

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2021

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE


Épreuve expérimentale

Durée : 4 heures

L'usage de la calculatrice, en mode examen, est autorisé conformément à la circulaire n° 2015-178 du 1er octobre 2015 – Accès à Internet interdit

UN PETIT DÉJEUNER ÉQUILIBRÉ

Ce sujet comporte 21 pages, y compris celle-ci.

Un document-réponse est à compléter au cours de l'épreuve. Il servira de support lors des **appels obligatoires** inscrits dans l'énoncé et repérés par le signe .

Les candidats agissent en autonomie mais peuvent solliciter à tout moment les membres du jury en charge de leur évaluation s'ils en ressentent le besoin.



Le quatrième Programme National Nutrition-Santé (PNNS 4 2019-2021) recommande la prise d'un petit déjeuner complet et équilibré.

L'Éducation Nationale a ainsi décidé de généraliser depuis septembre 2019 "Le dispositif des petits déjeuners" à toutes les écoles des réseaux d'éducation prioritaire : environ 100 000 élèves en bénéficient gratuitement.

Selon les préconisations du PNNS 4, ce petit déjeuner doit notamment :

- Assurer l'apport en vitamines.
- Comporter un produit laitier (yaourt par exemple) qui peut être aromatisé.
- Maîtriser les apports en sucres.

Source : <https://eduscol.education.fr/cid139571/les-petits-dejeuners.html#lien1>

Cette épreuve comporte deux parties indépendantes :

- La partie A étudie la satisfaction des besoins en vitamine C (pages 3 à 11).
- La partie B est consacrée à un arôme apprécié des enfants souvent incorporé aux yaourts : la vanille (pages 11 à 21).

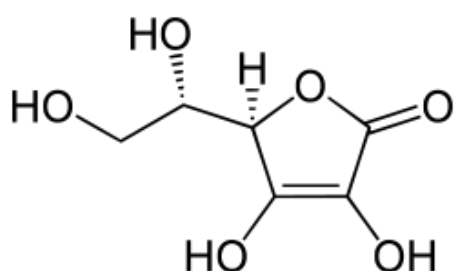
PARTIE A

L'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) est l'établissement public qui élabore les références nutritionnelles repères pour les PNNS.

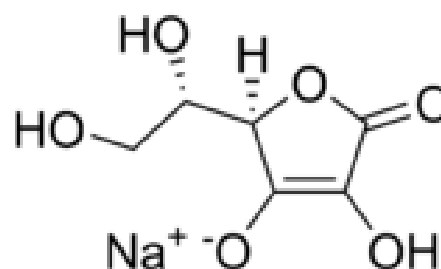


En ce qui concerne la vitamine C, l'ANSES recommande pour les enfants entre 7 et 10 ans un apport journalier de 93 mg pour les filles et 100 mg pour les garçons (avis du 23 décembre 2019).

La vitamine C est un stéréoisomère de l'acide ascorbique et l'ascorbate de sodium possède les mêmes propriétés biologiques que l'acide ascorbique.



acide ascorbique



l'ascorbate de sodium

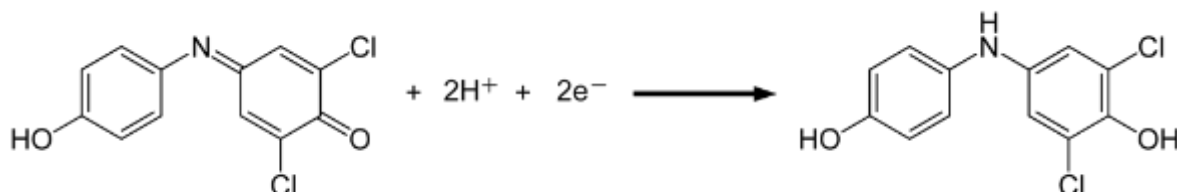
Problématique :

- 1) La consommation du jus d'une orange fraîche permet-elle de couvrir les besoins journaliers d'un élève d'école élémentaire en vitamine C ? Quel est l'apport en sucres ?
- 2) La prise d'un comprimé vitaminé peut-elle couvrir les besoins journaliers d'un élève en vitamine C ?



A.1. Propriétés réductrices de la vitamine C : Dosage de la vitamine C contenue dans une orange par le 2,6-Dichlorophénol-Indo-Phénol(DCPIP)

• Le DCPIP est un oxydant souvent utilisé en biochimie, par exemple pour doser la vitamine C. En milieu acide, la demi-équation électronique associée au couple oxydant-réducteur du DCPIP est la suivante :



• Le DCPIP est de couleur bleue lorsqu'il est oxydé et incolore lorsqu'il est réduit. Il est de couleur bleue en milieu neutre ou alcalin et de couleur rouge en milieu acide.

• Le DCPIP est présent au laboratoire sous forme de sel de sodium hydraté :

Formule	$C_{12}H_6Cl_2NNaO_2 \cdot 2 H_2O$
No.-CAS	620-45-1
No.-CE	210-640-4
M	326,11 g/mol

• Identification des dangers liés au DCPIP:

2.1 Classification de la substance ou du mélange

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

N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.

2.2 Éléments d'étiquetage

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

Le produit ne nécessite pas d'étiquetage conformément aux directives de la CE et aux réglementations nationales du pays concerné.

