

# **CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES**

**SESSION 2013**

**SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE**

**SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE**

<b>ANNEXES MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT</b>
--

**10 pages, y compris celle-ci.**

## Annexe 1 : masse molaire des atomes

Atome	H	B	C	O	Na	Cl
Masse molaire / g.mol <sup>-1</sup>	1,0	10,9	12,0	16,0	23,0	35,5

## Annexe 2 : données sur la vanilline et sa production

	Vanilline
Formule brute	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Température de fusion	81-83 °C
Température d'ébullition	285 °C
Point d'éclair	147 °C
pKa (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> / C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	7,4
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	152,15
Densité	1,06
Apparence	solide blanc
Odeur	similaire à la vanille
Goût	sucré

Le marché relativement restreint de la vanille, qui vise à satisfaire une demande attachée à l'authenticité naturelle, est soumis aux aléas climatiques et à la spéculation financière. Les cyclones qui touchent fréquemment la côte orientale de Madagascar peuvent en effet détruire une part importante des vanilleraies ou de la récolte annuelle. Mais la vanille préparée pouvant être conservée plusieurs années, les groupements de producteurs ou les négociants, s'ils en ont les moyens, peuvent aussi constituer des stocks d'attente, pour amortir les variations de prix ou au contraire profiter de ces variations.




Le plus souvent, les grands groupes agro-alimentaires ou des négociants internationaux traitent directement et confidentiellement avec les collecteurs locaux. Dans un contexte d'opacité, où l'annonce même des prévisions de production sert à influencer sur le niveau des prix, il est donc difficile de connaître avec assurance les chiffres.




Selon les sources, les données peuvent donc apparaître comme contradictoires. Les évaluations de la FAO ne donnent qu'une vision incomplète (il y manque notamment l'Inde et la Papouasie-Nouvelle-Guinée) et sommaire (beaucoup de chiffres sont estimés ou extrapolés). Ces évaluations, parce qu'elles doivent normalement être exprimées en production agricole brute (vanille verte pouvant être 5 fois plus pesante que la vanille préparée) ne facilitent pas non plus les comparaisons, mais elles permettent d'apprécier les tendances évolutives des parts des différents pays producteurs. D'une manière générale, les professionnels s'accordent à considérer que la production mondiale annuelle de vanille préparée est actuellement de l'ordre de 2500 tonnes.

*Productions (tonnes) annuelles de vanille  
source : FAOSTAT (extrait)*

	1964	1974	1984	1994	2004
 Chine	0	0	0	400	900
 Comores	175	160	160	131	140
 Indonésie	150	300	520	1770	2387
 Madagascar	1050	2283	2277	1320	600
 Mexique	90	29	161	167	189
 Ouganda	10	10	10	20	70
 Polynésie française	100	21	6	13	43
 La Réunion	45	27	56	33	35
 Tonga	0	10	16	100	130

