

BCPST 1: Devoir Surveillé n°3 – CHIMIE

Mercredi 20 Novembre 2024 – 1h30

Usage de la calculatrice : autorisé

Toute réponse doit être justifiée.

On attend un résultat littéral préalablement à toute application numérique.

Tout résultat final doit être mis en valeur.

Restituer uniquement les pages 5 et 6 de l'énoncé avec la copie.

Autour du sucre vanillé

Données physico-chimiques :

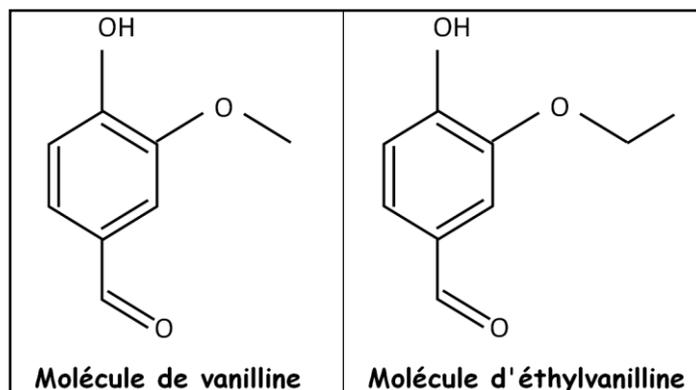
	Vanilline	Ethylvanilline	Sucre	Dichlorométhane
Température de fusion à pression atmosphérique	81,5 °C	77,5 °C		- 95,1 °C
Température d'ébullition à pression atmosphérique	285 °C	285 °C		40 °C
Masse molaire	152 g·mol ⁻¹	166 g·mol ⁻¹		84 g·mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 20 °C	Faible	Faible	Forte	Très faible
Solubilité dans le dichlorométhane à 20 °C	Forte	Forte	Faible	
Densité	1,056	1,186		1,33

Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques :

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde en cm ⁻¹	Commentaires
C - H	Alcane	2850 - 3000	Forte
= C - H	Alcène	3000 - 3100	Moyenne
	Aromatique	3030 - 3080	Moyenne
	Aldéhyde	2750 - 2900	Moyenne
O - H	Alcool libre	3580 - 3650	Moyenne et Fine
	Alcool lié	3200 - 3550	Forte et Large
	Acide carboxylique	2500 - 3200	Moyenne et Large, recouvrant partiellement les bandes relatives aux liaisons C - H
C = C	Alcène non conjugué	1640 - 1670	Variable
	Alcène conjugué	1600 - 1650	Variable
	Aromatique	1450 - 1600	Variable (3 ou 4 bandes)
C = O	Cétone et Aldéhyde	1650 - 1730	Forte
	Acide carboxylique	1680 - 1760	Forte
	Ester	1700 - 1750	Forte

La gousse de vanille est très riche en arômes dont le principal est la vanilline. Du fait de son coût d'extraction élevé, on lui préfère souvent aujourd'hui un arôme de synthèse appelé « éthylvanilline », qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand que la vanilline.

On s'intéresse dans la suite à un sachet de sucre vanillé de la marque Vahiné®, supposé ne contenir que du sucre et de la vanilline naturelle.