2.3 Autres dangers

Une substance/préparation ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bioaccumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bioaccumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.

Source : www.sordalab.com

Le protocole du dosage colorimétrique de la vitamine C contenue dans une orange par le 2,6-Dichlorophénol-Indo-Phénol (DCPIP) est le suivant :

- Presser complètement une orange fraîche puis filtrer soigneusement le jus obtenu,
- Mesurer la masse et le volume total de jus recueilli,
- Remplir de jus d'orange filtré une burette de 25 mL,
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire précisément 20 mL d'une solution de DCPIP à $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,

e) En agitant manuellement, verser le jus d'orange jusqu'au changement de coloration. Réaliser un dosage rapide puis un dosage plus précis,

f) Important : en fin de manipulation, bien rincer la burette à l'eau distillée. Eliminer les déchets dans le flacon prévu à cet effet.

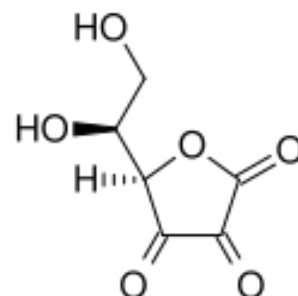
1) Mise en œuvre du protocole

Q 1. Mettre en œuvre le protocole de dosage en respectant l'appel ci-dessous :

♪ Appel 1 au jury au voisinage du virage colorimétrique.

2) Analyse des résultats expérimentaux

La forme oxydée de l'acide ascorbique est l'acide déshydroascorbique représenté ci-contre :



Q 2. Écrire la demi-équation électronique associée au couple Acide ascorbique / Acide déshydroascorbique et en déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation intervenant lors du titrage de l'acide ascorbique par le DCPIP.

Q 3. Déterminer la masse de vitamine C contenue dans le jus d'une orange pressée et répondre à une partie de la problématique.

Donnée : La masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique vaut $176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A.2. Estimation du taux de sucre contenu dans le jus d'une orange à l'aide d'un brixmètre

- Le mot "sucre" désigne de manière conventionnelle le saccharose qui est le sucre courant présent notamment dans de nombreux fruits.
- L'échelle de Brix, couramment utilisée dans le secteur agroalimentaire, sert à mesurer en degré Brix (%) la fraction de saccharose dans un liquide, c'est-à-dire le pourcentage de matière sèche soluble.
- Un degré Brix (%) équivaut à 1 gramme de saccharose pour 100 grammes de solution.
- Le saccharose s'hydrolyse naturellement en glucose et en fructose. On peut cependant considérer que cela ne modifie pas de manière significative le degré Brix (%) d'une solution à condition que sa concentration en sucres ne soit pas trop élevée (inférieure à 25 %).
- Concentration standard de substances connues :

			Concentration %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
FRUITS JUS DE FRUITS	Oranges, poires	6-13 %		■	■								
	Tomates	3-6 %	■										
	Pommes, melons	12-18 %			■	■							
	Fraises, pêches	6-12 %		■	■								
	Grappe, graines	13-24 %			■	■	■						
	Jus fruits concentré	42-68 %							■	■	■	■	
	Jus fruits	12-18 %			■	■							
	Tomates	7-16 %		■	■	■							
	Jus tomates	5-9 %		■	■								
	Boissons "légères"	6-15 %		■	■	■							
	Nectars	16-23 %			■	■	■						
	Boissons avec acide lactique	16,5-21,5%				■	■						
PRODUITS ALIMENTAIRES	Lait concentré	52-68 %							■	■	■		
	Sucre liquide	58-80 %								■	■	■	■
	Fruit de canne	14-28 %			■	■	■						
	Jaunes d'œufs	45-48 %							■				
	Lait	12-17 %			■	■							
	Marmelade, farine	60-70 %								■	■		
	Huiles végétales	57-90 %								■	■	■	■
INDUSTRIE	Huiles émulsion	0-7 %	■	■									
	Huiles pour durcisseur soluble	0-20 %	■	■	■								

- Un **brixmètre** est un réfractomètre aisément transportable. Il suffit de déposer quelques gouttes d'échantillon sur le prisme et de se placer au voisinage d'une source lumineuse. La lecture se fait directement dans l'oculaire en **degré Brix**.

Modèle	Gamme	Précision	Code
RCZ	0-32% Brix/ATC (10°-30°C)	0.2%	K71319



Source : Optech

1) Mise en œuvre du brixmètre

Q 4. Mesurer et commenter le degré Brix (%) du jus d'orange étudié.

♪ *Appel 2 au jury : valider la valeur lue.*

2) Analyse des résultats expérimentaux

Q 5. Chez l'enfant et l'adulte, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser un apport journalier total en sucres de 25 g. Analyser l'apport en sucres de l'orange pressée par rapport à cette recommandation.

A.3. Propriétés acido-basiques de la vitamine C : Analyse de la composition d'un comprimé vitaminé par titrage avec suivi pH-métrique

La base de données publiques des médicaments permet au grand public et aux professionnels de santé d'accéder à des données et documents de référence sur les médicaments commercialisés ou ayant été commercialisés durant les trois dernières années en France.