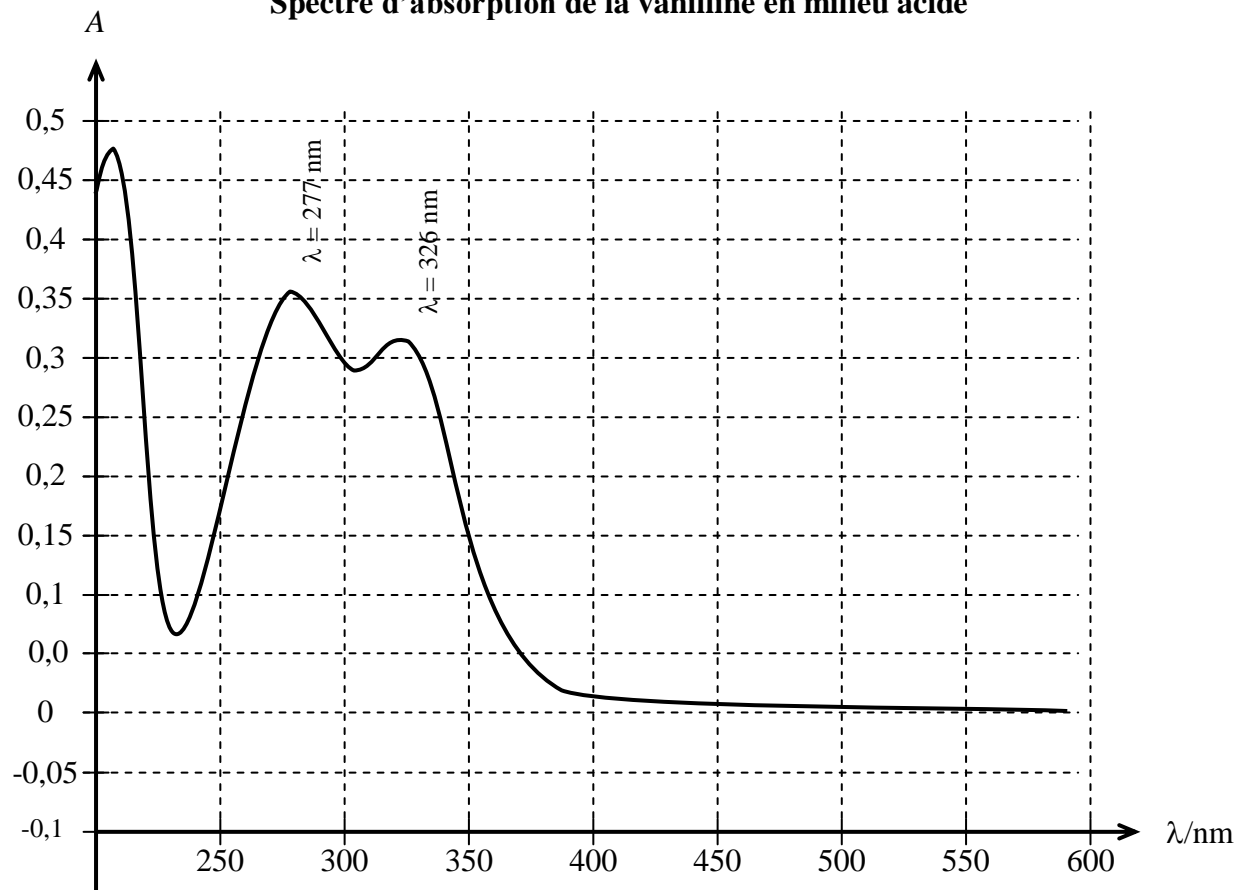
**Annexe 3 : données sur les produits utilisés lors de l'extraction**

	Hydroxyde de sodium	Cyclohexane	Dichlorométhane
Formule brute	NaOH	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Température de fusion	318 °C	6,5 °C	- 95,1 °C
Température d'ébullition	1390 °C	80,7 °C	40 °C
Point d'éclair	-	- 18 °C	-
Température d'auto - inflammation	-	260 °C	556 °C
Miscibilité à l'eau	Soluble dans l'eau (base forte)	Non miscible	Non miscible
Solubilité de la vanilline	+	+	++
Densité	2,13	0,78	1,33
Apparence	solide blanc inodore	liquide incolore	liquide incolore
Données de sécurité	 <p>H314 (1A) : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves</p> <p>P 102, 260, 280, 305, 351, 338, 361, 301, 310, 302, 352</p>	 <p>H225 : Liquide et vapeurs très inflammables</p> <p>H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires</p> <p>H315 : Provoque une irritation cutanée</p> <p>H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges</p> <p>H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p> <p>P 210, 261, 273, 280, 33, 361, 353, 304, 340, 403, 233</p>	 <p>H351: Susceptible de provoquer le cancer.</p> <p>P 201, 202, 281, 308, 313, 405, 501</p>