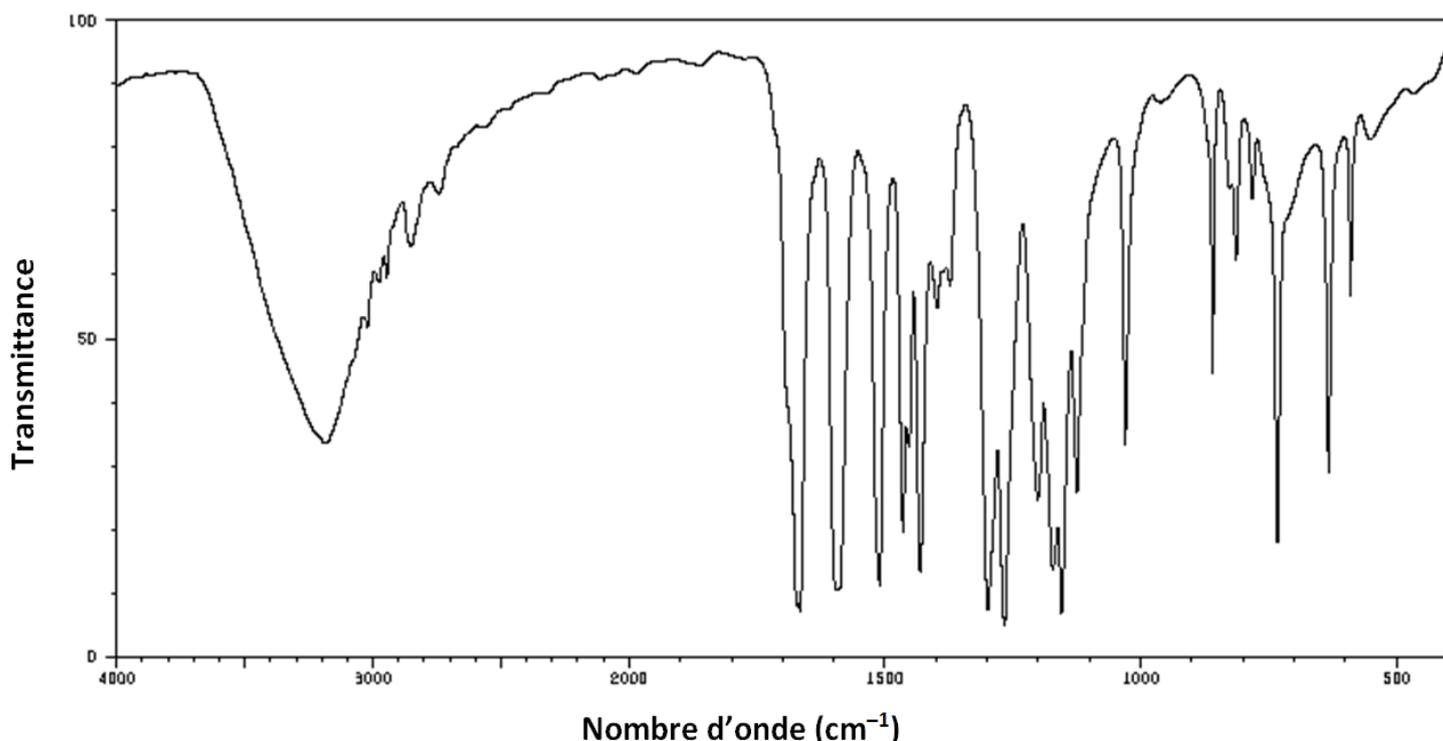


◆ PARTIE A : Extraction de la vanilline

Pour extraire la supposée vanilline présente dans le sachet de sucre vanillé, un étudiant procède en suivant le protocole expérimental ci-dessous :

- **Etape ①** : Verser environ 30 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer de 100 mL.
- **Etape ②** : Ajouter le contenu d'un sachet entier de sucre vanillé et agiter jusqu'à dissolution complète.
- **Etape ③** : Dans un matériel adapté, verser les 30 mL de la solution précédente, y ajouter 30 mL de dichlorométhane et agiter de façon énergique. Isoler la phase organique.
- **Etape ④** : Ajouter à la phase organique quelques spatules de sulfate de magnésium anhydre, puis filtrer la phase organique
- **Etape ⑤** : Eliminer le dichlorométhane de la phase organique à l'aide d'une technique adaptée.
- **Etape ⑥** : Récupérer l'arôme obtenu et l'identifier par la technique de votre choix.

