est inspiré de questions que se posent enseignants et élèves au travers des différents enseignements dispensés et projets proposés (TPE notamment) en France et à l'étranger.*

*Parmi ces boissons, le Coca-Cola Vanille<sup>®</sup> a fait son apparition sur le marché en 2002. Cette boisson nous servira de base d'étude sur proposition d'Adrien, élève de 1<sup>ère</sup> S.*

*Apposée sur une bouteille en polyéthylène téréphtalate (PET) de 1,25 L, l'étiquette de Coca-Cola Vanille<sup>®</sup> fournit la liste d'ingrédients présents : "eau gazéifiée ; sucre ; colorant : caramel (E150d) ; acidifiants : acide phosphorique ; extraits végétaux ; arômes vanille ; arôme caféine."*

*L'étiquette indique également l'information nutritionnelle suivante :*

*"Pour 100 ml : valeur énergétique : 181 kJ (42,6 kcal), protéines : 0 g, glucides : 10,6 g (dont sucres : 10,6 g), lipides : 0 g (dont acides gras saturés : 0 g), fibres alimentaires : 0 g, sodium : 0 g.*



Pour traiter l'ensemble du sujet, un certain nombre de données sont regroupées en début d'énoncé ; il est fortement conseillé d'en prendre connaissance avant de commencer le sujet car il n'est pas toujours fait référence explicitement à leur nécessité pour répondre aux questions posées.

Toutes les données ne sont pas forcément nécessaires à la résolution de l'ensemble des questions.

Quelques données sont toutefois fournies au cours de l'énoncé.

Une annexe regroupant des tables spectroscopiques et des spectres est également présente en amont de l'énoncé.

Les différentes parties sont, dans une large mesure, indépendantes mais certaines questions font parfois appel à des notions ou à des résultats d'une autre partie.

**La clarté, la lisibilité et la concision de la réclamation font partie des éléments d'appréciation de la copie.**

## DONNÉES

### Constantes physiques

Constante du gaz parfait :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

### Numéros atomiques et masses molaires / $\text{g.mol}^{-1}$

Élément	H	C	N	O	Na	P	S	Cl	Ca	I
Z	1	6	7	8	11	15	16	17	20	53
M / $\text{g.mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	32,1	35,5	40,1	126,9

### Données thermodynamiques à 298 K

Espèce chimique	O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(liq)	CO <sub>2</sub> (g)	Glucose(solide)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$		-286,0	-393,7	-1262,2
$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	205,1	69,9	213,7	300,5
$C_p / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		75,3		

### Constantes d'acidité à 298 K

$K_A$  (acide gluconique C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>/gluconate C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>) = 10<sup>-3,0</sup>

$K_A$  (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) = 10<sup>-2,1</sup> ;  $K_A$  (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 10<sup>-7,2</sup> ;  $K_A$  (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) = 10<sup>-12,1</sup>

Acide sulfurique : 1ère acidité forte,  $K_A$  (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 10<sup>-2,0</sup>

Zones de virage d'indicateurs colorés : hélianthine 3,1 < pH < 4,4 ; phénolphtaléine 8,3 < pH < 10

### Produits de solubilité à 298 K

$K_{s1}$  (CaSO<sub>4</sub>) = 10<sup>-4,6</sup> ;  $K_{s2}$  (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) = 10<sup>-26</sup>

### Potentiers standard à 298 K (les espèces considérées sont toutes en solution aqueuse)

$E_1^\circ$  (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>2</sub>) = 1,20 V ;  $E_2^\circ$  (I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>) = 0,62 V ;  $E_3^\circ$  (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 0,09 V ;

$E_4^\circ$  (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) = 0,07 V

À 298 K, on prendra  $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$ , en V

### Espèces chimiques

nom courant	formule brute	masse molaire / $\text{g.mol}^{-1}$	T <sub>fusion</sub> / °C
dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	44,0	
saccharose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342	décomp. 160-186
glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180	146 (α-D anhydre)
fructose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180	décomp. 103-105
acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,0	
vanilline	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152	81-83
caféine	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194	238

## ANNEXE : SPECTROSCOPIE

(Source des spectres IR et RMN : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>)

### Extraits de tables spectroscopiques :

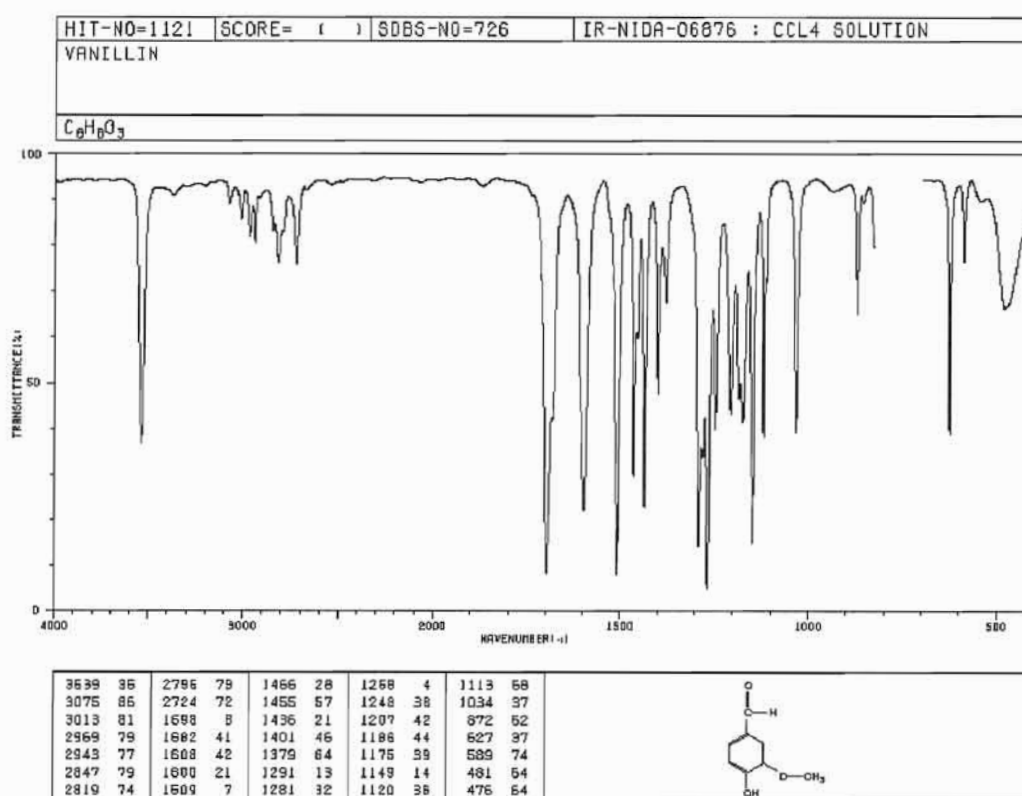
#### Infrarouge

Liaison	Type de composé	Nb d'onde / cm <sup>-1</sup>	Intensité	Liaison	Type de composé	Nb d'onde / cm <sup>-1</sup>	Intensité
O-H	alcool libre	3590 - 3650	variable, aigüe	C=O	ester	1735 - 1750	forte
O-H	alcool associé	3200 - 3500	forte, large	C=O	aldéhyde, cétone	1700 - 1740	forte
C-H	alcyne	3300	forte	C=O	acide carboxylique.	1700 - 1725	forte
C-H	alcène	3010 - 3100	moyenne	C=N	imine	1640-1690	moyenne
C-H	aromatique	3000-3100	moyenne	C=C	alcène	1620 - 1680	variable
C-H	alcane	2850 - 2960	forte	N-H	amine, amide	1560-1640	moyenne
C-H	aldéhyde	2700-2900	moyenne	C=C	aromatique	1450-1600	3 ou 4 bandes
O-H	acide carboxylique	2500 - 3000	variable, large	C-H	CH <sub>3</sub>	1370-1390	forte, 2 bandes
C≡N	nitrile	2200 - 2300	variable	C-O	éther	1070-1250	forte
C≡C	alcyne	2100 - 2260	variable	C-C	alcane	1000-1250	forte

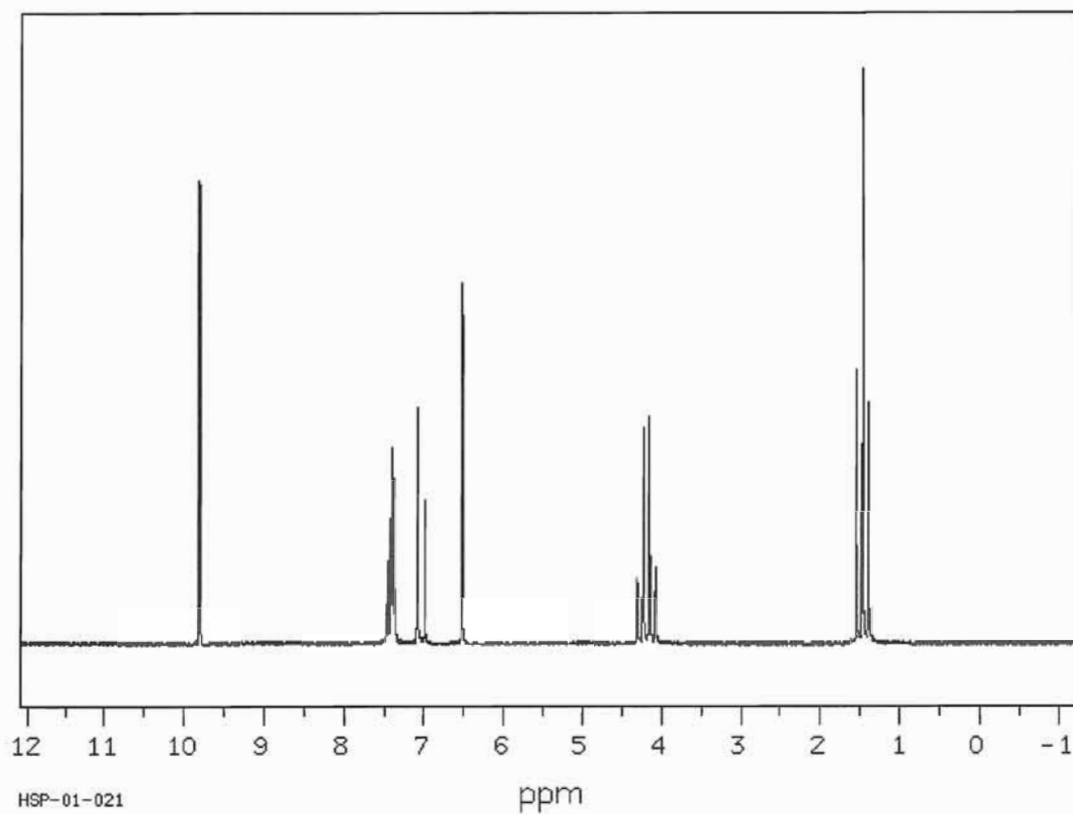
#### RMN <sup>1</sup>H (R : groupe aliphatique ; Ar : noyau aromatique)