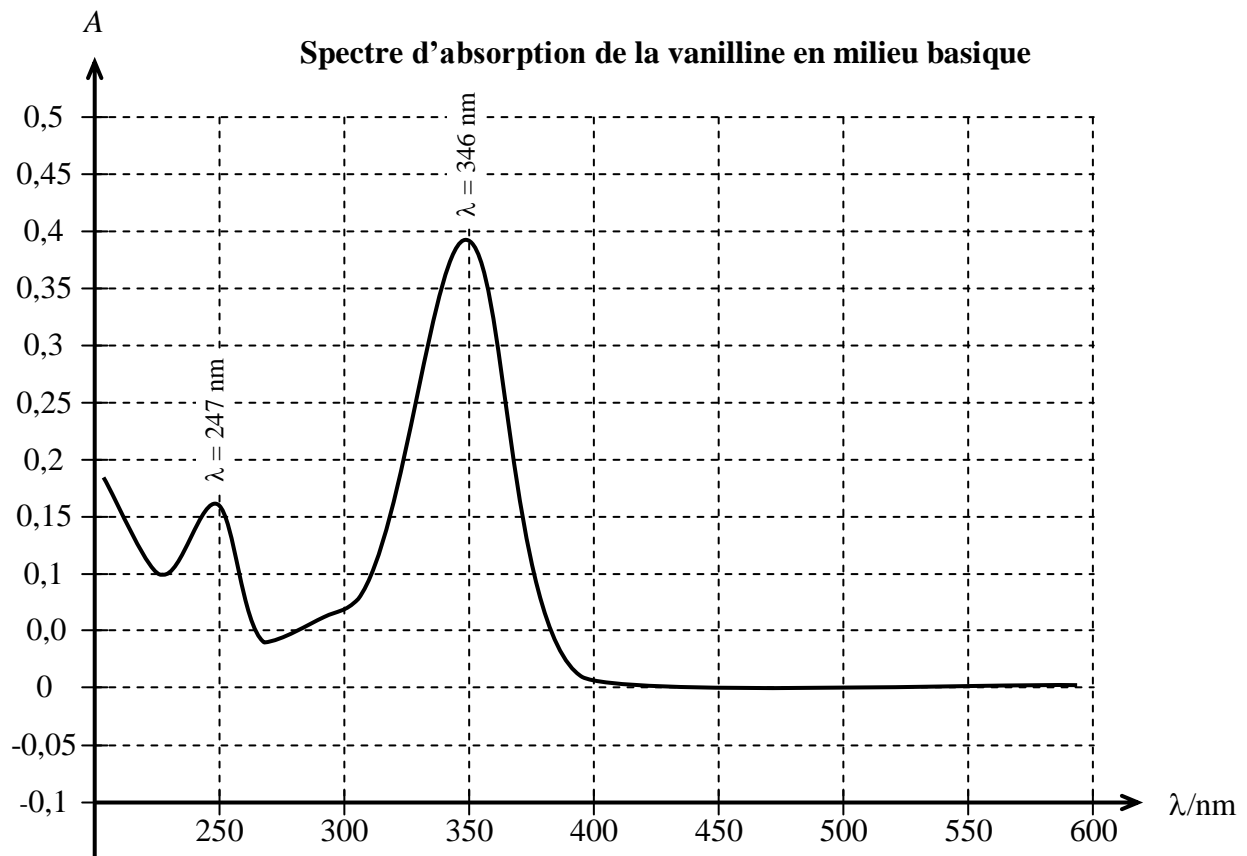
	Éther diéthylique	Eau	Ethanol
Formule brute	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Température fusion	- 116 °C	0 °C	- 117 °C
Température ébullition	35 °C	100 °C	79°C
Point d'éclair	- 45 °C	-	13 °C
Température d'auto - inflammation	160 – 180 °C	-	423 – 425 °C
Miscibilité à l'eau	Non miscible		Miscible
Solubilité de la vanilline	++	+	+
Densité	0,71	1,00	0,79
Apparence	liquide incolore	liquide incolore	liquide incolore
Données de sécurité	  <p>H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables  H302 : Nocif en cas d'ingestion  H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges</p> <p>P210, 261, 280, 304, 340, 403, 233</p>		 <p>H225 : Liquide et vapeurs très inflammables</p> <p>P102, 210, 233, 242</p>

#### Annexe 4 : spectres UV visible de la vanilline

**Spectre d'absorption de la vanilline en milieu acide**



**Spectre d'absorption de la vanilline en milieu basique**



## Annexes 5 : formulaire pour l'estimation des incertitudes

On rappelle :

$$\text{Incertitude élargie à 95 \%} = 2 \times \text{incertitude type}$$

$$U(m) = \Delta(m) = 2 \times u(m)$$

- Incertitude type sur le volume prélevé ou versé en fonction de la verrerie**

(La tolérance est un Écart Maximum Toléré, garantie par le constructeur après contrôle qualité, taux de confiance de 100%, distribution rectangulaire)