En ce qui concerne le comprimé "Vitamine C 500 mg" qui vous est fourni, elle indique que les substances actives sont :

- Acide ascorbique..... 250,00 mg
- Sous forme d'ascorbate de sodium.....285,00 mg

Et les autres composants sont :

- Mannitol (E421), phosphate sodique de riboflavine, aspartam (E951), talc, stéarate de magnésium, arôme orange contenant du dioxyde de soufre (E220).

Source : <http://base-donnees-publique.medicaments.gouv.fr>

Dans le cadre de cette étude, l'acide ascorbique sera considéré comme un monoacide faible.

Données :

- Le couple acido-basique $C_6H_8O_6$ (acide ascorbique) / $C_6H_7O_6^-$ (ion ascorbate) possède un pKa égal à 4,1.
- La masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique vaut $176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- La masse molaire moléculaire de l'ascorbate de sodium vaut $198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le protocole partiel du titrage avec suivi pH-métrique est le suivant :

a) Broyer finement un comprimé "Vitamine C 500 mg" dans un mortier à l'aide d'un pilon.

b) Transvaser la poudre obtenue dans une fiole jaugée de 200 mL.

Procéder à la dissolution complète avec de l'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge. Cette solution est la solution S.

c) Remplir une burette de 25 mL avec de la soude à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1) Finalisation du protocole

Q 6. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Q 7. En justifiant votre raisonnement, proposer une valeur V de solution S à prélever pour le titrage afin de réaliser celui-ci dans de bonnes conditions expérimentales.

♪ Appel 3 au jury : valider la valeur de V .

2) Mise en œuvre du protocole

Q 8. Mettre en œuvre le protocole de titrage et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide du logiciel choisi (Regressi / Latis Pro / Libre Office).

3) Analyse des résultats expérimentaux : besoins en vitamine C

Q 9. Confronter vos résultats expérimentaux aux indications de la base de données publique des médicaments. Conclure.

Q 10. Comment concilier la mention "Vitamine C 500 mg" figurant sur l'emballage avec les indications en acide ascorbique et en ascorbate de sodium figurant sur la notice du produit ? Justifier à l'aide d'un calcul rapide.

Q 11. La prise d'un comprimé vitaminé peut-elle couvrir les besoins journaliers d'un élève en vitamine C ?

4) Compréhension du protocole

Q 12. La solubilité de l'acide ascorbique dans l'eau est élevée : $330 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Proposer un élément d'interprétation.

Les questions Q13 et Q 14 sont à traiter uniquement à la fin de l'épreuve, si le temps le permet.

Q 13. L'acide ascorbique est un acide faible... pas si faible : son pK_a est de 4,1. En effet, l'ion ascorbate est stabilisé par résonance. Proposer une forme mésomère de l'ion ascorbate.

Q 14. Rappeler la valeur initiale du pH (pour un volume nul de soude versé). On constate que cette valeur est proche du pKa du couple acide ascorbique / ion ascorbate. Proposer un élément d'interprétation.

A.4. Bio-impédance d'une orange

Les propriétés électriques des tissus végétaux sont étudiées pour optimiser certaines phases industrielles (extraction des jus de fruits) ou applications thérapeutiques. La notion de bio-impédance est alors centrale.

Le module de l'impédance électrique d'un dipôle, noté Z , se mesure en ohm (Ω). Z est le quotient de la tension électrique sinusoïdale appliquée aux bornes du dipôle par le courant électrique sinusoïdal qui le traverse :

$$Z \text{ (ohm)} = \frac{U \text{ (volt)}}{I \text{ (ampère)}}$$

Le module de l'impédance électrique d'une résistance ne dépend pas de la fréquence de la tension électrique sinusoïdale qui lui est appliquée. Elle est donc constante en fonction de la fréquence.

1) Mesure du module de la bio-impédance d'une orange

On souhaite construire la courbe d'évolution du module de Z de la bio-impédance d'une orange, pour des fréquences allant de 50 Hz à 10 kHz (représentation avec une échelle logarithmique).

Vous disposez d'un générateur de tension sinusoïdale (GBF) de fréquence variable dont la tension sera réglée à 6 V et de deux multimètres.

Q 15. Proposer un protocole et réaliser un montage permettant de mesurer le module de la bio-impédance d'une orange en fonction de la fréquence de la tension. Le montage ne sera pas mis sous tension à ce stade.

🎵 Appel 4 au jury : présenter le montage réalisé.

Mettre en œuvre le protocole qui vient d'être validé par le jury pour différentes fréquences allant de 50 Hz à 10 kHz.

2) Exploitation des résultats expérimentaux

Q 16. Comparer le comportement fréquentiel du module de la bio-impédance d'une orange à celui d'une résistance.

3) Éléments d'interprétation des résultats expérimentaux

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'étudier le comportement électrique de tissus biologiques de végétaux.