H concerné (en gras)	δ (ppm) plage indicative	H concerné (en gras)	δ (ppm) plage indicative
ROH	0,5 - 6	R-CH <sub>2</sub> -OH	3,3 - 4,0
RNH <sub>2</sub>	0,8 - 1,8	R-CH <sub>2</sub> -OR	3,3 - 3,9
R-CH <sub>3</sub>	0,9 - 1,3	Ar-OH	4,5 - 12
R-CH <sub>2</sub> -R'	1,2 - 1,6	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	4,6 - 5,0
R <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	2,2 - 3,4	R <sub>2</sub> C=CH-R	5,2 - 5,7
Ar-CH <sub>3</sub>	2,2 - 2,5	Ar-H	6,8 - 8,5
Ar-CH <sub>2</sub> -R	2,3 - 2,8	RCHO	9 - 10

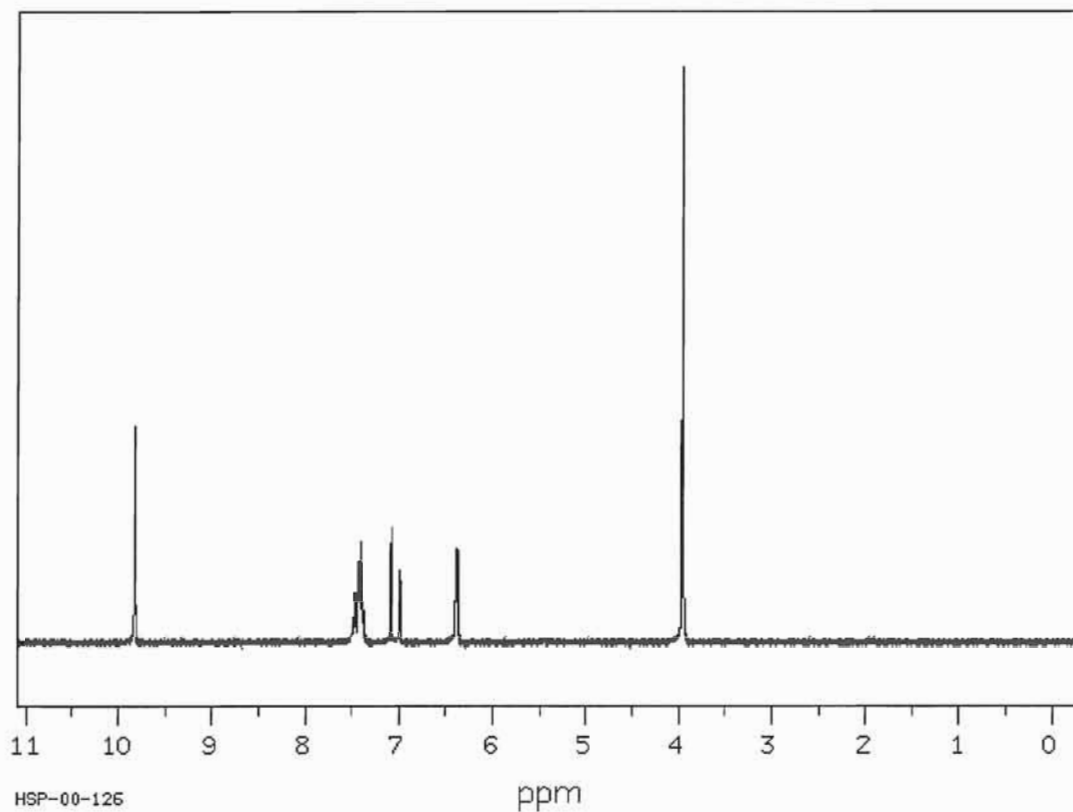
#### Spectre infrarouge de la vanilline réalisé en solution dans le tétrachlorure de carbone :



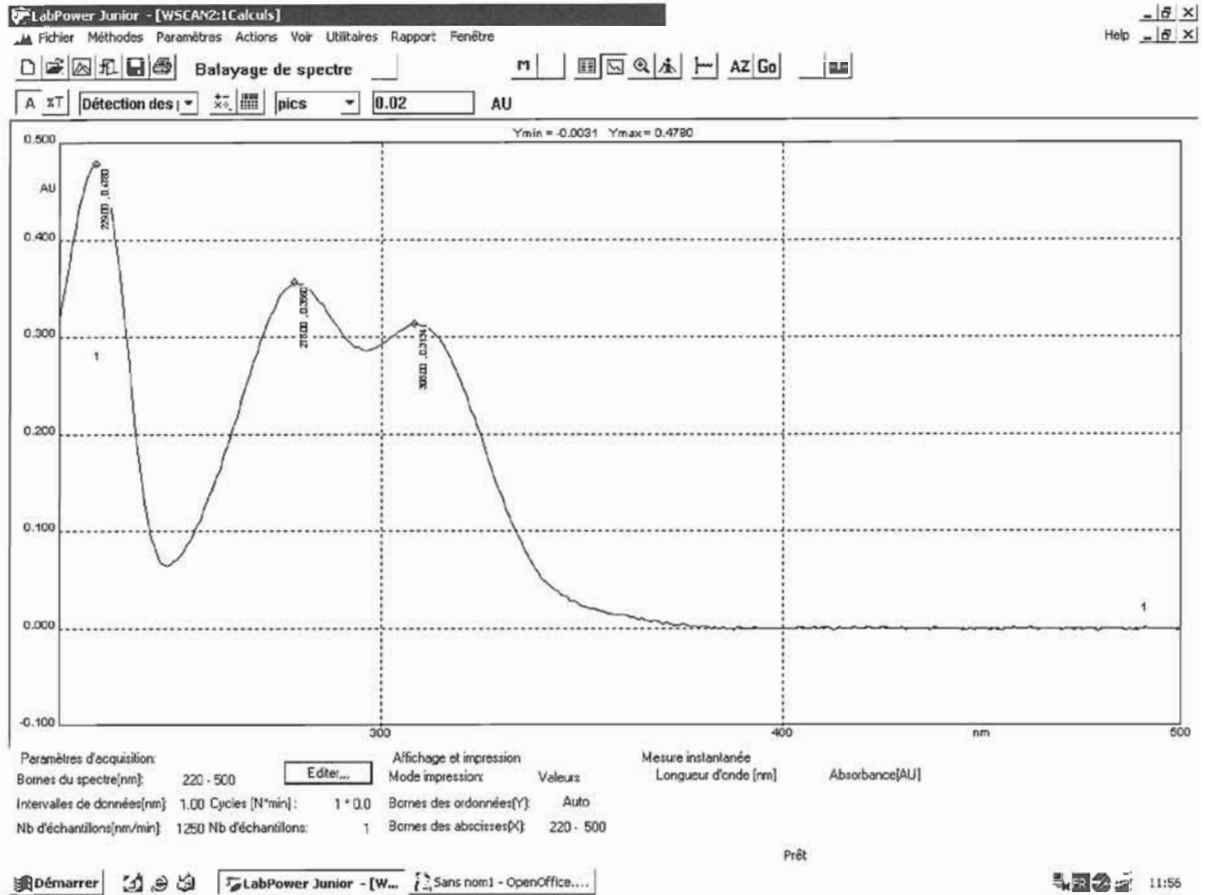
Spectre A (RMN  $^1\text{H}$ , 90 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ ) :



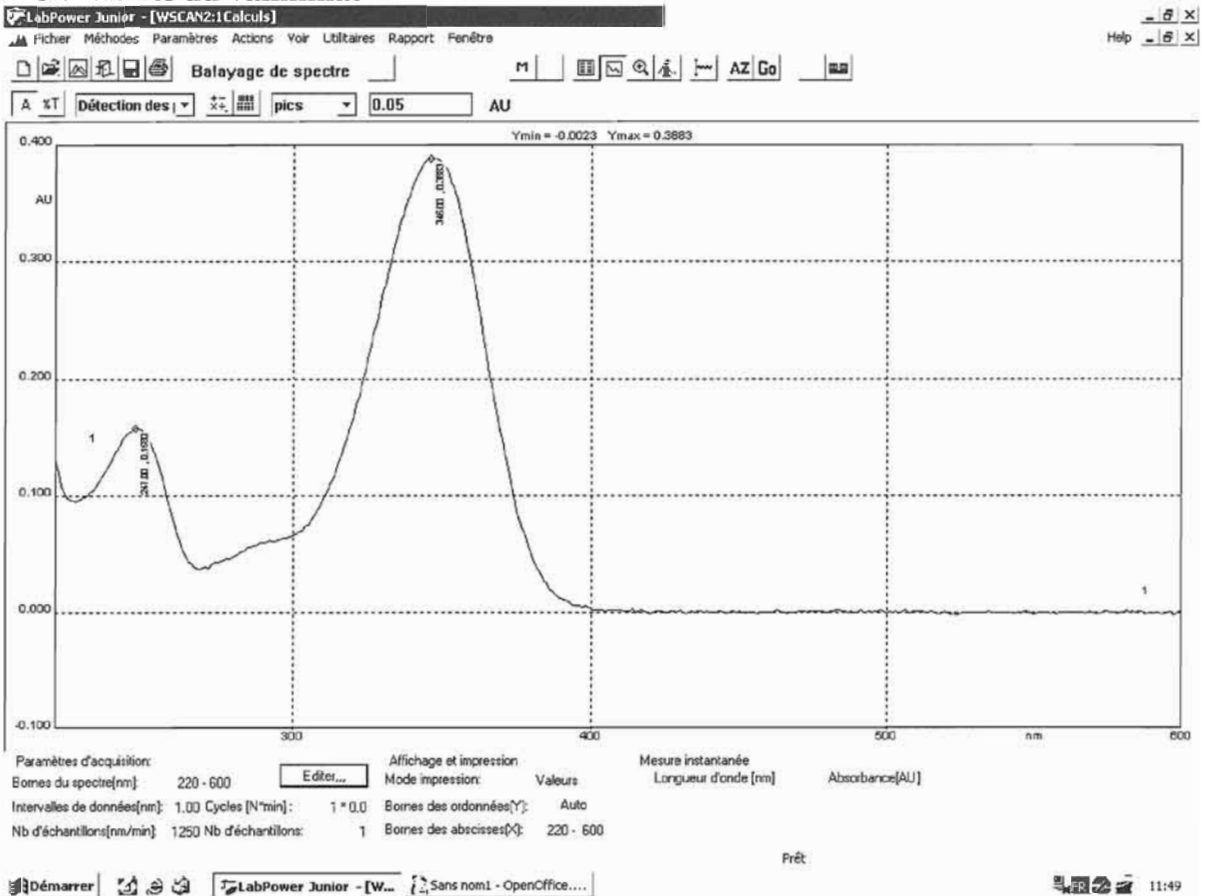
Spectre B (RMN  $^1\text{H}$ , 90 MHz dans  $\text{CDCl}_3$ ) :



### Spectre UV-visible de la vanilline :



### Spectre UV-visible de la vanillinate :



## A. Eau gazéifiée

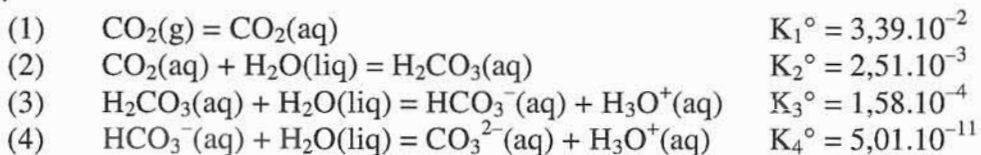
L'objectif de cette partie est d'étudier la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau pour déterminer quelques ordres de grandeur concernant la bouteille étudiée. L'eau gazéifiée peut être assimilée à une eau dans laquelle s'est dissous naturellement ou artificiellement du dioxyde de carbone.