Capacité nominale / mL	Ex. de pipettes	
	Tolérance	
	Classe A mL	Classe B mL
1	±0,008	±0,015
2	±0,01	±0,02
5	±0,015	±0,03
10	±0,02	±0,04
20	±0,03	±0,06

Ex. de fioles jaugées			
Capacité		Tolérance	
Ex. de burettes			
Capacité nominale / mL	Echelon le plus faible / mL	Tolérance	
		Classe A mL	Classe B mL
10	0,05	±0,02	±0,05
25	0,05	±0,05	±0,05
25	0,1	±0,05	±0,1

$$\text{L'incertitude type sur le volume est : } u(V) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}}$$

- Incertitude type sur l'absorbance mesurée avec le spectrophotomètre SECOMAN (extrait de la documentation constructeur)**

$$u(A) = \frac{3\% A + 4 \times U.R}{\sqrt{3}} \quad (\text{où } A \text{ est la valeur de l'absorbance mesurée et } U.R. \text{ l'unité de représentation ou digit})$$

- Méthodes de base du calcul d'incertitude dans le cas particulier de mesures indépendantes**

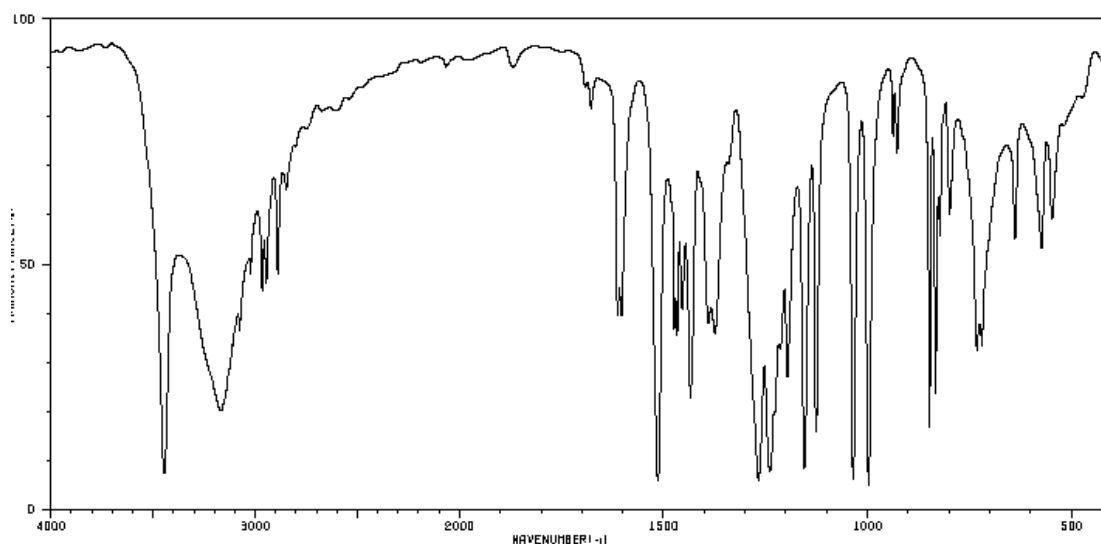
Le tableau suivant présente la méthode de calcul de l'incertitude type sur une grandeur  $m$  en fonction de la relation la liant à d'autres grandeurs mesurées indépendantes :  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Relation	Incetitude type
$m = x + y + z$	$u(m)^2 = u(x)^2 + u(y)^2 + u(z)^2$
$m = \frac{x \times y}{z}$	$\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 = \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 + \left(\frac{u(z)}{z}\right)^2$
$m = a \times x + b$ $a$ et $b$ constantes exactes	$u(m) = a \times u(x)$

- Remarque : le logiciel Regressi fournit une incertitude type associée au coefficient directeur de la droite obtenue après modélisation.

