

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2013

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

Épreuve expérimentale

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée

AUTOUR DE LA VANILLINE

NOM, Prénom :	Poste :
---------------	---------

Ce sujet comporte 7 pages, y compris celle-ci. Les pages 8 et 9 seront fournies en cours d'épreuve.

Les annexes nécessaires pour répondre aux différentes questions sont rassemblées dans un dossier à disposition du candidat.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve. L'énoncé fait apparaître plusieurs appels obligatoires au membre du jury en charge de l'évaluation du candidat. En cas de difficulté, le candidat peut de lui-même solliciter ce membre du jury.

L'examineur peut intervenir à tout moment (même sur le montage), s'il le juge utile.

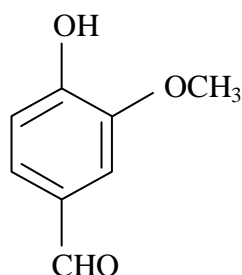


Autour de la vanilline

La gousse de vanille est le fruit d'une orchidée grimpante (le vanillier) ; cette plante, qui peut atteindre 100 m de long, s'attache aux branches des arbres à l'aide de racines aériennes. Les gousses de vanille de la Réunion, de Madagascar et de Tahiti sont les plus réputées.

L'arôme de la vanille est dû à un certain nombre de composés chimiques dont l'origine est encore mal connue.

La note dominante de cet arôme est donnée par la molécule de **vanilline** (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) :



La vanilline est par ailleurs le constituant principal de l'essence de vanille que l'on extrait des gousses séchées et fermentées de la plante. Son extraction a été réalisée pour la première fois à l'état pur par le chimiste Vée à partir des gousses de vanille.

La vanilline peut être fabriquée à faible coût par divers procédés (par exemple à partir du 2-méthoxyphénol) alors que la vanille est très chère à produire et à préparer. La molécule de vanilline issue de la gousse de vanille est exactement la même que celle obtenue industriellement. C'est pourquoi la production industrielle de la vanilline et son utilisation dans l'alimentation et les produits cosmétiques sont devenues plus importantes que celles de la vanille naturelle.

La vanilline est l'arôme le plus fabriqué dans le monde, loin devant le chocolat et le café.

L'"arôme naturel de vanille" Vahiné® contient de la vanilline.



Problématique

Détergents, cosmétiques, peintures, engrais, additifs alimentaires...sont souvent des produits issus de l'industrie chimique. Il a fallu l'intervention de chimistes pour les concevoir les composants entrant dans la formulation de ces produits, optimiser et mettre en œuvre leurs productions et les analyser avant de pouvoir les commercialiser.

Lorsqu'une molécule présente un intérêt commercial, le chimiste technicien en synthèse et en procédé est sollicité pour en assurer sa production. Après avoir identifié cette molécule, il devra mobiliser ses compétences pour élaborer un protocole de synthèse. Pour cela, il optimisera des paramètres nombreux et variés comme la toxicité des produits chimiques et des solvants utilisés, le coût, la disponibilité des installations et des réactifs, et bien sûr la qualité du produit formé.

Le contrôle qualité joue un rôle clé pour garantir que les produits synthétisés sont conformes au cahier des charges. Au sein d'un laboratoire, le technicien en contrôle qualité peut intervenir à différentes étapes : matières premières, "en cours de fabrication", produits bruts, produits purifiés, produits défectueux retournés par les clients...

Le chimiste technicien en contrôle qualité sera donc amené à réaliser des analyses conduisant à des mesures pour vérifier des normes de conformité ou s'assurer de la composition d'un mélange. Il utilisera pour cela des appareils de mesure variés et des méthodes de séparation adaptées.

Au cours de cette épreuve expérimentale, le candidat cherchera à vérifier la conformité de l'échantillon commercial de l'"arôme naturel de vanille" Vahiné[®] fourni et à répondre à une demande d'un client sur la fabrication d'un nouveau produit chimique.

Il devra :

I. Extraire la vanilline de synthèse de l'échantillon commercial par un solvant approprié, choisi par le candidat.

II. Doser la vanilline présente dans l'extrait.

III. Proposer un protocole et réaliser la synthèse d'un dérivé de la vanilline à partir du produit commercial.

Les annexes numérotées de 1 à 10 sont mises à la disposition du candidat sous forme d'un dossier.

Travail à réaliser

I. Extraction de la vanilline présente dans un échantillon d'"arôme naturel de vanille"

1. Choix du solvant d'extraction

Choisir le meilleur solvant, parmi ceux proposés, afin de réaliser l'extraction de la vanilline dans l'"arôme naturel de vanille" Vahiné® en suivant le protocole décrit ci-après.

Protocole d'extraction :

- Verser environ 20 mL d'une solution saturée en chlorure de sodium dans une ampoule à décanter de 100 mL.
- Prélever exactement 5,0 mL de l'échantillon commercial d'arôme de vanille. Transférer dans l'ampoule à décanter.
- Extraire en agitant lentement la vanilline de la solution avec trois fois 30 mL du solvant choisi. Si une émulsion se forme à l'interface, ne la récupérer que lors de la dernière séparation. Réunir les phases organiques dans un erlenmeyer de 250 mL.
- Transférer ces phases organiques dans une ampoule à décanter de 250 mL. Extraire la vanilline, sous forme d'ion phénolate, en effectuant trois extractions avec 50 mL de la solution aqueuse d'hydroxyde sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Transvaser les phases aqueuses dans une fiole jaugée de 250,0 mL et compléter avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient ainsi la solution S_x .