La notion de bio-impédance caractérise le comportement des tissus biologiques soumis au passage d'un courant alternatif de faible intensité ($< 1 \text{ mA}$). On peut présenter un tissu biologique comme un assemblage de cellules (constituées d'un fluide intra-cellulaire « homogène » entouré d'une membrane protectrice, isolante) en suspension dans un fluide dit extracellulaire essentiellement constitué d'eau et d'ions. Ces deux fluides sont de compositions différentes. Ils présentent une conduction σ (ionique) et une polarisation (permittivité ϵ) qui leur est spécifique. À basse fréquence, le courant ne circule qu'au sein du milieu extracellulaire (autour des cellules, la membrane isolant électriquement la cellule - fig. 2-a) ; alors qu'à haute fréquence, le courant traverse la membrane et se propage aussi dans le milieu intracellulaire modifiant alors la forme des lignes de courant (fig. 2-b).

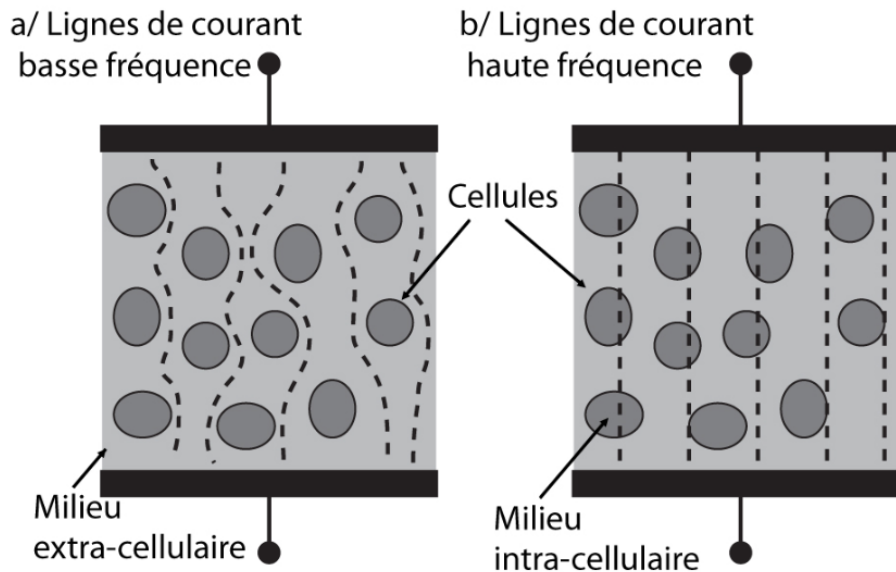


fig 2 : Comportement des lignes de courant au sein d'un tissu biologique : (a) cas basse fréquence – $f < 10 \text{ kHz}$ (b) cas haute fréquence – $f > 500 \text{ kHz}$.

Sources : La mesure de la bio-impédance d'un végétal par O. Français et B. Le Pioufle
<http://www.je3a.org>. <https://www.j3ea.org/articles/j3ea/pdf/2013/01/j3ea13018.pdf>

Q 17. En vous appuyant sur les informations données, interpréter les résultats expérimentaux recueillis dans la partie A.4.

4) Évaluation de l'incertitude-type associée à la mesure du module de la bio-impédance d'une orange

L'extrait de la notice constructeur du multimètre utilisé est donné ci-dessous :

TENSIONS ALTERNATIVES

Calibre	Résolution	Précision ± (n%L + mUR)*
2V	1mV	(40Hz-500Hz) 1%L + 8UR
20V	10mV	1%L + 8UR
200V	100mV	1%L + 8UR
750V	1V	1%L + 8UR

* L=lecture, UR=unité de représentation

COURANTS ALTERNATIFS

Calibre	Résolution	Précision ± (n%L + mUR)*
20mA	10 µA	1,5%L + 8UR
200mA	100 µA	1,5%L + 8UR
10A	10mA	2%L + 8UR

Source : notice Métrix MX20

Donnée :

L'incertitude-type composée du module d'une impédance $u(Z)$ est donnée par :

$$u(Z) = |Z| \sqrt{\left(\frac{u(U)}{U}\right)^2 + \left(\frac{u(I)}{I}\right)^2}$$

Q 18. A la fréquence de 1 kHz, déterminer la valeur du module de la bio-impédance d'une orange et l'incertitude-type associée.

PARTIE B

La vanille est l'un des arômes alimentaires le plus utilisé dans le monde. Nous allons étudier dans cette partie la vanilline, arôme principal de la vanille, molécule qui a pour formule brute $C_8H_8O_3$.

L'arôme de vanille peut également être reconstitué grâce à une molécule de synthèse, voisine de la vanilline, appelée éthylvanilline. Cette molécule présente un grand intérêt dans l'industrie agroalimentaire et en parfumerie.

Il existe plusieurs procédés industriels pour obtenir l'arôme de vanille. Selon le procédé utilisé, l'arôme sera nommé « arôme naturel », « arôme de synthèse » ou « arôme artificiel ».

Arôme naturel : À partir des gousses de vanille.

La vanilline est extraite en faisant macérer les gousses de vanille, préalablement broyées, dans un mélange d'eau, de masse volumique $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et de solvant non miscible à l'eau, noté S, et de masse volumique $\rho = 1,49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La vanilline est très soluble dans le solvant S mais peu soluble dans l'eau. On obtient 20 g de vanilline pour 1 kg de gousses de vanille macérée.

Arôme de synthèse

La molécule de vanilline est ici obtenue par transformation chimique.