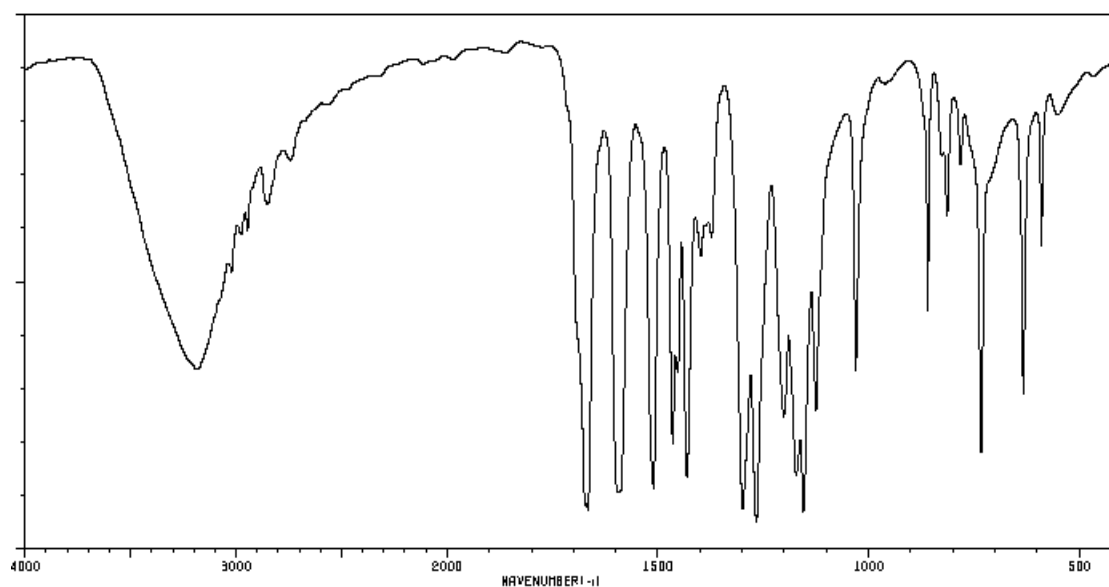
## Annexe 6 : spectres IR du composé A et de la vanilline

### Spectre IR du composé A



3446	7	2890	46	1464	38	1197	26	822	63
3167	19	2848	62	1434	21	1155	7	799	57
3152	21	1613	38	1391	36	1127	15	732	31
3076	35	1603	38	1374	34	1036	6	720	32
3022	46	1514	5	1268	5	997	4	639	53
2965	43	1474	55	1240	7	848	16	574	50
2946	44	1467	34	1228	18	833	22	548	57

### Spectre IR de la vanilline



3164	32	1672	7	1432	13	1172	18	614	60
3021	50	1666	6	1398	52	1155	6	782	70
2975	57	1598	10	1369	58	1125	24	733	17
2946	57	1590	10	1373	66	1031	32	633	27
2864	62	1511	10	1300	7	960	84	591	55
2846	62	1465	18	1266	4	860	42	555	79
2742	70	1464	32	1201	23	827	70	649	79

# Annexe 7 : table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C<sub>tet</sub> : C tétragonal

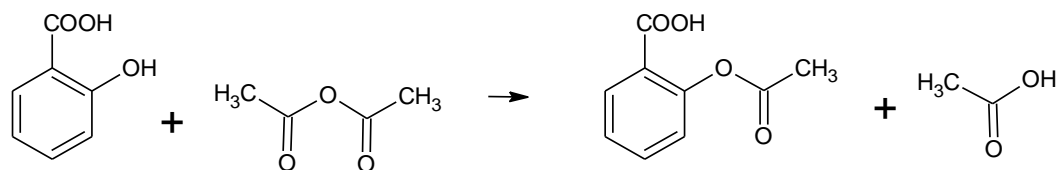
C<sub>tri</sub> : C trigonal >C=

C<sub>di</sub> : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	M
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (éther-oxydes)	Élongation	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters) C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C <sub>tet</sub> -Cl	Élongation	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Élongation	500-750	F