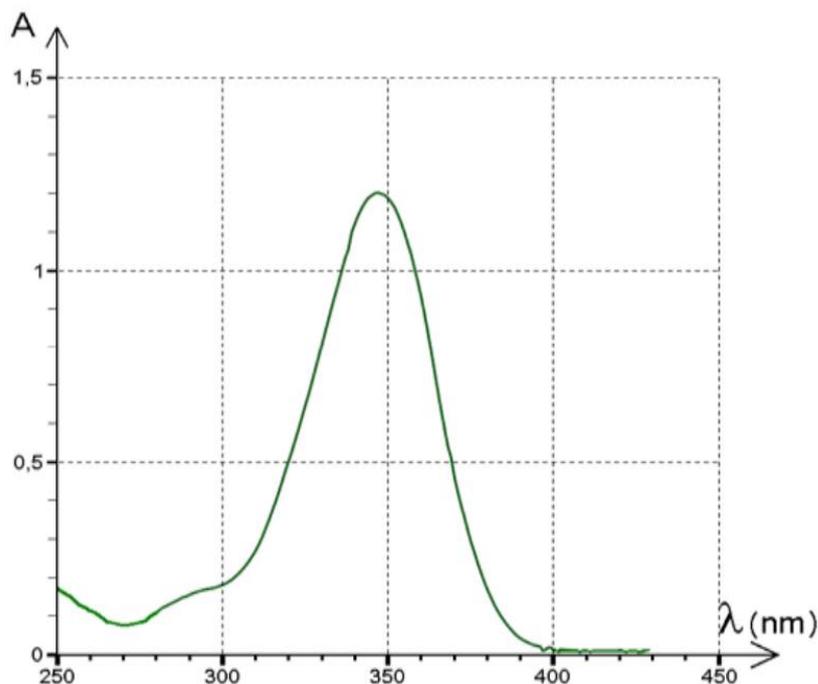
1. Dans quel matériel réalise-t-on habituellement l'Etape ③ ? Faire un schéma du dispositif *après agitation* en justifiant la position de chaque phase et la composition de chacune.
2. Justifier le choix du dichlorométhane utilisé à cette étape.
3. A quoi sert le sulfate de magnésium anhydre utilisé lors de l'Etape ④ ?
4. Quel est le nom de l'appareil utilisé pour réaliser l'Etape ⑤ ? Rappeler son principe de fonctionnement.
5. Dans quel état physique l'arôme est-il finalement obtenu s'il s'agit bien de vanilline ? d'éthylvanilline ?
6. Quelle technique expérimentale permet d'identifier des composés obtenus spécifiquement dans cet état physique ? Nommer et décrire appareil.
7. Le spectre infrarouge de l'arôme isolé à l'issue de l'Etape ⑥ est reproduit ci-dessous. En analysant ce spectre avec précision, expliquer pourquoi il ne permet pas de savoir si l'arôme isolé est de la vanilline ou de l'éthylvanilline.



Un test supplémentaire permet de confirmer qu'il s'agit bien de vanilline.

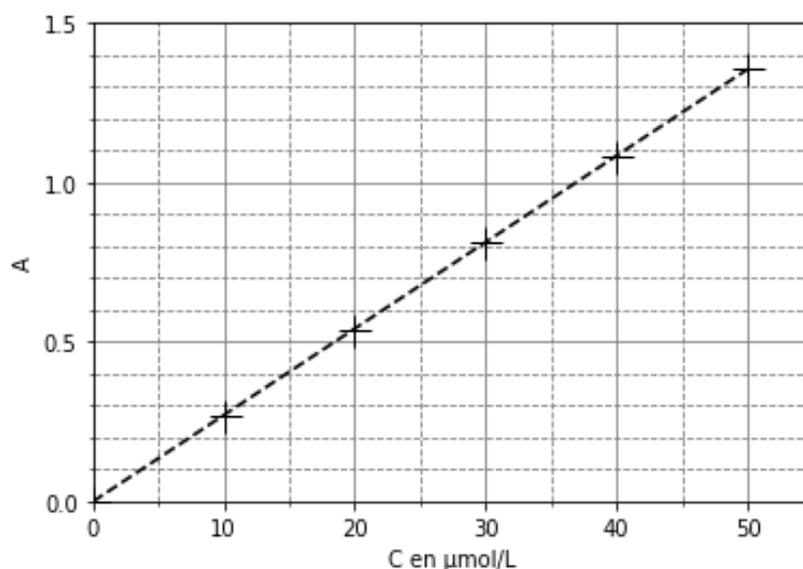
◆ PARTIE B : Dosage de la vanilline par spectrophotométrie

On souhaite vérifier le pourcentage en masse de gousse de vanille mentionné sur le sachet de sucre vanillé. On prépare dans un premier temps différentes solutions étalon par dissolution de vanilline dans une solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$). On représente ci-dessous le spectre d'une des solutions étalon, dans la zone de longueurs d'ondes où l'absorbance est non nulle.



8. Quand on utilise le spectrophotomètre, il faut faire « le blanc ». Expliquer l'utilité de ce réglage et indiquer ce que doit contenir la cuve du spectrophotomètre pour le réaliser dans le cadre de l'étude de la vanilline.
9. La vanilline est-elle une molécule colorée ou non ? Dans l'affirmative, de quelle couleur est-elle ?