Arôme artificiel

L'éthylvanilline est aussi une molécule obtenue par transformation chimique. Cet arôme est dit artificiel car il n'existe pas dans la nature.

Sa formule chimique est différente de celle de la vanilline, mais son parfum et sa saveur sont très ressemblants.

Source : DNB session 2018 – Sciences - série professionnelle

Le prix de revient de la vanille est élevé : les extraits de vanille naturelle coûtent plus de 1500 €/kg.

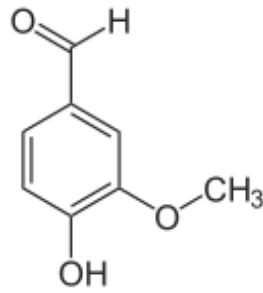
La vanilline de synthèse est dite « nature identique ». Elle présente l'avantage de ne coûter que 15 €/kg environ.

En modifiant un peu la molécule de vanilline, les chimistes ont fabriqué une nouvelle molécule : l'éthylvanilline, produit de synthèse dont le pouvoir aromatisant est 5 fois plus élevé que celui de la vanilline. De plus, le kilogramme d'éthylvanilline coûte deux fois moins cher que la vanilline de synthèse. Ce nouveau composé, absent dans la vanille, est purement artificiel et annoncé comme tel sur les étiquettes.

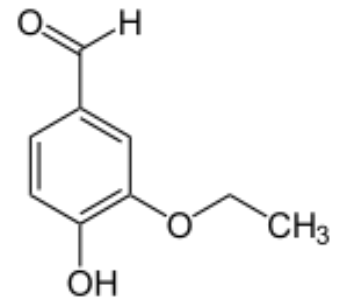
Source : <http://tboivin.free.fr/>



Gousse de vanille



Vanilline



Éthylvanilline

- Pour aromatiser un yaourt, on peut utiliser du sucre vanillé, du sucre vanilliné ou de la vanille en poudre :






Problématique :

- 1) Quelle est la molécule responsable de l'arôme de vanille des trois produits décrits ci-dessus ?
- 2) Quel est le pourcentage massique de vanilline présent dans les gousses de vanille ?

B.1. Extraction de l'arôme responsable du goût vanille

Données physico-chimiques de quelques solvants organiques :

	Eau	Eau salée	Cyclohexane	Ethanol	Ethanoate d'éthyle
Densité	1,00	1,13	0,779	0,789	0,897
Miscibilité avec l'eau		Oui	Non	Oui	Non
Solubilité de la vanilline	1 mg / 100 mL	Très peu soluble	Soluble	Très soluble	Très soluble
Solubilité de l'ion vanillinate	Très soluble	Très soluble	Pas soluble	Pas soluble	Pas soluble
Précautions d'emploi					

Lors de l'extraction d'une espèce chimique par solvant, la quantité d'espèce récupérée est d'autant plus importante que l'opération d'extraction est réalisée plusieurs fois.

Le protocole de mise en solution et d'extraction de l'arôme du sucre vanillé est le suivant :

- Dans un erlenmeyer, peser 5 g de sucre vanillé,
- Ajouter 30 mL d'eau distillée,
- Agiter jusqu'à dissolution complète du sucre,
- Ajouter 10 mL du solvant extracteur convenablement choisi en respectant les consignes de sécurité associées,
- Ajouter une demi-spatule de chlorure de sodium,
- Verser l'ensemble de la solution dans l'ampoule à décanter,
- Agiter et laisser décanter,
- Récupérer la phase utile dans un flacon en verre adapté.

Q 19. Choisir le solvant extracteur approprié pour extraire convenablement l'arôme du sucre vanillé.

Q 20. En s'appuyant sur un schéma de l'ampoule à décanter, déterminer la composition de chacune des deux phases et préciser celle à conserver.

♪ Appel 5 au jury : présenter le protocole retenu en argumentant précisément votre choix.