### Protocole n°1 : estérification de l'acide salicylique

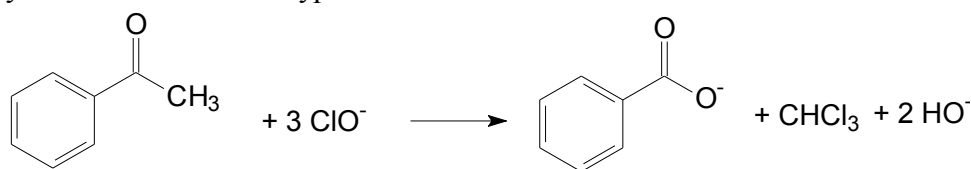


M / g.mol <sup>-1</sup>	138	102		180
-------------------------	-----	-----	--	-----

- Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant, introduire 10 g d'acide salicylique (ou acide 2-hydroxybenzoïque et 15 mL d'anhydride éthanoïque.
- Ajouter doucement 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Agiter et chauffer au bain-marie entre 50 et 60 °C pendant 30 minutes sous agitation.
- Retirer le bain-marie et ajouter 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement.
- Refroidir le mélange réactionnel.
- Verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 60 mL d'eau glacée.
- Agiter vigoureusement.
- A l'apparition des premiers cristaux, refroidir dans un bain d'eau glacée jusqu'à cristallisation complète.
- Filtrer le précipité obtenu et laver avec de l'eau glacée. Essorer.
- Peser, sécher à l'étuve à 80 °C.

### Protocole n°2 : oxydation de l'acétophénone

L'agent oxydant utilisé est l'ion hypochlorite ClO<sup>-</sup>

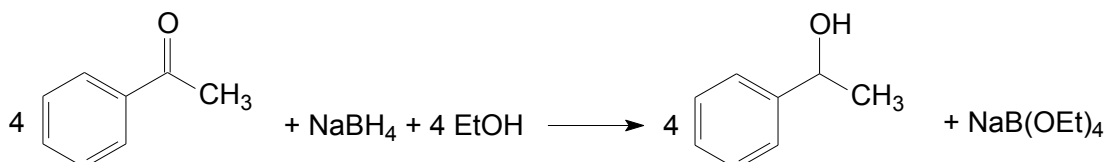


M / g.mol <sup>-1</sup>	120	74,5		122
-------------------------	-----	------	--	-----

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 130 mL d'une solution d'eau de javel à 12° chlorométrique (fournie). Dissoudre, sous agitation, 1,20 g d'hydroxyde de sodium en pastilles.
- Ajouter goutte à goutte (à l'aide d'une pipette Pasteur) 2,5 g d'acétophénone. Le mélange s'échauffe légèrement.
- Laisser sous agitation pendant une heure.
- En fin de réaction, transvaser dans une ampoule à décanter, laisser décanter et éliminer la phase inférieure, si elle existe.
- Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer et ajouter 20 mL d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 10 %.

- Ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique à 3 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1. Noter le volume d'acide versé.
- Refroidir le mélange réactionnel à 0 °C. Filtrer le précipité obtenu et laver avec deux fois 10 mL d'eau glacée.
- Peser, sécher à l'étuve à 80 °C.

### Protocole n°3 : réduction de l'acétophénone



M / g.mol <sup>-1</sup>	120	37,9	46		122
-------------------------	-----	------	----	--	-----

- Dans un réacteur de 250 mL convenablement équipé, introduire 1,9 g de tétrahydruoborate de sodium dans 12 mL d'éthanol à 95 %.
- Placer le réacteur dans un bain de glace.
- Ajouter 7,3 g d'acétophénone goutte à goutte, le débit étant réglé de façon à maintenir la température du milieu réactionnel au-dessous de 50 °C.
- À la fin de l'addition, agiter le milieu réactionnel pendant 30 min à température ambiante.
- Ajouter goutte à goutte 60 mL d'eau puis environ 30 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à dissolution du solide blanc. On peut observer un dégagement gazeux.
- Transvaser le mélange réactionnel obtenu dans une ampoule à décanter avec 40 mL de dichlorométhane. Traiter la phase aqueuse par deux fois 40 mL de dichlorométhane.
- Réunir les phases organiques et les laver avec trois fractions de 20 mL d'eau.
- Sécher les phases organiques sur sulfate de magnésium anhydre.
- Éliminer le dichlorométhane.

