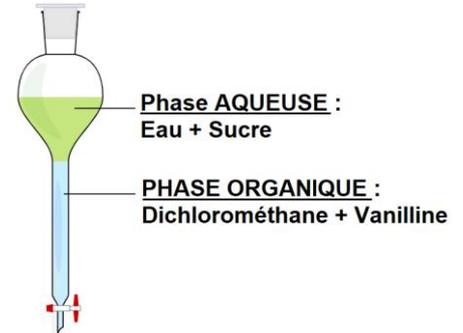


◆ **PARTIE A : Extraction de la vanilline**

1- L'Etape ③ est une extraction Liquide/Liquide. On la réalise dans une **ampoule à décanter**.

Les Etapes ① et ② permettent de fabriquer une solution aqueuse dans laquelle sont dissouts le *sucre* et la *vanilline*. En rajoutant du **dichlorométhane qui n'est pas miscible avec l'eau** (faible solubilité du dichlorométhane dans l'eau), on obtient **deux phases** : une phase aqueuse (dont le solvant est par définition l'eau, de densité 1) et une phase organique (dont le solvant est ici le dichlorométhane, de densité 1,32). **Le dichlorométhane ayant une densité supérieure à l'eau**, on en déduit que **la phase organique sera située en-dessous de la phase aqueuse**.



De plus :

- *le sucre est plus soluble dans l'eau que dans le dichlorométhane*.

On en déduit donc qu'après agitation, **le sucre restera dans l'eau** ;

- *la vanilline est plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'eau*. On en déduit donc qu'après agitation, **la vanilline aura migré dans la phase organique**.

2- Dans un premier temps, **le solvant extracteur doit être non miscible avec le solvant dans lequel est initialement dissout l'espèce à extraire** : par exemple ici, le dichlorométhane est non miscible avec l'eau dans laquelle est initialement dissoute la vanilline.

De plus, **l'espèce qu'on veut extraire doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans le solvant dans lequel elle est initialement dissoute** : par exemple ici, la vanilline est plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'eau.

3- Le sulfate de magnésium anhydre est un **desséchant chimique** : il s'agit d'un solide inorganique qui fixe l'eau éventuellement présente dans la phase organique obtenue à l'issue de sa récupération.

4- Pour évaporer le dichlorométhane, on utilise **l'évaporateur rotatif** : cet appareil réalise une **distillation sous pression réduite**, ce qui permet **d'abaisser les températures d'ébullition** des espèces.

5- A pression atmosphérique, la température de fusion de la *vanilline* et de l'éthylvanilline valent respectivement 81,5 °C et 77,5 °C.

Or, **la température ambiante est d'environ 20 °C, ce qui est inférieur à ces températures de fusion**. Qu'il s'agisse de vanilline ou d'éthylvanilline, on les obtiendra donc **sous forme SOLIDE**.

6- Les solides peuvent être identifiés en mesurant leur **température de fusion** grâce à un **banc Köfler** : il s'agit d'un banc métallique chauffant dont la température augmente progressivement de la droite vers la gauche entre 50 °C et 250 °C.

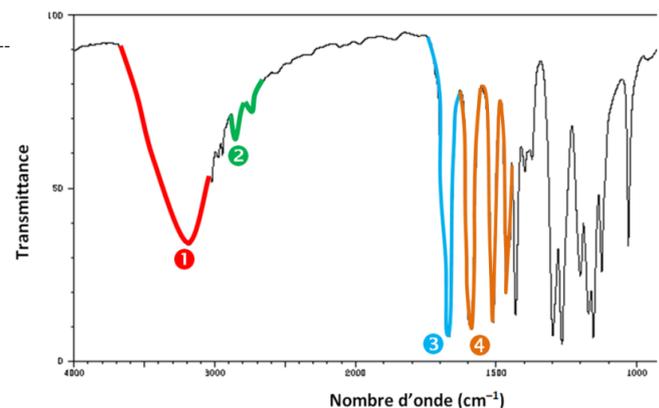
7- Pour les nombres d'ondes supérieurs à 1500 cm⁻¹, on repère :

La bande ①, forte et large, centrée sur **$\sigma = 3200 \text{ cm}^{-1}$** , caractéristique de la liaison **O-H des alcools**.