Le graphique reproduit ci-dessous représente l'évolution de l'absorbance A des différentes solutions étalon de vanilline en fonction de leur concentration molaire C en vanilline pour une longueur d'onde donnée dans une cuve d'épaisseur $L = 1,0$ cm.



10. Quelle longueur d'onde l'opérateur a-t-il a priori choisie pour obtenir les mesures les plus précises ?
11. A l'aide de ce graphique, déterminer la valeur du coefficient ε caractéristique de la vanilline dans les conditions de travail adoptées ici. Comment se nomme ce coefficient et de quoi dépend-il ?

A l'aide d'une fiole jaugée de volume $V_0 = 500 \text{ mL}$, on prépare une solution en dissolvant $m_{\text{sucre}} = 1,00 \text{ g}$ de sucre vanillé dans la solution aqueuse de soude déjà utilisée pour préparer les solutions étalon. L'absorbance de cette solution, mesurée dans les mêmes conditions que celles du graphique précédent, est $A_0 = 0,241$.

12. Montrer à l'aide des résultats expérimentaux que la masse de vanilline présente dans $m_{\text{sucre}} = 1,00 \text{ g}$ de sucre vanillé est d'environ $0,7 \text{ mg}$.

Le sachet de sucre vanillé Vahiné® porte l'indication suivante :

« **Sachet de 7,5 grammes dont 4 % en masse de gousse de vanille** ».

13. Sachant qu'un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline, le pourcentage en gousse de vanille mentionné sur le sachet est-il acceptable ?

◆ PARTIE C : Composés halogénés

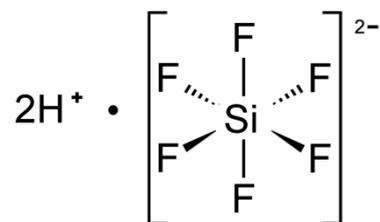
Les composés chlorés sont des solvants couramment utilisés en chimie organique : la partie A a par exemple mis en lumière l'utilisation du dichlorométhane CH_2Cl_2 , mais on utilise également le tétrachlorométhane CCl_4 . Voyons quelques caractéristiques de ces deux solvants ainsi que celles d'autres composés à base d'halogènes.

Données :

- Longueur de liaison C-Cl dans CH_2Cl_2 et dans CCl_4 : $\ell(\text{C-Cl}) = 177 \text{ pm}$
- Moment dipolaire expérimentale de la liaison C-Cl dans CH_2Cl_2 et dans CCl_4 : $p(\text{C-Cl}) = 0,75 \text{ D}$
- Valeurs d'électronégativités dans l'échelle de Pauling : $\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{Cl}) = 3,16$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Conversion : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

14. Calculer le pourcentage d'ionicité de la liaison C-Cl.
15. Le pourcentage d'ionicité de la liaison C-Cl dans le tétrachlorométhane CCl_4 est plus faible que celui de la liaison C-F dans le tétrafluorométhane CF_4 . Expliquez pourquoi.
16. A l'aide d'un raisonnement rigoureux, préciser si les molécules de CH_2Cl_2 et CCl_4 sont polaires ou apolaires ; on négligera la polarisation (très faible) des liaisons C-H.

Les composés halogénés sont aussi utilisés à d'autres fins que de solvants. Par exemple, l'acide fluorosilicique H_2SiF_6 (voir représentation spatiale ci-contre) est essentiel dans l'extraction de l'aluminium des minerais, extraction au cours de laquelle il se forme de la cryolithe Na_3AlF_6 .