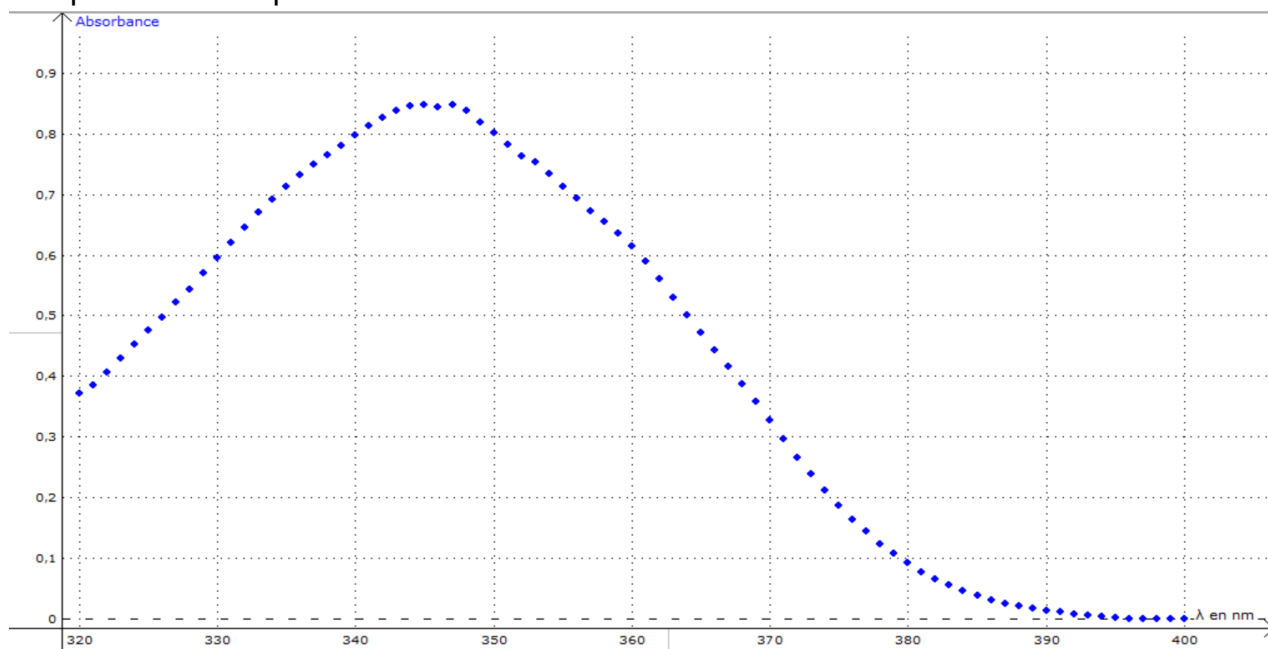
Mettre en œuvre le protocole qui vient d'être validé par le jury.

Q 21. Avec le même volume de solvant, comment aurait-on pu procéder pour améliorer la qualité de l'extraction ? Décrire un protocole succinct.

B.2. Identification de la vanilline par Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

Pour cette partie, les extraits des deux autres produits (arôme du sucre vanilliné et arôme d'une gousse de vanille en poudre) sont fournis aux candidats.

Le spectre d'absorption de la vanilline est donné ci-dessous :



Source : laboratoire Lycée J. Monod

Elaboration et mise en œuvre du protocole d'identification de la vanilline par chromatographie sur couche mince (C.C.M.)

La chromatographie sur couche mince (C.C.M.) à réaliser doit permettre d'identifier la présence de vanilline dans les trois produits de départ obtenus après les extractions.

Quelques indications concernant l'élaboration et la mise en œuvre du protocole d'identification de la vanilline par C.C.M. sont données ci-dessous :

- Éluant : cyclohexane et éthanoate d'éthyle (2 :1).
- Révélation possible sous lampe U.V.
- Nécessité de 10 spots par dépôt.
- Produits à disposition : résultats des trois extractions (3 flacons), vanilline commerciale.

1) Appropriation du protocole

Q 22. Justifier la nécessité d'une révélation dans le domaine UV.

2) Mise en œuvre du protocole

Q 23. Mettre en œuvre le protocole permettant d'identifier à l'aide d'une CCM la présence - ou non - de vanilline dans les substances chimiques extraites des trois extractions.

♪ Appel 6 au jury : appeler l'examineur lors de la phase de révélation.