Les bandes ②, moyennes, centrées sur **$\sigma = 2850 \text{ cm}^{-1}$** et **$\sigma = 2750 \text{ cm}^{-1}$** , caractéristiques de la liaison **C-H des aldéhydes** (il s'agit d'une double bande).

La bande ③, forte, centrée sur **$\sigma = 1680 \text{ cm}^{-1}$** , caractéristique de la liaison **C=O des aldéhydes**.

Les bandes ④, fortes, centrées sur **$\sigma = 1590 \text{ cm}^{-1}$** et **$\sigma = 1510 \text{ cm}^{-1}$** caractéristique des liaisons **C=C aromatiques** (il y a aussi la bande forte centrée sur **$\sigma = 1460 \text{ cm}^{-1}$** qui caractérise cette liaison).



Or, ces 4 liaisons O-H, C-H, C=O et C=C sont présentes dans la vanilline comme dans l'éthylvanilline. On en déduit donc que **les 4 bandes caractérisant ces liaisons seront présentes dans le spectre de la vanilline comme dans celui de l'éthylvanilline**. C'est pourquoi on ne peut pas utiliser la spectroscopie infrarouge pour distinguer ces deux composés.

◆ PARTIE B : Dosage de la vanilline par spectrophotométrie

- 8- Il n'y a pas que l'espèce étudiée qui peut absorber des rayonnements de type UV-visible : le solvant et les parois de la cuve peuvent aussi absorber ce genre de rayonnements. **Faire le blanc consiste donc à s'affranchir de l'absorbance du solvant et des parois de la cuve** afin que la mesure d'absorbance qui sera faite ultérieurement soit uniquement celle de l'espèce chimique étudiée.

Pour réaliser le blanc, on introduit donc dans l'appareil **une cuve contenant le solvant dans lequel est dissoute l'espèce chimique étudiée** : ici, il s'agit d'une **solution aqueuse de soude** ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$).

- 9- **Aucun rayonnement du domaine visible (400 nm ; 800 nm) n'est absorbé par la vanilline** : on en déduit donc que **cette molécule est incolore**.

- 10- Pour obtenir les mesures les plus précises, l'opérateur doit travailler à la **longueur d'onde la plus absorbée par la vanilline**. On en déduit donc qu'il a travaillé à **$\lambda = 350 \text{ nm}$** .

- 11- Le coefficient ε se nomme **coefficient d'extinction molaire**. C'est une grandeur qui dépend de l'espèce absorbante, de la **température** et de la **longueur d'onde** à laquelle est mesurée l'absorbance.

Le graphique valide la **proportionnalité entre A et C** énoncée dans la **loi de Beer-Lambert** selon laquelle, pour des solutions diluées ne contenant qu'une seule espèce absorbante :

$$\boxed{A = \varepsilon L C} \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} A \text{ l'absorbance de la solution (sans dimension) ;} \\ \varepsilon \text{ le coefficient d'extinction molaire (en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{) ;} \\ L \text{ la longueur de la cuve (en cm) ;} \\ C \text{ la concentration molaire de la solution (en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{) ;} \end{array}$$

Le **coefficient directeur k de la droite obtenue s'identifie donc à εL** . On calcule le coefficient directeur k en repérant les coordonnées de deux points A et B suffisamment éloignés l'un de l'autre et situés sur la droite modèle. On choisit par exemple :

$$A (C_A = 0 ; A_A = 0) \quad B (C_B = 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} ; A_B = 1,36)$$

$$\text{Par définition, } k = \frac{A_B - A_A}{C_B - C_A} = \varepsilon L \quad \text{donc } \boxed{\varepsilon = \frac{A_B - A_A}{L \times (C_B - C_A)}}$$

$$\text{AN} \rightarrow \varepsilon = \frac{1,36 - 0}{1,0 \times (50 \cdot 10^{-6} - 0)} \quad \text{soit } \varepsilon = 2,7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- 12- L'absorbance $A_0 = 0,241$ permet de remonter à la **concentration molaire C_0 en vanilline dans la solution S_0** préparée en reformulant la loi de Beer-Lambert sous la forme : $C_0 = \frac{A_0}{\varepsilon \times L}$.