L'un des sites internet de la marque fournit le descriptif suivant :

" Les sodas se composent de 90 à 99 % d'eau. Nous utilisons exclusivement de l'eau de source ou de l'eau de distribution, qui subiront chacune un traitement approprié. [...] Ces eaux contiennent une certaine quantité d'oxygène et c'est la raison pour laquelle elles sont purgées lors de leur préparation.

Le gaz carbonique ou  $\text{CO}_2$  remplit plusieurs fonctions. Il contribue à éteindre la soif, renforce l'arôme et prolonge la durée de conservation. Il réduit également la présence potentielle d'autres gaz dans la boisson. La plupart de nos sodas contiennent 5 à 8 g de  $\text{CO}_2$  par litre. Le  $\text{CO}_2$  est amené sous forme liquide et est stocké sous pression à température peu élevée. Avant utilisation, il est gazéifié dans un échangeur thermique."

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau en donnant une solution, siège des équilibres suivants, à 298 K :



### A.1. Structures et réactivité

#### A.1.1. Structures de Lewis

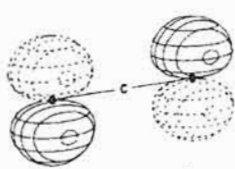
A.1.1.a) Représenter une structure de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

A.1.1.b) Présenter la méthode VSEPR sur l'exemple de la molécule d'eau.

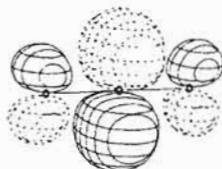
A.1.1.c) Dans l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ , peut-on prévoir des longueurs de liaison égales ?

#### A.1.2. Approche orbitale et réactivité

Les structures de Lewis permettent très souvent d'interpréter la réactivité des différentes espèces chimiques ; dans de très nombreux cas, ce modèle est suffisant et parfaitement en accord avec ce qu'on peut prévoir par une description orbitale. Parmi les orbitales moléculaires (OM) de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont représentées ci-dessous les HO (hautes occupées) et BV (basses vacantes).



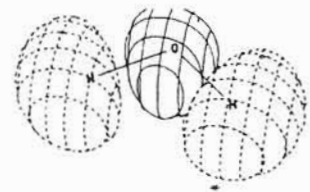
HO( $\text{CO}_2$ )



BV( $\text{CO}_2$ )



HO( $\text{H}_2\text{O}$ )



BV( $\text{H}_2\text{O}$ )

A.1.2.a) Quelle orbitale moléculaire traduit la réactivité électrophile de  $\text{CO}_2$  ? Est-ce en accord avec la prévision qu'on peut faire à partir de sa structure de Lewis ? Quelle orbitale moléculaire traduit la réactivité nucléophile de  $\text{H}_2\text{O}$  ? Est-ce en accord avec les prévisions basées sur sa structure de Lewis ?

A.1.2.b). Une étude théorique de la réaction du dioxyde de carbone avec l'eau a permis d'envisager pour la réaction (2) une étape élémentaire trimoléculaire où interviennent deux molécules d'eau (état de transition cyclique à 6 centres).

Schématiser la réaction du dioxyde de carbone avec les deux molécules d'eau, en utilisant le symbolisme des flèches courbes.

Tournez la page S.V.P.



## A.2. Solubilité de CO<sub>2</sub> : quelques ordres de grandeur

### A.2.1. Dissolution du dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère.

La pression partielle du dioxyde de carbone dans l'atmosphère est évaluée à  $3,8 \times 10^{-4}$  bar.

Dans le document « Ressources physique-chimie pour la classe de troisième », publié sur le site Éduscol, on trouve l'extrait suivant : "la question des pluies acides et de leur origine peut être abordée dans le cadre de l'éducation au développement durable. Une solution aqueuse est acide si son pH est inférieur à 7 mais une pluie est dite acide si son pH est inférieur à 5,6."

**A.2.1.a)** Évaluer la quantité de matière de CO<sub>2</sub> dissous à l'équilibre dans un litre d'eau pure à 25 °C ; le résultat obtenu est-il cohérent avec cette mesure du pH d'une eau distillée laissée longtemps à l'air libre : pH = 5,6 ?

**A.2.1.b)** Le dioxyde de carbone est-il responsable des pluies acides ? Si non, citer une autre espèce chimique possible.

### A.2.2. Les boissons gazéifiées.

**A.2.2.a)** On considère une bouteille d'eau, préalablement pure, gazéifiée sous une pression de CO<sub>2</sub> égale à 4,0 bar : évaluer la masse de CO<sub>2</sub> contenu dans 1,0 L de cette eau et le pH correspondant.

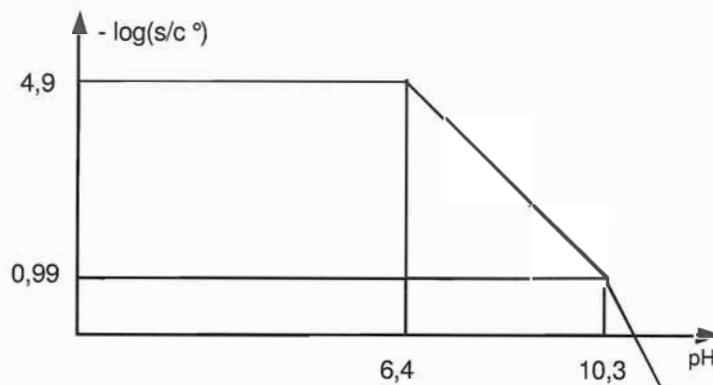
**A.2.2.b)** Le site officiel d'une eau minérale gazéifiée (Perrier®) annonce que les bouteilles contiennent 7 g/L de CO<sub>2</sub>. Le pH est de 5,5. Comment est-ce possible ?

## A.3. Solubilité de CO<sub>2</sub> : influence du pH

La boisson étudiée contient un acidifiant qui lui confère un pH égal à 2,5 ; on étudie dans cette partie l'influence du pH sur la solubilité de CO<sub>2</sub>.

Pour résumer l'influence du pH sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau sous une pression donnée, on peut tracer un diagramme de type  $ps = -\log(s/c^\circ) = f(\text{pH})$  où  $s$  représente la solubilité de CO<sub>2</sub> et  $c^\circ$  la concentration de référence ( $c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

On donne l'allure d'un tel diagramme ci-dessous pour  $(P_{\text{CO}_2})_{\text{équilibre}} = 3,8 \times 10^{-4}$  bar.



*Diagramme de solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction du pH*

**A.3.1.** Donner l'expression de la solubilité  $s$  du dioxyde de carbone en phase aqueuse en fonction de la concentration en ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et de  $(P_{\text{CO}_2})_{\text{équilibre}}$ .

**A.3.2.** Retrouver, à partir de l'expression obtenue, l'équation du segment de droite situé entre pH = 6,4 et pH = 10,3.

**A.3.3.** Évaluer la pression à l'intérieur de la bouteille à 25°C en tenant compte des indications prises sur le site internet de la société (*cf supra*) et des éléments étudiés jusqu'ici.

**A.3.4.** Évaluer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la boisson étudiée, à l'équilibre thermodynamique, lorsqu'elle est laissée à l'air libre, en admettant que le pH ne change pas.



#### A.4. Solubilité du dioxyde de carbone : grandeurs thermodynamiques et influence de la température

A.4.1.a) L'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait est  $\mu^{\text{gaz}} = \mu^{\circ, \text{gaz}} + RT \cdot \ln(P_{\text{gaz}}/P^{\circ})$  où  $P^{\circ}$  désigne la pression standard et  $P_{\text{gaz}}$  la pression partielle du gaz considéré.

Comment est modifiée l'expression du potentiel chimique quand on doit considérer le gaz comme réel ? Aux pressions trouvées à la question A-3.3., peut-on toujours considérer le gaz comme parfait ?

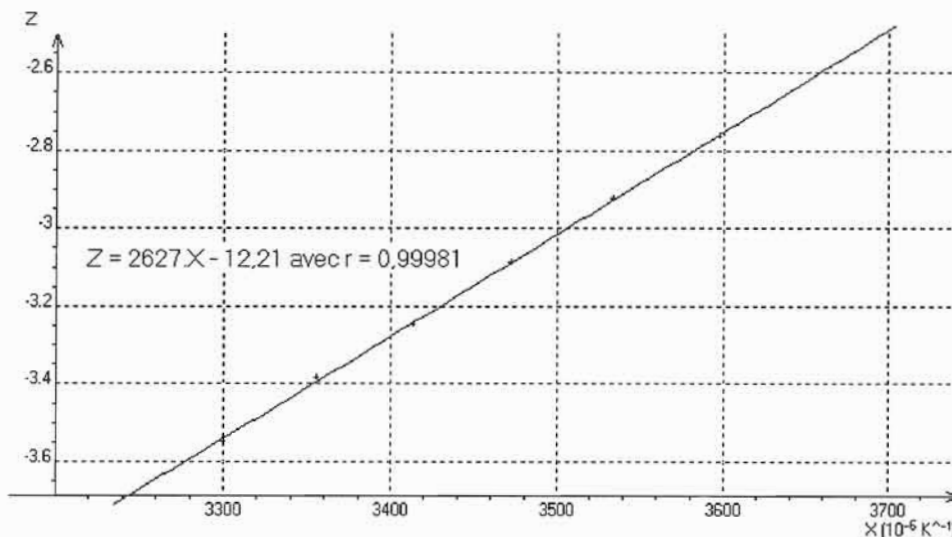
A.4.1.b) Donner l'expression du potentiel chimique de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en prenant la référence "soluté infiniment dilué" dans l'échelle des concentrations. Établir la loi de Henry pour le dioxyde de carbone à partir des potentiels chimiques.

#### A.4.2. Influence de la température

Une étude de l'influence de la température  $T$  sur la valeur de la constante  $K_1^{\circ}$  fournit les résultats suivants, avec  $\text{p}K_1^{\circ} = -\log K_1^{\circ}$  :

T / °C	5	10	15	20	25	30
pK <sub>1</sub> <sup>°</sup>	1,20	1,27	1,34	1,41	1,47	1,54

Pour exploiter les résultats, on définit et calcule les grandeurs  $X = 1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) et  $Z = \ln(K_1^{\circ})$  et on reporte sur un graphe les points  $(X ; Z)$ . On obtient le graphe ci-dessous.



A.4.2.a) Prévoir qualitativement le signe de l'enthalpie standard de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau.

A.4.2.b) Évaluer numériquement l'enthalpie standard de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau.

A.4.2.c) Prévoir qualitativement le signe de l'entropie standard de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. Évaluer numériquement cette grandeur thermodynamique en faisant l'approximation d'Ellingham.