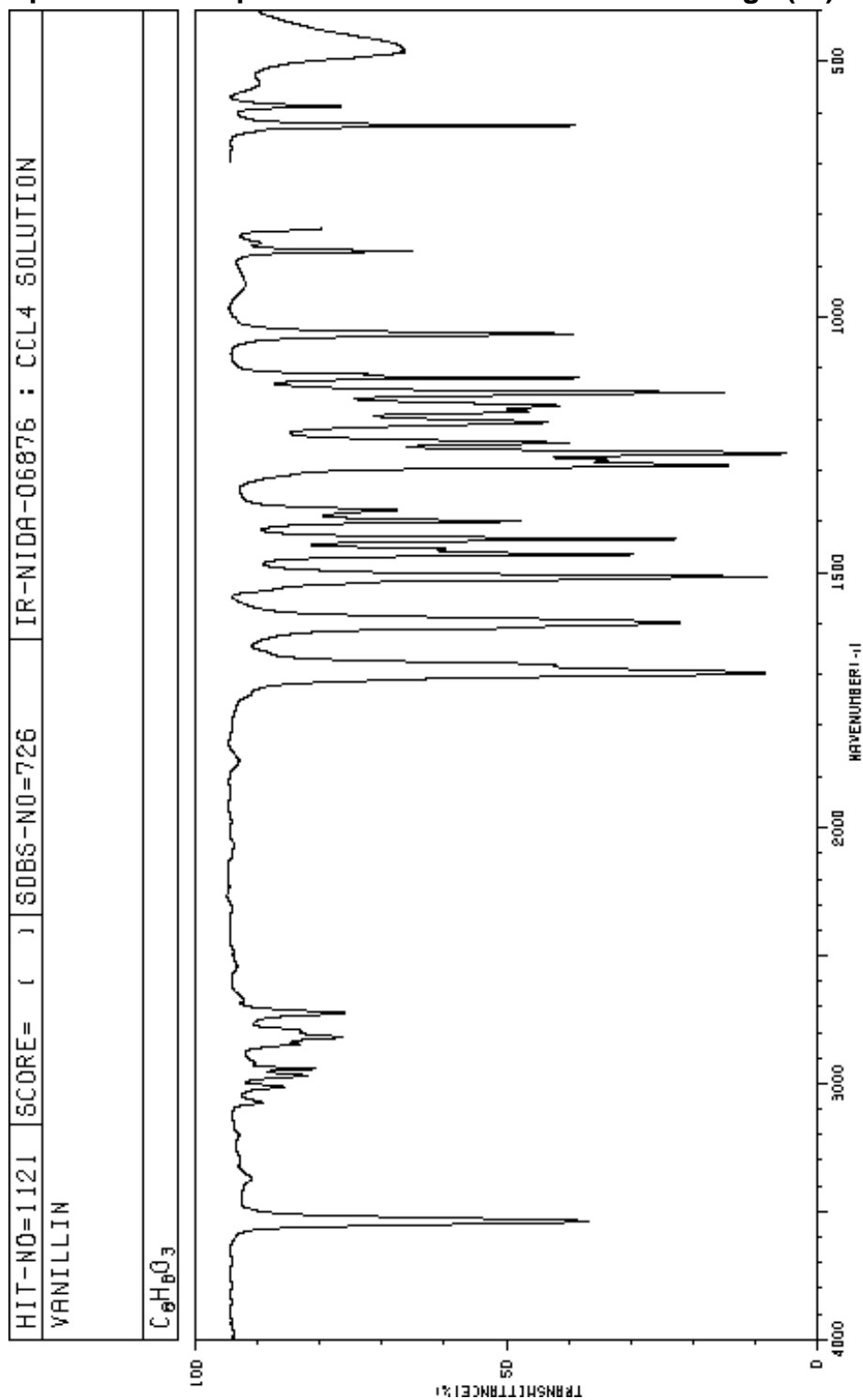
3) Analyse des résultats expérimentaux

Q 24. Repérer les différentes tâches et exploiter le chromatogramme obtenu pour conclure sur la présence de vanilline dans les trois produits de départ.

Les questions Q25, Q 26 et Q 27 sont à traiter uniquement à la fin de l'épreuve, si le temps le permet.

1) Complément d'investigation : vanilline ou éthylvanilline ?

Spectre d'absorption de la vanilline dans l'infra-rouge (IR) :



Source : Spectral Database for Organic Compounds SDBS
https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Table spectroscopique caractéristique de l'infrarouge :

Infrarouge

Liaison	Type de composé	Nb d'onde / cm ⁻¹	Intensité	Liaison	Type de composé	Nb d'onde / cm ⁻¹	Intensité
O-H	alcool libre	3590 - 3650	variable, aiguë	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 ₃	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

Spectre d'absorption RMN de la vanilline :

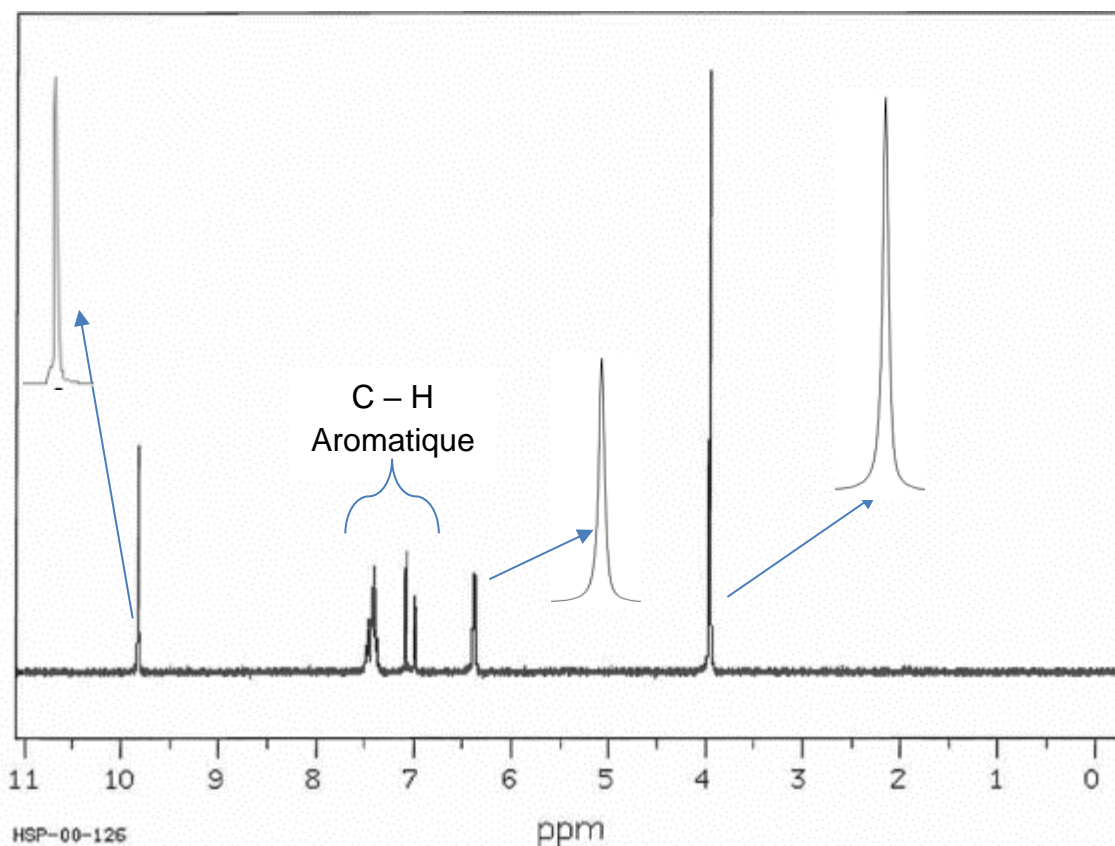


Table spectroscopique caractéristique de RMN :