Or, la masse m_V de vanilline présente dans 1,00 g de sucre vanillé correspond à la masse de vanilline présente dans le volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ de solution S_0 de concentration molaire C_0 en vanilline. Si on note n_V la quantité de matière de vanilline et M_V sa masse molaire, on a donc les relations suivantes :

$$m_V = n_V \times M_V = C_0 \times V_0 \times M_V \quad \text{soit, } \boxed{m_V = \frac{A_0 \times V_0 \times M_V}{\varepsilon \times L}}$$

$$\text{AN} \rightarrow m_V = \frac{0,241 \times 0,500 \times 152}{2,7 \cdot 10^4 \times 1,0} \quad \text{soit } m_V = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

On obtient bien une **masse de vanilline un peu inférieure à 0,7 mg dans 1,00 g de sucre vanillé**.

- 13- Le fabricant indique que le sucré vanillé contient 4 % en masse de gousse de vanille. Autrement dit, **1,00 g de sucre vanillé devrait contenir l'équivalent de 0,04 g de gousse de vanille**.

De plus, l'énoncé précise qu'un gramme de gousse de vanille contient entre 5 mg et 25 mg de vanilline. Par proportionnalité, on en déduit donc que **0,04 g de gousse de vanille contient entre 0,2 mg et 1 mg de vanilline**.

Les 0,7 mg de vanilline obtenus à la question 13- étant compris dans cet intervalle, **la mention indiquée par le fabricant sur le sachet de sucre vanillé est correcte**.

◆ PARTIE C : Composés halogénés

- 14- Par définition, le moment dipolaire $p(\text{C-Cl})$ de la liaison C-Cl vaut :

$$p(\text{C-Cl}) = \delta \times e \times \ell(\text{C-Cl}) \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} \# \delta : \text{ le pourcentage d'ionicité de la liaison C-Cl ;} \\ \# e : \text{ la charge élémentaire en « C » ;} \\ \# \ell(\text{C-Cl}) : \text{ longueur de liaison en « m » .} \end{array}$$

On a donc :
$$\delta = \frac{p(C-Cl)}{\ell(C-Cl) \times e}$$

$$AN \rightarrow \delta = \frac{0,75 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{177 \cdot 10^{-12} \times 1,60 \cdot 10^{-19}}$$

soit $\delta = 0,088$

La liaison C-Cl possède donc **8,8 % de caractère ionique**.

15- $\chi(F) > \chi(Cl)$: on en déduit donc que **la différence d'électronégativité entre le carbone et le fluor est plus grande qu'entre le carbone et le chlore**.

Or, le caractère ionique d'une liaison est d'autant plus prononcé que les atomes liés ont une grande différence d'électronégativité : le caractère ionique de la liaison C-F du tétrafluorométhane est donc plus fort que celui de la liaison C-Cl du tétrachlorométhane.

16- L'hydrogène, le carbone et le chlore apportent respectivement 1, 4 et 7 électrons de valence. On peut alors établir la représentation de Lewis des deux molécules proposées.