A.4.2.d) Évaluer la perte de matière en dioxyde de carbone (en mol) d'un litre de la boisson étudiée en équilibre avec la pression en dioxyde de carbone dans l'atmosphère lorsque la boisson est chauffée au voisinage de 100 °C ; on calculera la perte par rapport à la réponse de la question A.3.4.

#### A.5. Solubilité du dioxyde de carbone : aspect cinétique

On s'intéresse ici à la cinétique de dégazage d'une solution aqueuse contenant du  $\text{CO}_2$ , phénomène qui n'est pas instantané. On ne tient pas compte des propriétés acido-basiques de  $\text{CO}_2(\text{aq})$ .

##### A.5.1. Étude d'un exercice posé en PACES (première année commune des études de santé)

"Un volume de 512 mL de  $\text{CO}_2$  gazeux a été dissous dans une bouteille d'eau. Celle-ci est débouchée au temps  $t = 0$ . La température et la pression sont maintenues constantes. La solution dégaze du  $\text{CO}_2$ .

Tournez la page S.V.P.

Pendant l'intervalle de  $t = 0$  à  $t = 2$  jours, on recueille 256 mL de  $\text{CO}_2$  gazeux.  
De  $t = 2$  jours à  $t = 4$  jours, on en recueille 128 mL. De  $t = 4$  jours à  $t = 6$  jours, on en recueille 64 mL.  
Donner l'ordre de la réaction de dégazage et calculer sa constante de vitesse  $k$ ."

**A.5.1.a)** Proposer un schéma de principe du montage expérimental permettant de suivre le dégagement gazeux en fonction du temps.

**A.5.1.b)** Proposer une correction de cet exercice.

**A.5.2. Modélisation.**

Le modèle étudié peut prendre en compte le fait qu'il existe au voisinage de l'interface (dans le liquide) une zone d'épaisseur  $\delta$  dans laquelle le soluté diffuse. La bouteille est schématisée ci-contre avec  $V_{aq} = 1,25$  L et  $V_{gaz} = 0,150$  L.

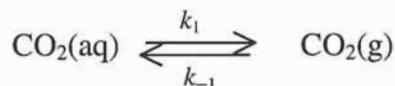
On postule que la vitesse du transfert des molécules de dioxyde de carbone entre la phase aqueuse et gazeuse est contrôlée par le phénomène de diffusion des molécules à travers une couche de diffusion d'épaisseur  $\delta$  dans la phase aqueuse. Cette épaisseur  $\delta$  est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  et varie avec l'agitation, considérée comme non nulle ici.

On fournit les coefficients de diffusion pour le  $\text{CO}_2$  respectivement dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse :  
 $D_{aq} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_{gaz} = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Une modélisation cinétique du dégazage conduit à une expression du type :

$$-\frac{d[\text{CO}_2(\text{aq})]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CO}_2(\text{aq})] - k_{-1} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  étant relatives à la transformation modélisée par :



**A.5.2.a)** Justifier que l'on ne considère pas l'existence d'une couche de diffusion pour la phase gazeuse.

**A.5.2.b)** Quelle est l'influence de l'agitation sur l'épaisseur de la couche de diffusion ? La surface  $S$  est-elle a priori un facteur cinétique ?

**A.5.2.c)** Donner l'allure de la courbe représentative de l'évolution de  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  en fonction du temps, selon que la bouteille est fermée ou non.

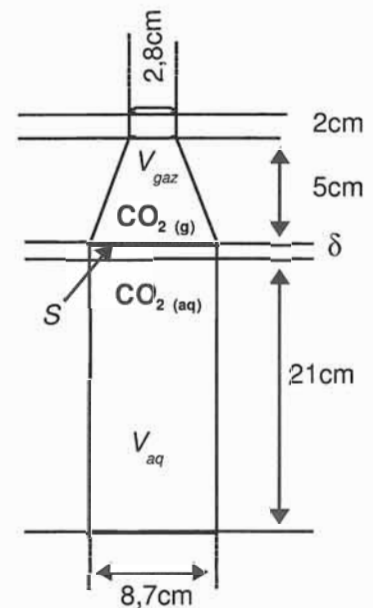
**A.5.2.d)** Un traitement physique de ce problème permet de relier la constante de vitesse  $k_1$  au coefficient de diffusion  $D_{aq}$  du dioxyde de carbone dans l'eau, à la valeur de l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion, à la surface  $S$  de l'interface eau/gaz et au volume de  $V_{aq}$  de la phase aqueuse :

$$k_1 = \frac{D_{aq} S}{\delta V_{aq}}$$

Comment faire le lien entre cette étude et cette question d'élève : "pourquoi le dégagement gazeux est-il plus abondant lorsqu'on agite une bouteille de soda avant de l'ouvrir par rapport à une bouteille non agitée ?" ?

**A.5.2.e)** On ouvre une bouteille neuve non agitée et on la rebouche rapidement ; évaluer la perte en  $\text{CO}_2$  de la bouteille.

**A.5.2.f)** En conclusion : quels sont les différents paramètres cinétiques et thermodynamiques sur lesquels on peut jouer pour dégazer la boisson étudiée ?



## A.6. Emballage des boissons gazéifiées

En France, la boisson étudiée est uniquement commercialisée en bouteilles en PET (polyéthylènetéréphtalate). Ce matériau présente des qualités intéressantes pour l'industriel : légèreté, excellente capacité de stockage sous pression (objet de choix pour les fusées à eau !), imperméabilité au dioxyde de carbone et recyclage possible.

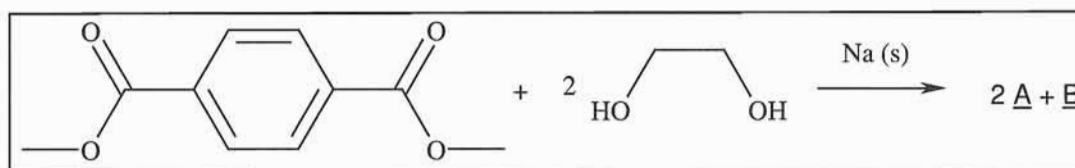
### A.6.1. Synthèse du PET et mise en forme

Dans le cadre du thème "chimie et eau", lors d'une séance d'olympiades de la chimie, le protocole de synthèse du PET suivant a été proposé aux élèves.

*"Dans un ballon muni d'un réfrigérant, placer 5,0 g de diméthyltéréphtalate et 80 mL d'éthane-1,2-diol.*

*-Ajouter quelques grains de pierre ponce et un petit morceau de sodium (ATTENTION).*

*-Commencer par chauffer légèrement pendant 10 min. Qu'observe-t-on ? Quand le phénomène cesse, chauffer à reflux pendant 30 min. Arrêter le chauffage et laisser refroidir à l'air ambiant."*



*-Ôter le réfrigérant, et réaliser un montage de distillation. Distiller le produit le plus volatil. Arrêter la distillation quand la température en tête de colonne atteint 180 °C (il peut être nécessaire de calorifuger la colonne pour atteindre cette température).*

*-Placer le ballon dans un bain d'eau glacée puis transvaser son contenu dans un bécher. Laisser reposer environ 10 min (gratter les parois du bécher avec un agitateur en verre de temps en temps).*

*-Filtrer le solide, rincer à l'eau glacée (attention cette opération est longue)."*

*-Prélever une spatule du produit synthétisé et le sécher entre deux feuilles de papier filtre. Placer le produit séché dans une coupelle en Pyrex® et déposer cette dernière sur une plaque chauffante. Chauffer fortement de façon à provoquer la fusion du produit. Quand le contenu de la coupelle est entièrement liquide ajouter un peu d'acide paratoluènesulfonique (APTS). Lorsque les cristaux d'APTS ont disparu, enlever la coupelle de la plaque chauffante et laisser refroidir doucement. Observer le mélange réactionnel lors du refroidissement."*

L'étape de polymérisation peut être modélisée par :  $n \underline{B} = \text{PET} + (n - 1) \underline{C}$  ou  $n \underline{B} = \text{-(M)-}_n + n \underline{C}$

A.6.1.a) Écrire le motif du polymère obtenu désigné par  $\text{-(M)-}_n$  et expliciter ce qui est désigné par  $\underline{C}$ .

Malgré sa légèreté, le matériau obtenu présente une remarquable solidité. Les progrès technologiques et le contrôle de la synthèse ont permis d'alléger la bouteille de 10 % en 10 ans. Ce matériau possède une température de transition vitreuse de l'ordre de 60°C.

A.6.1.b) Pour mettre en forme ce type de matériau, se place-t-on en dessous ou au-dessus de la température de transition vitreuse ?

### A.6.2. Recyclage

Le recyclage est une préoccupation permanente notamment pour la filière emballage. L'objectif de la filière pour l'Europe est d'intégrer 25% de PET recyclé dans la production de ses bouteilles d'ici à 2012, pour une économie de plastique estimée à 10 000 tonnes pour la France.

De nombreux progrès restent possibles. Dans le bulletin électronique Japon numéro 416 du 14/09/2006 rédigé par l'Ambassade de France au Japon, on trouve l'extrait suivant :

*"Une équipe de recherche de l'université de Sojo a développé un nouveau procédé permettant de réaliser l'inverse de la réaction de polycondensation. Celui-ci permet de récupérer l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol polymérisés du PET.*

*Ce procédé consiste à placer de petits morceaux de PET dans une solution de soude dissoute dans de l'éthylène glycol. Le mélange est alors soumis à des micro-ondes. En l'espace de 90 secondes, la*

température du liquide s'élève au-delà de 200 degrés et les liaisons covalentes entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol sont rompues. L'éthylène glycol ainsi obtenu peut être filtré et réutilisé. L'acide téréphtalique, présent à ce stade sous la forme solide d'un sel de disodium, est ensuite placé dans une solution d'eau et d'acide chlorhydrique. Il précipite alors et peut être récupéré par filtration.

Le procédé conventionnel de décomposition du PET implique de le chauffer à 300 degrés Celsius pendant 20 minutes, ce qui requiert de grandes quantités d'énergie. La nouvelle méthode nécessite 10 fois moins de temps et 4 fois moins d'énergie."

Le principe des procédés évoqués dans cet extrait est-il surprenant ?

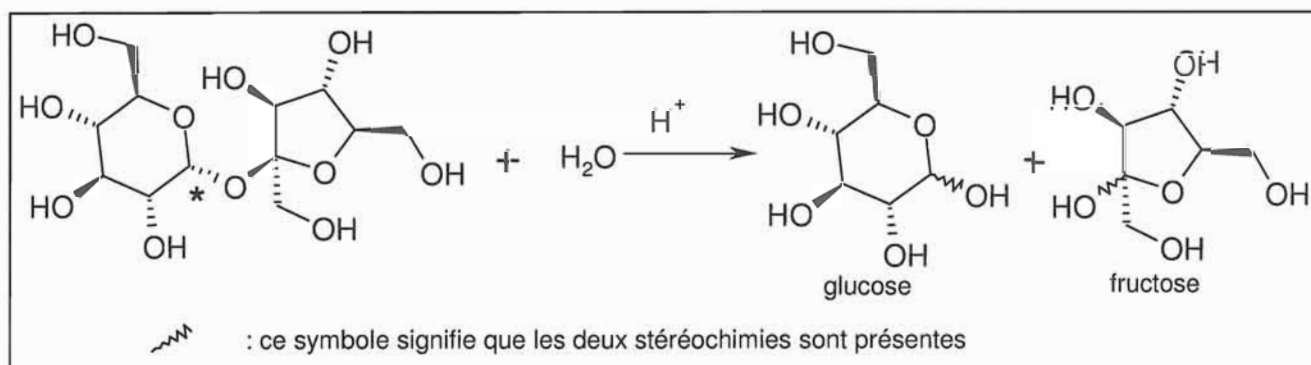
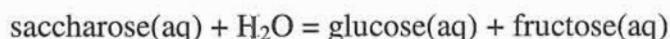
## B. Sucres

On peut lire sur un site internet de la société qui commercialise la boisson étudiée :

"Nous utilisons principalement le saccharose, extrait généralement des betteraves sucrières. Il est ensuite mélangé à l'eau et se transforme ainsi en sirop de glucose."