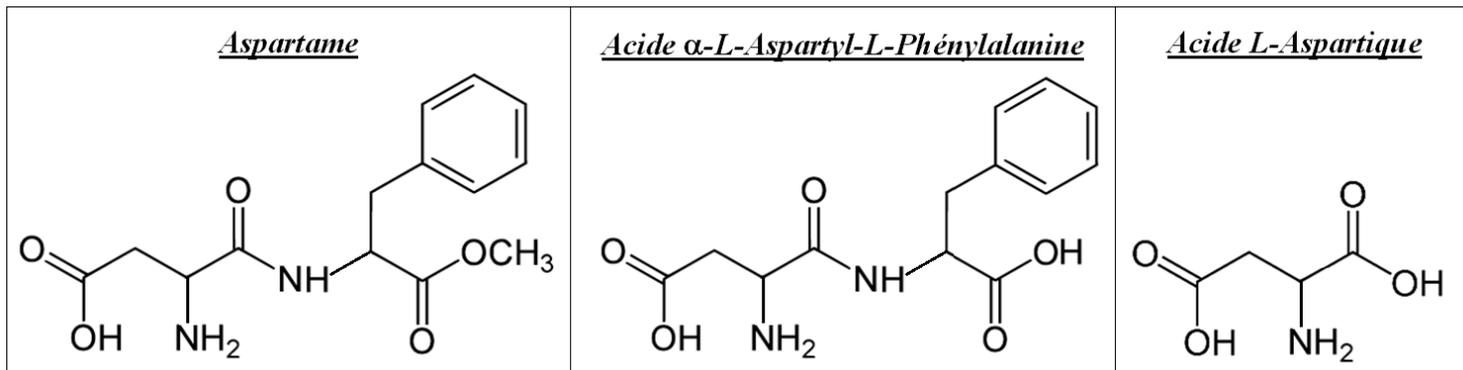
17. La cryolithe Na_3AlF_6 est un exemple de fluoroaluminate de sodium, c'est-à-dire un composé contenant les ions aluminium Al^p et sodium Na^+ et l'ion fluorure F^- . En déduire la charge p de l'ion aluminium.
18. On isole dans le gisement un deuxième solide ionique de formule $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{F}_z$. Déterminer les plus petites valeurs non nulles pour x , y et z dans ce composé ionique.

PARTIE D : Molécules au pouvoir sucrant

Le sucre présent dans le sachet de sucre vanillé Vahiné ® est du saccharose. Mais depuis quelques années, on trouve aussi des gammes de sucre vanillé où le saccharose est remplacé par de l'aspartame, un édulcorant hypocalorique, découvert en 1969 par J. Schlatter de la société Searle & Co., dont la valeur sucrante est cent soixante fois plus grande que celle du saccharose.

L'aspartame peut être synthétisé à partir de l'acide α -L-Aspartyl-L-Phénylalanine, ce dernier étant issu de l'association de deux acides α -aminés : l'acide L-Aspartique (ou L-Asp) et la L-Phénylalanine (ou L-Phe).

On représente ci-dessous les formules topologiques de certaines de ces molécules (en s'affranchissant de la représentation spatiale désignée par la lettre L dans les noms ci-avant).

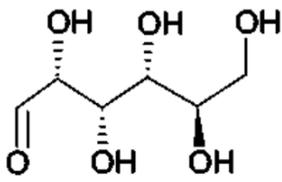


19. Entourer les groupes caractéristiques présents dans la molécule d'aspartame et les numéroter. Reporter les numéros ci-dessous afin de les nommer et préciser à quelle famille fonctionnelle chacun correspond.

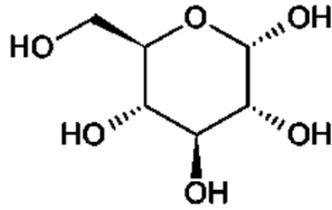
20. A quelle famille d'entités chimiques du vivant appartient l'acide α -L-Aspartyl-L-Phénylalanine ?

21. A l'aide des informations précédentes, représenter la formule topologique de la L-Phénylalanine.

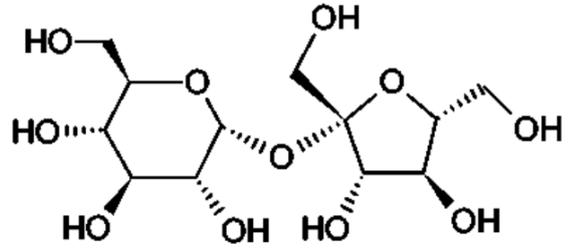
Les molécules suivantes sont d'autres molécules ayant un pouvoir sucrant.



Molécule A



Molécule B



Molécule C

22. La molécule **A**, en nomenclature systématique, est appelée 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal. Expliquer.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

23. Proposer la formule topologique du 1,3,4,5-tetrahydroxypentan-2-one, une autre molécule au pouvoir sucrant.

24. A quelle famille d'entités chimiques du vivant appartiennent les molécules A, B et C ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

25. Quel est le nom du groupe caractéristique qu'on trouve :

a) dans **A** mais pas dans **B** ? (l'entourer sur la molécule **A**)

.....

b) dans **B** mais pas dans **A** ? (l'entourer sur la molécule **B**)

.....

c) dans **C** mais pas dans **B** ? (l'entourer sur la molécule **C**)

.....