Tétrachlorométhane CCl₄ :

$$D = \frac{\text{Nb de } e^- \text{ de valence}}{2} = \frac{4 + 4 \times 7}{2} \text{ soit } D = 16 \text{ doublets}$$

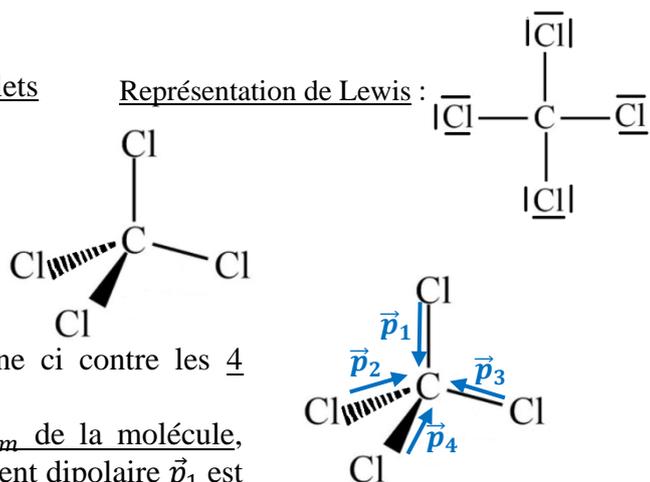
La géométrie autour de l'atome de carbone est donc du type **AX₄E₀**, soit de type **tétraédrique** : on en déduit la représentation spatiale suivante pour CCl₄ :

Le chlore étant plus électronégatif que le carbone, chaque liaison C-Cl est polarisée $^{+\delta.e}C-Cl^{-\delta.e}$.

On a représenté sur la molécule de tétrachlorométhane ci contre les 4 moments dipolaires de liaison $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3$ et \vec{p}_4 .

On constate alors que le vecteur moment dipolaire \vec{p}_m de la molécule, défini par $\vec{p}_m = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 + \vec{p}_4$ **est nul** (en effet, le moment dipolaire \vec{p}_1 est compensé par les moments dipolaires \vec{p}_2, \vec{p}_3 et \vec{p}_4).

On en déduit donc que **CCl₄ est une molécule APOLAIRE**.



Dichlorométhane CH₂Cl₂ :

$$D = \frac{\text{Nb de } e^- \text{ de valence}}{2} = \frac{4 + 2 \times 1 + 2 \times 7}{2} \text{ soit } D = 10 \text{ doublets}$$

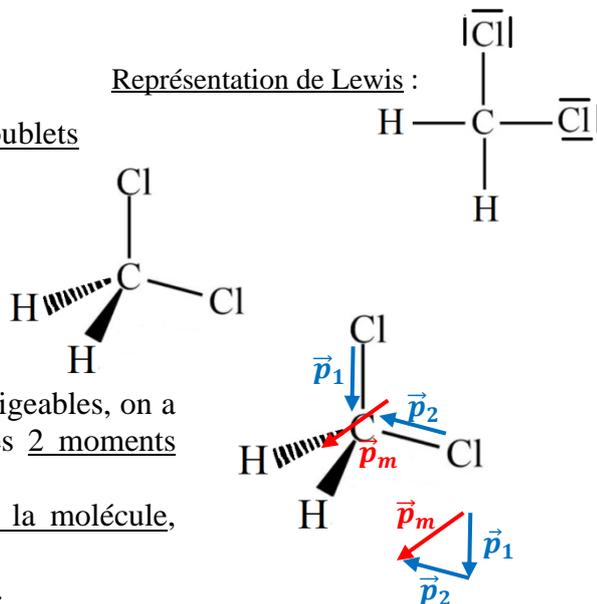
La géométrie autour de l'atome de carbone est donc ici aussi du type **AX₄E₀**, soit de type **tétraédrique** : on en déduit la représentation spatiale suivante pour CH₂Cl₂ :

De même que précédemment, chaque liaison C-Cl est polarisée $^{+\delta.e}C-Cl^{-\delta.e}$.

Les moments dipolaires des liaisons C-H étant supposés négligeables, on a représenté sur la molécule de dichlorométhane uniquement les 2 moments dipolaires de liaison \vec{p}_1 et \vec{p}_2 .

On constate alors que le vecteur moment dipolaire \vec{p}_m de la molécule, défini par $\vec{p}_m = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ **est non nul**.

On en déduit donc que **CH₂Cl₂ est une molécule POLAIRE**.