### B.1. Sucre ou sucres ?

Le sucre désigne de manière conventionnelle le saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) qui est le sucre courant, principalement extrait de la betterave sucrière ou de la canne à sucre ; l'hydrolyse du saccharose conduit par une transformation totale à deux sucres, le glucose et le fructose, de même formule brute ( $C_6H_{12}O_6$ ) :



#### B.1.1. Stéréochimie du saccharose

B.1.1.a) Combien de stéréoisomères de configuration possède le saccharose ?

B.1.1.b) Déterminer le stéréoscript (la configuration absolue) associé à l'atome de carbone du saccharose repéré par le signe \*. Justifier succinctement.

#### B.1.2. Stéréochimie du glucose

B.1.2.a) Quelles groupes caractéristiques possède la molécule de glucose représentée ci-dessus ?

B.1.2.b) "En solution aqueuse acide, les deux stéréoisomères du glucose obtenus sont en équilibre par l'intermédiaire de la forme aldéhydique du glucose (chaîne ouverte) dont la proportion est négligeable."

Expliciter cette phrase en représentant la forme aldéhydique évoquée.

B.1.2.c) Représenter les deux stéréoisomères du glucose dans leur conformation la plus stable (on indiquera toutes les directions axiales et équatoriales de chacun des cycles) et préciser la relation de stéréochimie qui les lie. Les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces deux stéréoisomères nommés  $\alpha$  et  $\beta$  valent respectivement  $[\alpha]_D^{25} = +112 \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$  et  $[\beta]_D^{25} = +19 \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ .

B.1.2.d) Proposer un mécanisme interprétant l'isomérisation en indiquant les déplacements électroniques correspondants ; on précisera la nature de chaque étape élémentaire proposée.

## B.2. Cinétique de l'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose en milieu aqueux acide n'est pas une transformation rapide à notre échelle ; au niveau L1/L2 un exercice classique de suivi cinétique est proposé à ce sujet.

### B.2.1. Étude expérimentale

"À température constante, dans une solution tampon à  $pH = 5,0$ , on mesure par polarimétrie l'évolution de la concentration du saccharose en fonction du temps. On obtient les résultats suivants, [S] désignant la concentration en saccharose :

$t / \text{heure}$	0	100	250	500	750	1000
$[S] / \text{mol.L}^{-1}$	0,400	0,346	0,280	0,196	0,140	0,100

Cette transformation est ensuite réalisée à la même température mais avec une solution tampon à  $pH = 3,8$  ; le temps de demi-réaction déterminé est alors de 31 heures."

**B.2.1.a)** En expliquant la démarche choisie, montrer que la réaction est d'ordre un par rapport au saccharose (noté S) et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{exp}}$ .

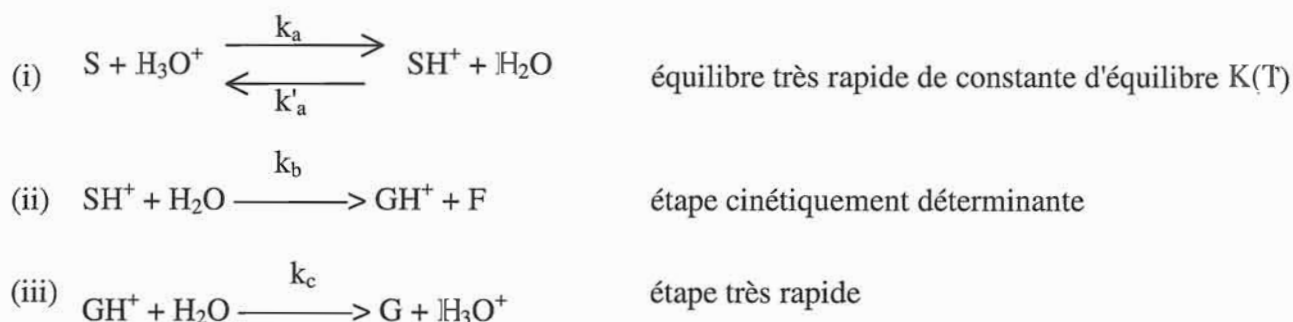
**B.2.1.b)** À l'aide des deux expériences, déterminer l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ .

**B.2.1.c)** En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$  de cette réaction.

### B.2.2. Mécanisme réactionnel

L'énoncé de l'exercice se poursuit de la manière suivante :

"Le mécanisme réactionnel suivant est proposé pour la réaction d'hydrolyse du saccharose :



On suppose que les deux réactions de constantes de vitesse  $k_a$  et  $k'_a$  sont très rapides de sorte que cet équilibre est toujours atteint quelle que soit la vitesse de consommation de  $\text{SH}^+$ ."

**B.2.2.a)** Définir un acte élémentaire.

**B.2.2.b)** Peut-on appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à l'espèce  $\text{SH}^+$  ?

**B.2.2.c)** Donner l'expression de la vitesse correspondant à ce mécanisme et vérifier la cohérence avec les résultats expérimentaux précédents.

### B.2.3. Influence de la température

L'exercice précédent ne précise pas la température de l'expérience.

La constante cinétique de la réaction d'hydrolyse du saccharose suit la loi d'Arrhénius avec les paramètres suivants : Énergie d'activation :  $E_a = 108 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; facteur préexponentiel :  $A = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

La suite de l'étude consiste à chercher si on doit considérer que le saccharose s'hydrolyse dans la boisson étudiée.



**B.2.3.a)** Évaluer, au bout d'un mois de stockage à 20°C, le pourcentage de saccharose restant dans la boisson, en admettant que le pH de la solution est de 2,5 et qu'elle se comporte comme les solutions aqueuses acides étudiées précédemment.

**B.2.3.b)** La boisson est maintenant soumise à un chauffage à reflux sous agitation.

En considérant que le saccharose n'est pas du tout hydrolysé à l'instant initial, évaluer le pourcentage de saccharose hydrolysé au bout d'une demi-heure de reflux.

### B.3. Détermination des sucres présents

#### B.3.1. Détermination qualitative

Dans le cadre d'un projet approfondi sur les boissons au cola, les élèves du lycée allemand de Schwäbisch Hall ont réalisé une chromatographie sur couche mince du coca-cola. De gauche à droite, les dépôts sont les suivants : solution de glucose, solution de fructose, boisson, solution de saccharose. L'éluant est un mélange acétone, butanone, eau dans les proportions (40 : 40 : 20). La plaque a été révélée à l'aide du réactif de Molisch ( $\alpha$ -naphthol dans l'acide sulfurique) :



**B.3.1.a)** Le chromatogramme obtenu confirme-t-il les études précédentes ?

**B.3.1.b)** Un autre type d'éluant utilisable est constitué d'un mélange éthanol, acide éthanoïque, butanone. Dans le cadre d'une séance de travaux pratiques, proposer un scénario permettant à la classe de déterminer les proportions nécessaires à une séparation efficace. (5 lignes maximum)

#### B.3.2. Étude quantitative

##### B.3.2.1. Détermination de la concentration massique en sucre(s)

Dans le cadre d'une séance expérimentale en classe de seconde sur la partie "concentrations massique et molaire d'une espèce en solution non saturée, dilution d'une solution" les élèves ont déterminé la masse  $m$  de 100 mL de solutions contenant une certaine quantité de sucre (concentration massique  $C$ ). Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant :

$C / \text{g.L}^{-1}$	0	200	150	100	50,0	25,0	12,5
$m / \text{g}$	99,6	107,2	105,4	103,3	101,4	100,6	100,1

Lors de la discussion sur la masse volumique, les élèves ont déterminé que la masse de 100,0 mL de liquide de la boisson dégazée était  $m_{\text{boisson}} = 103,8 \text{ g}$ .

En faisant une hypothèse raisonnable, utiliser le tableau ci-dessus pour obtenir une estimation de la masse de sucre(s) dissous dans la boisson.

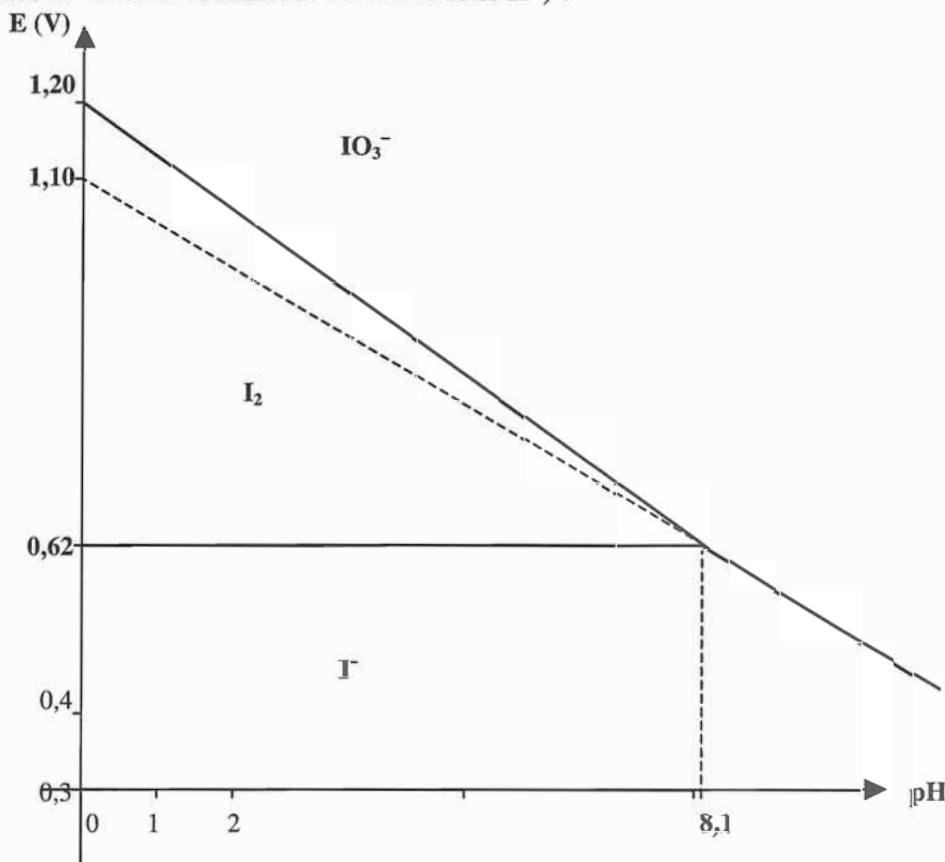
##### B.3.2.2. Dosage en retour du glucose dans la boisson étudiée

Dans un premier temps, le protocole est mis en œuvre sur une quantité de matière de glucose connue : dans un erlenmeyer de 250 mL, 0,25 g de glucose sont dissous dans de l'eau distillée, puis un volume de 50,0 mL d'une solution de diiode préalablement étalonnée ( $0,0495 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est ajouté. La solution est alcalinisée jusqu'à décoloration à l'aide de quelques gouttes d'une solution de soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et mise ensuite sous agitation pendant une heure. La solution est alors acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  : la couleur brune du diiode réapparaît. Le diiode est enfin dosé par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , la détection du volume à l'équivalence étant facilitée par l'emploi de thiodène (indicateur de présence de diiode). Le volume mesuré à l'équivalence est  $V_{e0} = 20,6 \text{ mL}$ .