Appel n°1

Appeler le membre du jury pour justifier le choix du solvant.

2. Mise en œuvre du protocole

Mettre en œuvre le protocole d'extraction en respectant les appels ci-dessous

Appel n°2

Appeler le membre du jury au moment de la séparation des phases après extraction par le solvant.

Appel n°3

Appeler le membre du jury au moment de la séparation de phases après extraction par la solution d'hydroxyde de sodium.

3. Analyse du protocole d'extraction de la vanilline

Q1. Quel est le rôle de la solution saturée de chlorure de sodium au début de l'extraction ?

Q2. Faire un schéma de l'ampoule en indiquant la nature et la composition des différentes phases lors de l'extraction par le solvant.

Q3. Pourquoi extrait-on les phases organiques avec une solution aqueuse d'hydroxyde sodium? Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de cette extraction.

II. Dosage de la vanilline contenue dans un extrait liquide de vanille du commerce par spectrophotométrie

1. Élaboration du protocole expérimental

Sachant que la concentration de la vanilline dans l'extrait liquide est de l'ordre de 1 à 2 g.L⁻¹, proposer un protocole permettant de doser la vanilline contenue dans l'échantillon du commerce par spectrophotométrie en utilisant la gamme étalon fournie, dont la préparation est décrite ci-après.

Préparation de la gamme étalon à partir d'une solution E de vanilline de concentration massique exacte $C_E = 1,00.10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$

On dispose de 6 fioles F_i de volume 100,0 mL. Ces fioles ont été remplies en introduisant un volume V_E de solution étalon E puis en complétant avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L⁻¹ selon le tableau ci-dessous :

F _i	0	1	2	3	4	5
V _E / mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Appel n°4	Appeler le membre du jury pour lui présenter le protocole du dosage.
------------------	---

2. Mise en œuvre du protocole

Mettre en œuvre le protocole de dosage proposé.

3. Exploitation des résultats

Q4. Déterminer la concentration massique exacte en vanilline dans l'extrait liquide du commerce : la démarche et le calcul seront détaillés.

Q5. Faire une liste des erreurs aléatoires qui peuvent avoir été commises lors des différentes opérations réalisées au cours de ce dosage.

Q6. En considérant que l'incertitude sur les concentrations des fioles de la gamme étalon est négligeable devant les autres incertitudes, estimer l'incertitude élargie à 95 % sur la valeur de la concentration massique de vanilline dans l'échantillon.

4. Adaptation du protocole

Q7. Il existe d'autres conditionnements pour l'arôme de vanille. En observant le second échantillon fourni, proposer des modifications du protocole précédent pour déterminer sa teneur en vanilline.

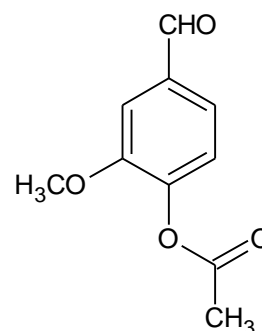
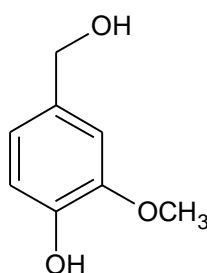
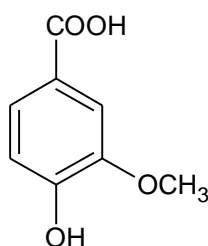
III. Synthèse d'un dérivé de la vanilline

À partir de la vanilline commerciale, on souhaite synthétiser la molécule **A**.

En effet, la molécule **A** est très utilisée en tant qu'intermédiaire synthétique et pharmaceutique, comme matière première dans l'industrie cosmétique et surtout comme arôme dans l'industrie alimentaire.

1. Identification du composé A

Le spectre IR de **A** est donné en annexe ; identifier **A**, qui est l'un des trois composés suivants :



Appel n°5	Appeler le membre du jury pour lui présenter le raisonnement conduisant à l'identification du composé A.
------------------	---

2. Choix et adaptation du protocole de la synthèse de A

A l'aide des documents de l'annexe 8, proposer un protocole permettant de synthétiser une masse d'environ 2 g de la molécule **A** identifiée précédemment, sachant que le rendement de la synthèse est de l'ordre de 50 %.

Appel n°6	Appeler le membre du jury pour lui expliquer le choix du protocole et les quantités de réactifs à utiliser.
------------------	--

3. Mise en œuvre du protocole de synthèse

Réaliser le protocole fourni (pages 8 et 9) après l'appel n° 6.

4. Analyse du produit obtenu

Afin de contrôler la pureté du produit synthétisé, on souhaite réaliser une CCM en utilisant comme éluant un mélange déjà préparé, constitué de 50 % d'acétate d'éthyle et de 50 % de cyclohexane.

Proposer un protocole pour réaliser cette CCM.

Appel n° 7	Appeler le membre du jury pour lui présenter la réalisation de la CCM.
-------------------	---

5. Analyse du protocole de synthèse

Répondre aux questions de la page 8.