17- La cryolithe Na_3AlF_6 est un composé ionique ; il doit donc être **électriquement neutre**. On a donc : $3 \times (\text{charge d'un ion sodium}) + 1 \times (\text{charge d'un ion aluminium}) + 6 \times (\text{charge d'un ion fluorure}) = 0$

Soit : $3 \times (e) + 1 \times (p \times e) + 6 \times (-e) = 0$
 $3 + p - 6 = 0$, soit **p = 3**

Les ions aluminium ont donc pour formule Al³⁺.

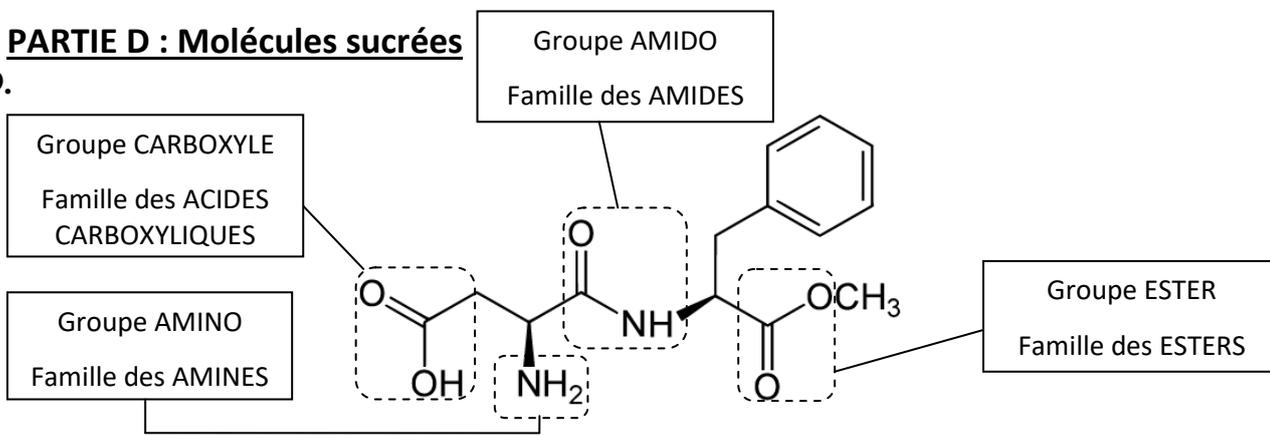
18- De même que précédemment, $Na_xAl_yF_z$ est un composé ionique et doit donc être électriquement neutre. $x \times (\text{charge d'un ion sodium}) + y \times (\text{charge d'un ion aluminium}) + z \times (\text{charge d'un ion fluorure}) = 0$

$x \times (e) + y \times (3e) + z \times (-e) = 0$
 $x + 3y - z = 0$ ou $z = x + 3y$

Les plus petites valeurs possibles pour x et y étant 1, on en déduit que $z_{\min} = 4$. Le composé ionique recherché aurait donc pour formule **NaAlF₄**.

◆ **PARTIE D : Molécules sucrées**

19.