Remarque : par souci de simplification, les propriétés des ions triiodure  $\text{I}_3^-$  sont assimilées à celles du diiode.

### B.3.2.2.a) Analyse des propriétés du diiode en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément iode est fourni ci-après (toutes les activités sont prises égales à 1 sauf évidemment celle des ions  $H^+$ ) :



B.3.2.2.a) i) Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière correspondant au couple  $IO_3^- / I^-$ .

B.3.2.2.a) ii) Qu'observe-t-on lorsqu'on alcalinise une solution de diiode ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

B.3.2.2.a) iii) Quelle est l'équation de la réaction de titrage du diiode par les ions thiosulfate ? Calculer la valeur numérique de la constante de réaction à 25 °C.

### B.3.2.2.b) Discussion du résultat expérimental

Le glucose appartient au couple rédox acide gluconique ( $C_6H_{12}O_7$ ) / glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ).

La valeur expérimentale  $V_{e0}$  trouvée correspond-elle au volume attendu à l'équivalence ?

### B.3.2.2.c) Application à l'étude de la boisson étudiée

On souhaite déterminer la quantité de glucose contenue dans la boisson étudiée, ainsi que la quantité de saccharose en mettant en œuvre ce protocole.

Dans ces conditions, on indique que le saccharose et le fructose ne sont pas des sucres réducteurs et que la coloration de la boisson de départ ne gêne pas la détection du volume équivalent.

En s'appuyant sur les résultats des questions précédentes, proposer les étapes d'un protocole opératoire permettant de déterminer la quantité de glucose libre dans notre boisson ainsi que la quantité de saccharose totale ; pour cela, on précisera la nature de chaque opération attendue sans détails des quantités mises en jeu. (10 lignes maximum)

## B.4. Sucres et énergie

La valeur énergétique de la boisson considérée en exemple est due aux sucres présents. De façon simplifiée, l'industrie alimentaire prend souvent des valeurs moyennes pour indiquer la valeur énergétique des aliments vendus ; ainsi 1 g de sucre correspondra à 17 kJ ou 4 kcal ce qui explique qu'on trouve souvent 4,25 comme facteur lorsqu'on passe d'une unité à l'autre (ici 181/42,6).



**B.4.1.** Donner la définition de la calorie. Retrouver à partir de la définition et des données générales sa valeur précise en joule (3 chiffres significatifs).

**B.4.2.** Comment le chimiste modélise-t-il la transformation du sucre dans le corps pour traduire la « production » d'énergie ?

**B.4.3.** Proposer, en quelques lignes et à l'aide d'un schéma, une expérience permettant de mettre en évidence, en classe de seconde, la capacité énergétique du sucre et une évaluation de la calorie.

**B.4.4.** À l'aide des données thermodynamiques, évaluer le pouvoir calorifique du glucose ; indiquer si cette valeur est cohérente avec les données de l'étiquette.

**B.4.5.** Un exercice sur le thème sport, extrait d'un manuel scolaire de seconde, propose en fin d'énoncé les questions suivantes :

*"Un morceau de sucre (saccharose) pèse 6,0 g.*

*Sachant que :*

*- la réaction d'hydrolyse fournit 15 kJ par mole de saccharose ;*

*- seule la molécule de glucose est ensuite utilisée par le sang ;*

*- la combustion d'une mole de glucose fournit 2815 kJ.*

*Calculer la valeur énergétique d'un morceau de sucre en kcal.*

*La valeur usuelle tabulée est de 24 kcal. Comparer et conclure."*

Sachant qu'au début de l'exercice était demandé l'équation d'hydrolyse du saccharose et les masses molaires des composés mis en jeu, proposer une correction à cette question et émettre une critique éventuelle.

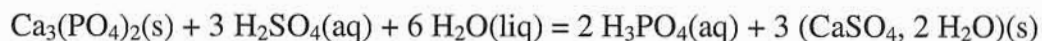
## C - Acidifiant

On peut lire sur le site internet de la société qui commercialise la boisson étudiée :

*"Utilisés pour donner un goût acide aux aliments et pour jouer le rôle de conservateur, certains acidifiants agissent également comme des stabilisants, renforcent l'action des antioxydants ou des émulsifiants ou contribuent à préserver la couleur des aliments. L'acide citrique et l'acide phosphorique sont les deux acidifiants les plus fréquemment ajoutés aux soft-drinks. L'acide phosphorique (E338) donne au Coca-Cola sa saveur corsée et renforce l'arôme d'autres boissons. Il se trouve à l'état naturel sous forme de phosphates dans de nombreux aliments (poissons, oeufs, viandes, fromages, etc.). C'est une source de phosphore, un élément minéral essentiel qui entre dans la composition de nos os et nos cellules."*

Par ailleurs, l'acide phosphorique est essentiellement produit par attaque à l'acide sulfurique de minerais calciques phosphatés tels que les fluorapatites  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

De façon simplifiée, l'équation de réaction peut s'écrire :

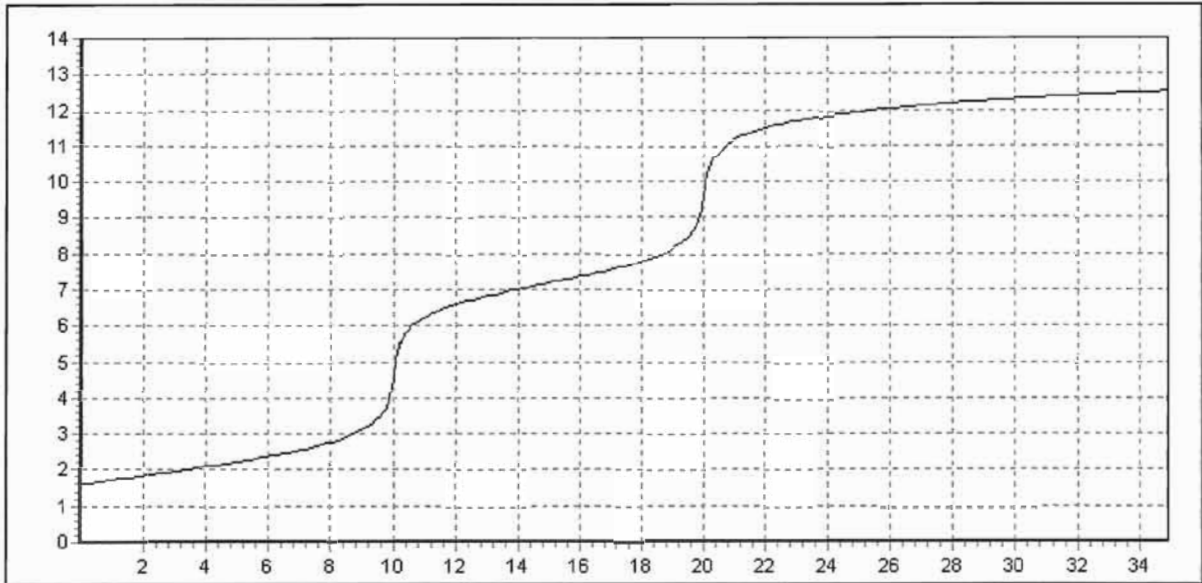


### C.1. Solution aqueuse d'acide phosphorique

Les solutions aqueuses d'acide phosphorique de qualité alimentaire ont une densité comprise entre 1,6 et 1,7 pour un pourcentage massique d'acide phosphorique allant de 75 à 85 %.

**C.1.1.** Indiquer comment préparer 1,00 L d'une solution d'acide phosphorique à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  à partir d'une solution commerciale (75 % en masse, densité 1,60).

C.1.2. Le graphe  $\text{pH} = f(v)$  obtenu lors de la simulation du dosage de 20,0 mL de la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  est représenté ci-dessous :



Simulation du dosage de 20,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  par la soude à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

Écrire les équations de réaction correspondant à chacune des parties de la courbe. Pourquoi n'observe-t-on que deux sauts alors que l'acide phosphorique est un triacide et que les données fournissent trois valeurs de  $\text{pK}_A$  ?

## C.2. Dosage pH-métrique de l'acide phosphorique dans la boisson étudiée

Les boissons au cola contenant de l'acide phosphorique donnent souvent lieu à des dosages pH-métriques lors de séances illustrant le contrôle qualité en enseignement de spécialité en classe de terminale S (par exemple pour vérifier que la norme européenne demandant que la concentration en acide phosphorique des boissons soit inférieure à  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$  est respectée) ou lors de projets de type TPE.

Dans le cadre d'un projet européen d'échange entre classes scientifiques du secondaire, le protocole suivant a été proposé aux élèves :

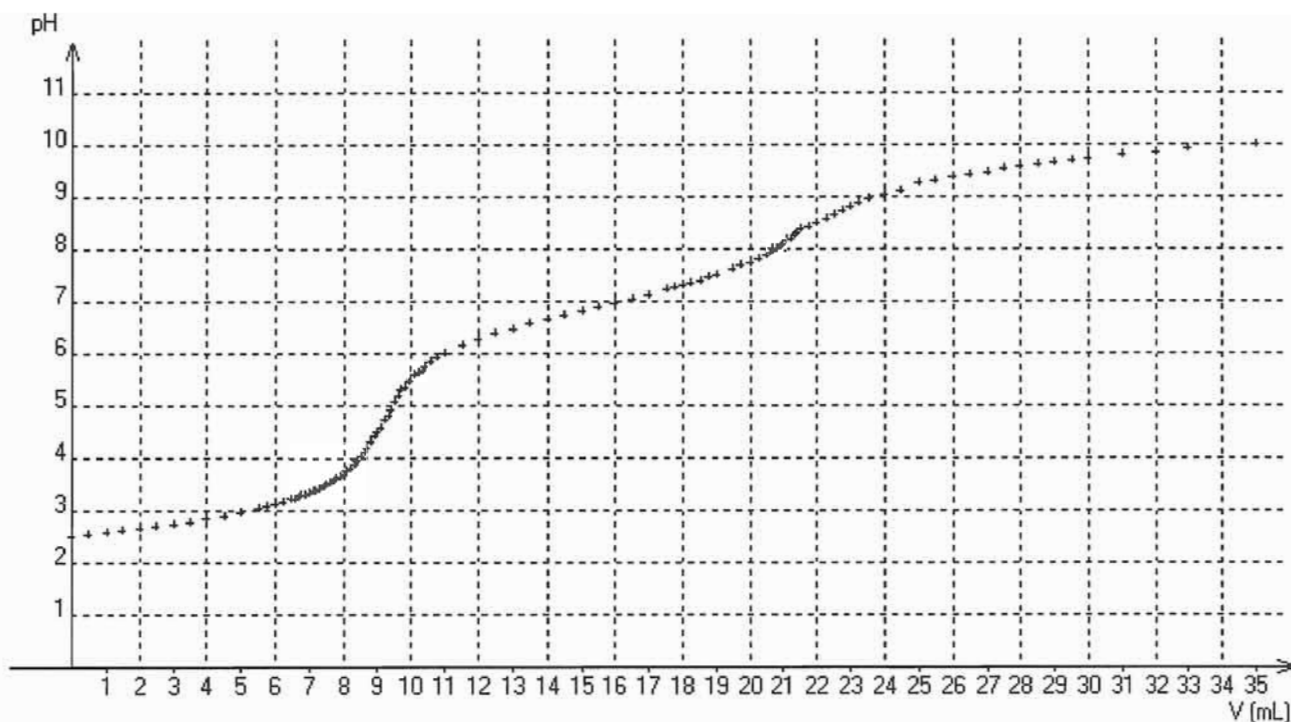
"- *Standardisation of sodium hydroxide solution :*