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

Source : Sujet agrégation interne de Sciences Physiques 2012

- Q 25.** Expliquer comment déterminer que le sucre vanilliné contient bien de l'éthylvanilline en vous appuyant sur les résultats attendu sur le chromatogramme de la CCM.
- Q 26.** Montrer que la spectroscopie IR ne permet pas de différencier la vanilline de l'éthylvanilline
- Q 27.** Expliquer comment différencier facilement le spectre RMN de l'éthylvanilline de celui de la vanilline.

B.3. Estimation de la quantité de vanilline contenue dans des gousses de vanille par dosage acido-basique suivi par conductimétrie

Nous désirons déterminer la quantité de vanilline présente dans 14 gousses de vanille. La solution S est fournie aux candidats, et son protocole de préparation est le suivant :

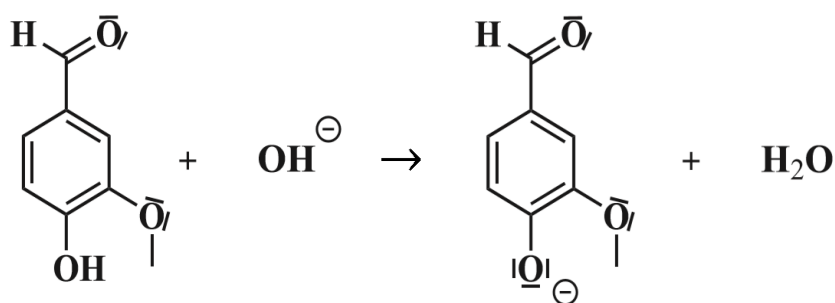
1ère étape :

- Peser l'ensemble des 14 gousses de vanille (on a trouvé $m = 37,8$ g) ;
- Les découper en petits morceaux et les placer dans un erlenmeyer ;
- Ajouter 50 mL environ d'éthanoate d'éthyle ;
- Boucher l'erlenmeyer et agiter durant 20 min à l'aide d'une agitation magnétique ;
- Filtrer ;
- Recueillir le filtrat dans un bécher.

2ème étape :

- Ajouter 20 mL d'hydroxyde de sodium (soude) à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Verser l'ensemble de la solution dans l'ampoule à décanter ;
- Agiter et laisser décanter (le bouchon est enlevé) ;
- Récupérer la phase aqueuse dans un récipient à déterminer ;
- Procéder à deux reprises au lavage de la phase organique par de la soude (2×20 mL) et les placer dans le récipient précédent ;
- Compléter le récipient avec de la soude à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ afin d'obtenir 100 mL de solution S.

Equation de la réaction modélisant la transformation de la vanilline avec la soude :



Vanilline (notée HVan)

Ion vanillinate (noté Van⁻)

$M(\text{HVan}) = 152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1) A propos de la solution S (fournie aux candidats)

Q 28. En vous appuyant sur les informations fournies, expliquer l'intérêt de l'ajout de la soude en excès.

Réalisation du dosage indirect des ions vanillinate présents dans la solution S :

- Prélever précisément 20 mL de la solution S et les introduire dans un bécher de 250 mL.
- Ajouter environ 100 mL d'eau bidistillée.
- Réaliser le titrage par suivi conductimétrique de la solution contenue dans le bécher par de l'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'aide d'un logiciel de traitement (Latis-pro ® ou Regressi ®)

Remarque : L'ajout d'acide chlorhydrique consommera, dans un premier temps, la soude en excès puis, dans un deuxième temps, les ions vanillinate.

Première équation support du titrage : $\text{HO}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Seconde équation support du titrage : $\text{Van}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{HVan}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

2) Mise en œuvre du protocole

Q 29. Réaliser le titrage décrit en présence du jury.

♪ **Appel 7 au jury : présenter le montage complet au jury.**

Données : Conductivité des ions en solution

Ions étudiés	Ions hydroxyde $\text{HO}^{-}(\text{aq})$	Ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$	Ions chlorure $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$
Conductivité molaire ionique λ à 25°C (en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	19,9	35,0	7,6

3) Analyse des résultats expérimentaux

Q 30. Imprimer la courbe donnant la conductivité de la solution en fonction du volume d'acide versé puis déterminer les volumes équivalents.

Q 31. En déduire le pourcentage en masse de vanilline contenu dans les gousses de vanille. Conclure sur la cohérence de ce résultat avec les indications données au début de la partie B disant qu'on obtient 20 g de vanilline pour 1 kg de gousses de vanille macérée.

4) Interprétation de la courbe de dosage

Q 32. Interpréter l'allure de la courbe de titrage conductimétrique obtenue.