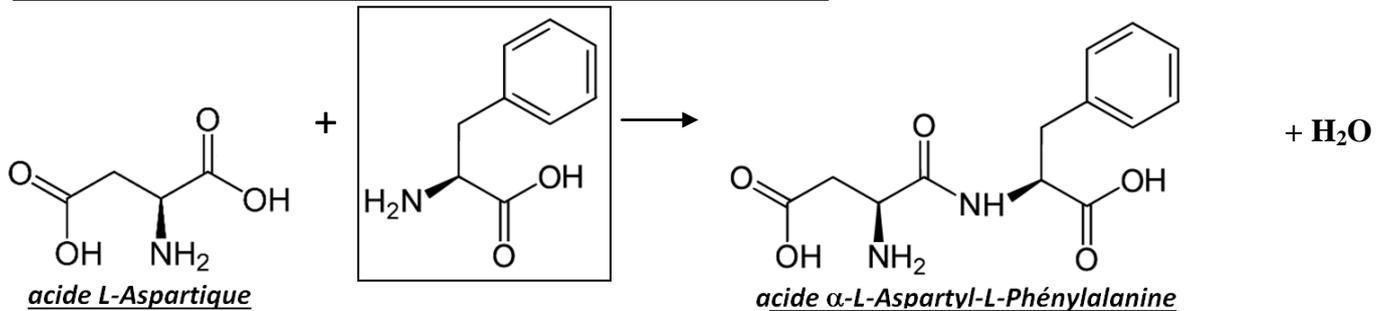


20. L'acide α -L-Aspartyl-L-Phénylalanine est l'association de 2 acides aminés. Il s'agit donc d'un **protide de type (di)peptide** ; on ne peut pas parler de protéine, l'association de 2 acides aminés ne constituant pas une chaîne suffisamment longue d'acides aminés.

21. La L-Phénylalanine doit être l'acide aminé qui s'accroche à l'acide L-aspartique afin de former l'acide α -L-Aspartyl-L-Phénylalanine.

Or, deux acides aminés se lient entre eux via le groupe carboxyle de l'un et le groupe amino de l'autre avec formation d'un groupe amido à la place.

Par identification des différents morceaux présents dans cette molécule, on en déduit que **la L-Phénylalanine a la formule topologique encadrée ci-dessous**.



22. • La **terminaison -AL** indique que la molécule A possède un groupe carbonyle C=O en bout de chaîne (caractéristique de la famille des aldéhydes) ;

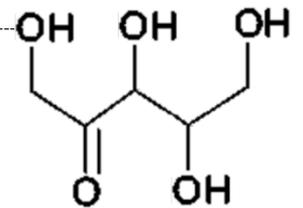
• Le **radical -HEXAN-** indique que la chaîne carbonée principale de la molécule A contient 6 atomes de carbone ;

• Le **préfixe 2,3,4,5,6-PENTAHYDROXY-** indique que la molécule A présente 5 groupes hydroxyles OH caractéristiques de la famille des alcools sur les carbones 2, 3, 4, 5 et 6.

23. • Le **radical -PENTAN-** indique que la chaîne carbonée principale de la molécule contient 5 atomes de carbone ;

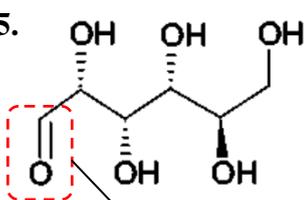
• La **terminaison -2-ONE** indique que le 2^{ème} carbone de la chaîne principale de la molécule est le carbone d'un groupe carbonyle C=O (caractéristique de la famille des cétones) ;

• Le **préfixe 1,3,4,5-TETRAHYDROXY-** indique que la molécule présente 4 groupes hydroxyles OH (caractéristiques de la famille des alcools) sur les carbones 1, 3, 4 et 5.

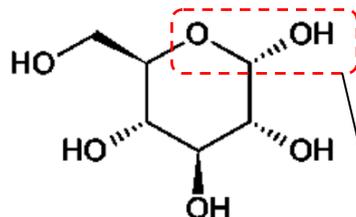


24. Ces molécules sont toutes des **glucides**, les molécules A et B étant notamment des **oses**, alors que la molécule C est un **oside** (hydrolysable en 2 oses A et B, c'est donc même un dioside).

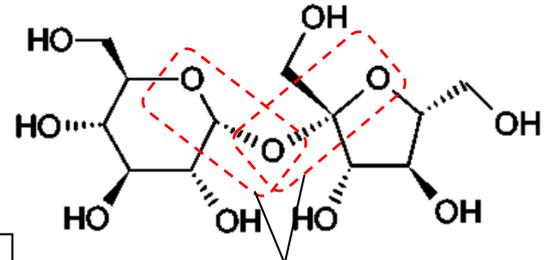
25.



a) Groupe **CARBONYLE** qu'on voit dans A mais pas dans B



b) Groupe **HEMIACETAL** qu'on voit dans B mais pas dans A



c) Groupes **ACETALS** qu'on voit dans C mais pas dans B