*Weigh accurately about 100 mg potassium hydrogen phthalate on an analytical balance, transfer it to a glass beaker and dissolve it in ca. 50 mL water that has been boiled and allowed to cool. Put a glass and reference electrode into the solution. Stir the mixture and titrate with 0.05 mol/L sodium hydroxide solution. Titrate with 0.1 mL increments around the equivalent point.*

- *Sample preparation :*

*Take about 150 mL soda in a round bottomed flask of 250 mL, equipped with a reflux condenser, and heat the flask for 2 hours. After cooling, pipette 100 mL refluxed Coca Cola into a beaker and place a glass and a reference electrode in the solution. Stir the mixture and titrate with 0.050 mol/L sodium hydroxide solution until the first equivalent point. Titrate far enough to measure two S – shapes. Titrate with 0.1 mL increments around the equivalent points."*

Gladys transmet la courbe qu'elle a obtenue en suivant ce protocole, pour le dosage de 100 mL de boisson par une solution de soude à  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  :



Titrage de 100 mL de boisson par la soude à 0,050 mol.L<sup>-1</sup>

### C.2.1. Les protocoles de dosages acido-basiques.

C.2.1.a) Pourquoi faut-il étalonner les solutions de soude destinées aux titrages acido-basiques des acides faibles ? Répondre succinctement.

C.2.1.b) Quel est le rôle de chaque électrode utilisée pour un dosage pH-métrique (on rappelle que ces électrodes sont souvent combinées à l'intérieur d'un seul corps) ? Quelle opération préalable aux titrages pH-métriques n'est pas rappelée ici ?

### C.2.2. Exploitation du dosage proposé

C.2.2.a) En exploitant le premier saut de pH ( $V_{\text{eq}} = 9,4$  mL), évaluer la concentration en acide phosphorique dans la boisson.

C.2.2.b) Si l'acide phosphorique était le seul acide dosé, quelle valeur attendrait-on pour le deuxième volume à l'équivalence ?

C.2.2.c) Si le dégazage a été effectué de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique à 298 K, quelle influence quantitative a la présence de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  sur les volumes aux équivalences ?

### C.3. Obtention de l'acide phosphorique en séance de travaux pratiques

Un protocole opératoire réalisable pour obtenir de l'acide phosphorique avec des élèves de première année de CPGE est le suivant :

*" Dans un bécher de 600 mL, introduire 300 mL d'acide sulfurique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> et ajouter petit à petit sous agitation 15,5 g de phosphate tricalcique. Après une quinzaine de minutes, filtrer, récupérer le filtrat et laver le précipité à l'eau distillée. Sécher à l'étuve à 50°C pendant 30 min. Peser. Prélever 10 mL du filtrat précédent et diluer 10 fois. À l'aide des indicateurs hélianthine et phénolphthaléine, réaliser des dosages concordants de 20,0 mL de la solution obtenue par de la soude à 0,100 mol.L<sup>-1</sup>. "*

Expérimentalement, le précipité est un solide blanc et les volumes obtenus aux équivalences lors des dosages sont  $V_{\text{e}1} = 8,6$  mL pour le virage de l'hélianthine et  $V_{\text{e}2} = 14,4$  mL pour le virage de la phénolphthaléine.

**C.3.1.** Lors du dosage, écrire le(s) équation(s) de réaction traduisant la transformation jusqu'au virage de l'hélianthine.

**C.3.2.** On définit le rendement en acide comme la quantité de matière de  $H^+$  produite rapporté à la quantité de matière de  $H^+$  initial ce qui donne la formule suivante :

$$r = [3.n_{H_3PO_4 \text{ formé}}] / [2.n_{H_2SO_4 \text{ initial}}]$$

où  $n_{H_3PO_4 \text{ formé}}$  représente la quantité de matière d'acide phosphorique obtenue  
et  $n_{H_2SO_4 \text{ initial}}$  la quantité de matière d'acide sulfurique utilisée

Montrer que la quantité d'acide sulfurique de départ n'a pas besoin d'être connue précisément pour évaluer le rendement ainsi défini ; calculer ce rendement.

## D - Arômes ; extraits végétaux

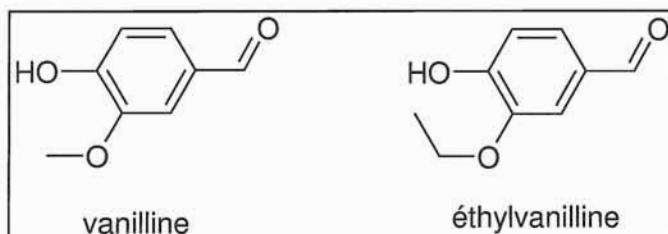
Les producteurs sont quasi-muets sur la composition exacte de leurs extraits végétaux et des arômes employés ; c'est à la fois un secret industriel pour se garantir de la concurrence et une façon de créer une identité et un mythe qui profite à la marque.

Cette partie porte sur les deux arômes clairement affichés sur l'étiquette.

### D.1. Arômes vanille

#### D.1.1. Structure

Les arômes vanille employés dans les produits alimentaires sont principalement dus à la vanilline et l'éthylvanilline.



La vanilline peut être extraite des gousses de vanille ou être synthétisée ; l'éthylvanilline commercialisée est exclusivement issue de la synthèse mais on a découvert récemment cette molécule dans une vanille tahitienne, ce qui pourrait changer son statut.

**D.1.1.1.** Peut-on différencier simplement ces deux molécules en spectroscopie infrarouge ? Pour répondre à cette question, on donne en annexe le spectre infrarouge de la vanilline qu'on demande d'interpréter succinctement.

**D.1.1.2.** On fournit en annexe deux spectres RMN  $^1H$  étiquetés spectre A et spectre B qui correspondent chacun à une de ces deux molécules ; ces spectres ont été enregistrés à 90 MHz dans  $CDCl_3$ .

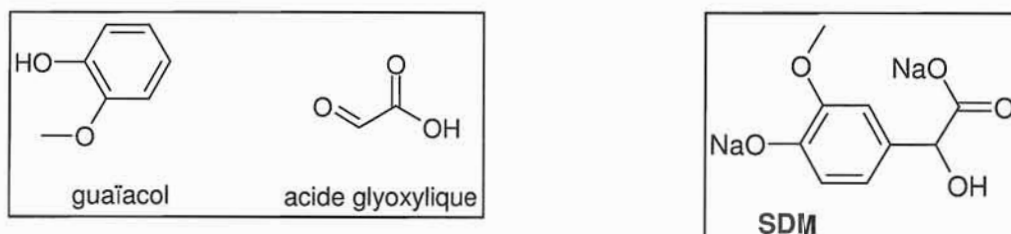
Attribuer ces spectres aux différentes molécules en attribuant au mieux les différents signaux (on ne demande pas une attribution précise des protons aromatiques).

#### D.1.2. Obtention de la vanilline

Les deux voies principales de synthèse de la vanilline utilisent comme matière première la lignine ou le guaiacol. D'autres voies sont possibles mais elles ne sont pas aussi rentables.

### D.1.2.1. Voie au guaiacol : substitution électrophile aromatique

Le guaiacol (2-méthoxyphénol), introduit en excès, réagit à 35°C avec de l'acide glyoxylique (acide 2-oxoéthanoïque) en présence de soude. Le produit principal obtenu dans les conditions de l'expérience est le sel disodique de l'acide 4-hydroxy-3-méthoxymandélique (noté SDM). Le SDM est alors partiellement neutralisé à l'aide d'acide sulfurique puis oxydé en vanilline.



D.1.2.1.a) Écrire l'équation de la réaction d'obtention du SDM.

D.1.2.1.b) Un mécanisme permettant d'interpréter cette réaction est celui d'une substitution électrophile aromatique.

Proposer une structure de l'électrophile mis en jeu dans les conditions basiques de cette synthèse.

D.1.2.1.c) Proposer des étapes élémentaires traduisant la substitution électrophile envisagée.

D.1.2.1.d) En supposant que la réaction est sous contrôle cinétique et en se basant sur la régiosélectivité observée, comparer le caractère activant des substituants déjà en place. Quels sont les deux produits secondaires majoritaires prévisibles dans ce modèle ?

Ces deux produits sont effectivement obtenus et représentent 18% contre 82% pour le SDM précurseur de la vanilline désirée.

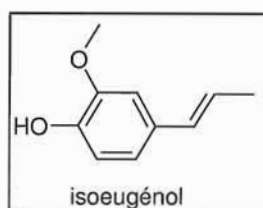
D.1.2.1.e) Au niveau post-bac, lorsqu'on expose le modèle permettant d'interpréter la régiosélectivité d'une deuxième substitution électrophile aromatique, on cite souvent les expressions suivantes :

- contrôle cinétique
- modélisation de l'état de transition
- intermédiaire réactionnel
- postulat de Hammond

Expliciter ces termes et faites le lien entre eux dans le cadre d'une discussion sur la polysubstitution électrophile aromatique.

### D.1.2.2. Autre voie de synthèse

Un protocole opératoire de synthèse de la vanilline proposé lors de séances de type Olympiades de chimie part de l'isoeugénol, obtenu par isomérisation de l'eugénol.



Proposer un schéma réactionnel permettant de passer en quelques étapes de l'isoeugénol à la vanilline ; on indiquera simplement les différents réactifs et la nature de chaque étape. On indique que la fonction phénol est sensible aux oxydations et qu'il faut la protéger.



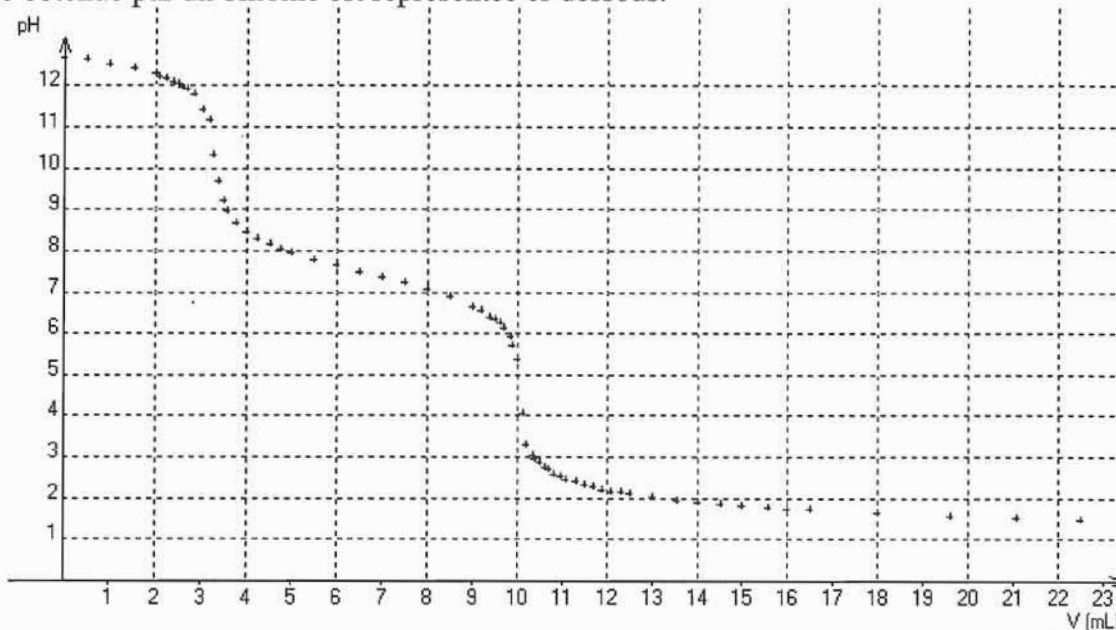
### D.1.3. Contrôle de la pureté de la vanilline commerciale par dosage acido-basique

On souhaite étudier le comportement acido-basique de la vanilline et faire contrôler aux élèves la pureté de la vanilline commerciale par dosage acido-basique. Pour cela, on leur propose le protocole suivant :

"- Peser 5,00 g de vanilline commerciale qu'on transvase quantitativement dans une fiole jaugée de 500,0 mL ; solubiliser la vanilline et compléter au trait de jauge à l'aide de soude à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Réaliser ensuite le titrage pH-métrique de  $v_0 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution de vanilline par de l'acide sulfurique  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ ".

La courbe obtenue par un binôme est représentée ci-dessous.



**Titration de 20,0 mL d'une solution de vanilline commerciale à  $5,00 \text{ g.L}^{-1}$  dans la soude à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'acide sulfurique à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$**

Les valeurs des volumes aux équivalences sont  $v_{\text{ea}} = 3,4 \text{ mL}$  et  $v_{\text{eb}} = 10,0 \text{ mL}$ .

D.1.3.1. À l'aide de cette courbe, déterminer la concentration  $C_{\text{va}}$  de la solution en vanilline. Calculer la pureté correspondant à ce résultat.

D.1.3.2. À l'aide de cette courbe, quelle estimation peut-on faire de la valeur du  $\text{p}K_{\text{A}}$  de la vanilline ?

D.1.3.3. Les propriétés acido-basiques de la vanilline peuvent-elles influencer sur le dosage acido-basique de l'acide phosphorique ? On demande une réponse qualitative succincte.

### D.1.4. Quelle quantité de vanilline dans la boisson étudiée ?

Lors du travail en TPE, un groupe d'élèves a souhaité avoir une idée de la quantité de vanilline présente dans la boisson étudiée. Pour cela, avec l'aide des enseignants, ils ont adapté un protocole d'extraction et de dosage de la vanilline dans un extrait de vanille commercial proposé lors d'une épreuve de concours.

"- Sous hotte ! Dans une ampoule à decanter, verser 50 mL de boisson dégazée. Procéder à trois extractions successives de la phase aqueuse avec des portions de 25 mL de dichlorométhane.

- Rassembler les phases organiques. Procéder à trois extractions successives avec des portions de 50 mL de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Transvaser la phase utile pour le dosage de la vanilline dans une fiole jaugée de 200 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec le même solvant.

- À partir de la solution de vanilline standard fournie de concentration  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , préparer des solutions de concentration 8, 5, 4, 2 et  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

- Régler le spectrophotomètre et déterminer la concentration de la vanilline en  $\text{mg.L}^{-1}$  dans la boisson."

Le groupe a obtenu les résultats suivants dans une cuve de 1,00 cm :

Solution	10 mg.L <sup>-1</sup>	8 mg.L <sup>-1</sup>	5 mg.L <sup>-1</sup>	4 mg.L <sup>-1</sup>	2 mg.L <sup>-1</sup>	1 mg.L <sup>-1</sup>	échantillon
Absorbance	1,859	1,507	0,912	0,714	0,347	0,167	1,083

#### D.1.4.1. Pratique expérimentale

**D.1.4.1.a)** Pourquoi effectue-t-on les extractions au dichlorométhane en trois fois 25 mL plutôt qu'en une fois 75 mL ? Pour quantifier le bénéfice, on pourra prendre une constante de partage  $K = 7$  pour la vanilline entre l'eau et le dichlorométhane.

**D.1.4.1.b)** Indiquer le rôle de l'extraction au dichlorométhane et celui de l'extraction à la soude. Préciser le solvant avec lequel les élèves doivent compléter la fiole jaugée.

**D.1.4.1.c)** Rappeler la loi de Beer-Lambert. Préciser le nom et l'unité de chacune des grandeurs intervenant dans cette loi ainsi que ses conditions de validité.

**D.1.4.1.d)** Quel pourcentage d'intensité lumineuse transmise correspond à la solution à 8 mg.L<sup>-1</sup> ?

**D.1.4.1.e)** Quelles opérations correspondent ici à l'expression "Régler le spectrophotomètre" ?

**D.1.4.1.f)** Quelle longueur d'onde de travail peut-on choisir ? Expliquer succinctement.

#### D.1.4.2. Analyse des résultats

**D.1.4.2.a)** Quelle estimation de la concentration de vanilline (en mg.L<sup>-1</sup>) dans la boisson les élèves peuvent-ils tirer de ces mesures ? Une régression linéaire effectuée à partir des valeurs expérimentales (Absorbance ; Concentration en mg.L<sup>-1</sup>) fournit une équation du type  $A = 0,190.C - 0,0318$  avec un coefficient de corrélation  $r = 0,9998$ .

**D.1.4.2.b)** Proposer deux idées d'expériences complémentaires pour aider les élèves à valider leur protocole et à évaluer la précision de leur estimation.

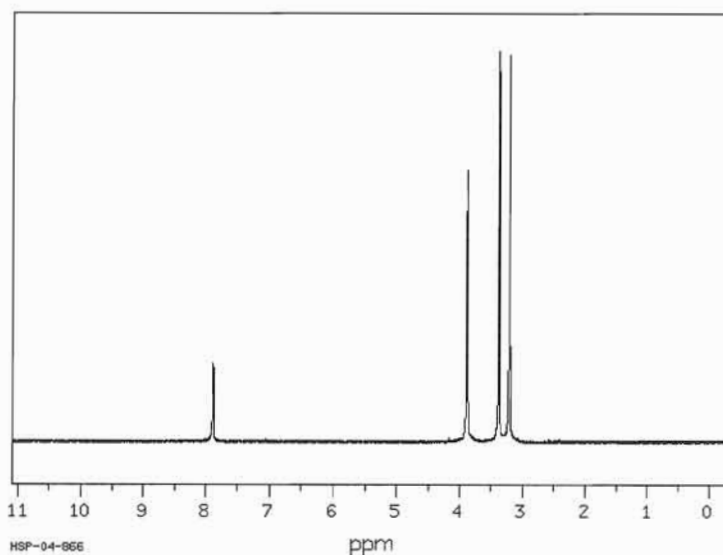
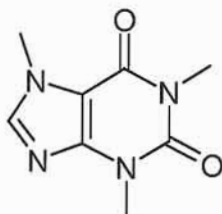
**D.1.4.2.c)** Utiliser le résultat numérique obtenu pour quantifier l'influence éventuelle de la vanilline sur le dosage acido-basique de l'acide phosphorique dans la boisson.

### D.2. Arôme caféine

Bien qu'en relative petite quantité, la caféine est un des constituants essentiels des boissons au cola.

#### D.2.1. Structure

On donne ci-dessous la structure de la caféine et le spectre RMN <sup>1</sup>H de la caféine enregistré dans D<sub>2</sub>O (90 MHz).





**D.2.1.1.** Justifier à l'aide de deux arguments simples que la caféine puisse être considérée comme un composé à caractère aromatique.

Dans l'article de Wikipedia sur la caféine, on peut lire (janvier 2011) le passage suivant :

*"Certains inconditionnels du maté prétendent que la matéine est un stéréoisomère de la caféine et qu'il s'agirait ainsi de deux substances différentes. Ceci est cependant erroné car la caféine est une molécule achirale et donc ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique. De ce fait, elle n'a ni énantiomère ni diastéréoisomère."*

Le maté est une infusion (d'herbe à maté : Yerba mate) consommée dans un grand nombre de pays d'Amérique Latine (Argentine, Uruguay, Paraguay, ...)

**D.2.1.2.** Une molécule sans atome de carbone asymétrique peut-elle être chirale ?

**D.2.1.3.** Une molécule possédant des atomes de carbone asymétrique peut-elle être achirale ?

**D.2.1.4.** Une molécule ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique peut-elle "avoir" un diastéréoisomère ?

## **D.2.2. Obtention et extraction de la caféine**

Sur la fiche commerciale, disponible en ligne sur le site internet du distributeur, est écrit qu'un verre de 100 mL de boisson contient 10 mg de caféine.

Au cours d'un TPE, les élèves ont souhaité comparer le pouvoir excitant attribué à la caféine entre du thé et leur boisson au cola. Pour cela, ils ont cherché à extraire la caféine du thé en suivant le protocole suivant :

- Réaliser l'hydrodistillation de 3 sachets de thé dans un montage convenable.
- Réaliser une double extraction à l'éthanoate d'éthyle du mélange obtenu.
- Sécher la phase organique obtenue, filtrez sur un ballon taré.
- Évaporer le solvant"

Les élèves ont obtenu 0,12 g d'un produit légèrement huileux.

**D.2.2.1.** En supposant que le produit obtenu soit bien de la caféine, indiquer la réponse apportée à leur question initiale ?

**D.2.2.2.** Rédiger en quelques lignes une notice expliquant comment sécher la phase organique.

**D.2.2.3.** Indiquer par une ligne maximum à chaque fois, comment il est possible :

- "d'évaporer le solvant" ;
- d'améliorer l'aspect final du produit ;
- de prouver simplement que les élèves ont bien obtenu de la caféine.

**D.2.2.4.** La caféine est évidemment en relativement grande quantité dans le café ; quelle technique est actuellement utilisée pour décaféiner ce dernier ? Historiquement, contrairement à la vanilline, on s'est peu intéressé à des voies de synthèse de la caféine : qu'elle explication peut-on proposer ?

**Fin de l'énoncé**