EPREUVE E2 DU DEUXIEME GROUPE

SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA MATIERE

(Coefficient : 4 - Durée : 3 heures)

Matériel(s) et document(s) autorisé(s) : ***Calculatrice***

Rappel : Au cours de l'épreuve, la calculatrice est autorisée pour réaliser des opérations de calculs, ou bien élaborer une programmation, à partir des données fournies par le sujet.
Tout autre usage est interdit.

Le candidat traitera chaque partie sur des feuilles séparées

ÉTUDE DE QUELQUES CONSTITUANTS DE L'ORANGE

Avec plus de 85% d'**eau**, l'orange contient sous forme dissoute, de nombreux éléments nutritifs :

- les **glucides** : la teneur en sucres peut varier selon la variété. Elle est de 8,5 à 12% dans le fruit à maturité. Le fructose et le glucose, sont les sucres majoritaires, facilement assimilables qui fournissent de l'énergie rapidement à l'organisme.
- les acides organiques (1,2%) sont surtout **l'acide citrique** et un peu l'**acide malique** qui apportent à l'orange sa saveur acidulée.
- les vitamines : le profil vitaminique de l'orange est dominé par une teneur élevée en **vitamine C** (40 à 80 mg pour 100 g).
- les minéraux sont très diversifiés : le **calcium** occupe une place privilégiée par son abondance (40 mg pour 100 g au lieu de 5 à 15 mg pour 100 g dans la plupart des autres fruits).
- les **substances aromatiques** participent à la formation du goût et du parfum de l'orange : ce sont des composés complexes caractéristiques de ce fruit (cithares, liméniens, aldéhydes, triterpènes, esters ...). Ces huiles essentielles sont concentrées dans les cellules sécrétrices de la peau : un des principaux représentants est le **limonène.**

PREMIERE PARTIE
(20 points)

1- L'eau : étude de la molécule *(3,5 points)*

1.1. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'oxygène.

1.2. Écrire la structure de Lewis de la molécule d'eau.

1.3. Préciser la géométrie de la molécule d'eau.

1.4. Indiquer l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau.

1.5. Justifier l'existence d'un moment dipolaire dans la molécule d'eau.

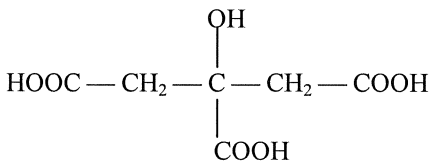
1.6. D'une façon générale, à pression constante, la température d'ébullition d'un corps pur s'élève lorsque sa masse molaire augmente (**voir document 1**).
Justifier la température d'ébullition anormalement élevée de l'eau.

Données :

Atome	H	O
N° atomique (Z)	1	8
Électronégativité (Pauling)	2,5	3,5

2- <u>L'acide citrique</u> *(6,75 points)*

L'acide citrique est un acide que l'on trouve dans le jus d'orange.
Sa formule est la suivante :



Masse molaire : 192 $g.mol^{-1}$

Les quatre pKa ont pour valeurs respectives 3,1 ; 4,7 ; 6,3 et 16.

2.1. Nommer les groupements fonctionnels de l'acide citrique.

2.2. Justifier la valeur élevée de l'un des pKa.

2.3. On souhaite doser l'acide citrique contenu dans une orange par pH-mètrie. Il est considéré comme un triacide noté H_3A.

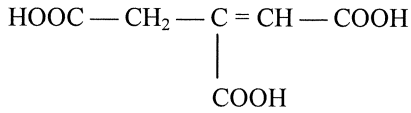
<u>Mode opératoire</u> :

- Filtrer le jus d'une orange pressée et prélever 30 mL de jus d'orange filtré.
- Étalonner le pH-mètre.
- Doser par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_{NaOH} =0,05 $mol.L^{-1}$.
- La courbe pH = $f(V_{NaOH})$ obtenue, qui figure sur le **document 2**, montre que les trois acidités sont dosées simultanément.

2.3.1. Écrire l'équation du dosage et donner la relation à l'équivalence.

2.3.2. On trouve un volume à l'équivalence V_{eq} = 12,5 mL ; calculer la concentration massique volumique en acide citrique contenu dans le jus d'une orange.

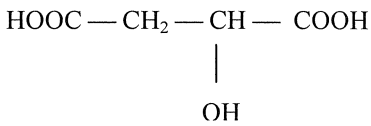
2.4. L'acide citrique conduit par déshydratation en **milieu acide** à l'acide aconitique de formule :



Représenter les stéréoisomères de l'acide aconitique.
Donner leurs configurations absolues (Z et E).
Indiquer s'il s'agit d'énantiomères ou de diastéréoisomères.

3- L'acide malique *(2,75 points)*

L'acide malique a pour formule semi-développée :



3.1. Donner son nom en nomenclature officielle.

3.2. Les pKa des deux acidités de l'acide malique (que l'on représentera par H_2A) sont les suivants : $pKa_1 = 3,46$ et $pKa_2 = 5,05$.
Calculer le pH d'une solution d'acide malique de concentration $C = 10^{-3}$ mol.L^{-1} en ne tenant compte que de la première acidité.

4- Dosage de la vitamine C par oxydoréduction *(7 points)*

4.1. L'acide ascorbique (vitamine C) a pour formule $C_6H_8O_6$. Sa masse molaire est $M = 176$ g.mol^{-1}. L'acide ascorbique peut s'oxyder en acide déshydroascorbique de formule $C_6H_6O_6$ selon le mode opératoire suivant :

- Introduire V_{vitC} =10,0 mL de jus d'orange préalablement filtré dans un erlenmeyer de 150 mL.
- Ajouter V_1 = 10,0 mL de la solution de diiode de concentration $C_1 = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1}.
  Titrer le diiode restant à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium de concentration
  $C_2 = 5.10^{-3}$mol.L^{-1}. On trouve un volume à l'équivalence égal à V_{eq} = 1,8 mL .

4.1.1 Écrire l'équation de demi-réaction mise en jeu (couple redox : $C_6H_6O_6$ / $C_6H_8O_6$).

4.1.2 Écrire l'équation de demi-réaction pour le couple diiode/iodure (I_2/I^-).

4.1.3 Écrire la réaction d'oxydation de la vitamine C par le diiode.

4.1.4 On dose le diiode en excès par le thiosulfate de sodium. Comment s'appelle ce type de dosage ?

4.1.5 Écrire l'équation de demi-réaction pour le couple tétrathionate/thiosulfate ($S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$).

4.1.6 Écrire l'équation de dosage de l'excès de diiode par le thiosulfate de sodium.

4.1.7 Comment faciliter le repérage de l'équivalence ?

4.1.8 Exprimer la concentration d'acide ascorbique C_{VitC} en fonction de V_1, C_1, V_{vitC}, V_{eq} et C_2.

4.1.9 Calculer la concentration massique en acide ascorbique dans le jus d'orange.

DEUXIEME PARTIE
(20 points)

1- Dosage du calcium dans une orange par spectroscopie d'absorption atomique *(10 points)*

Afin de doser la quantité de calcium présente dans un jus d'orange, on utilise la méthode d'absorption atomique.

1.1. En vous aidant du schéma présenté sur le **document 3**, expliquer le principe physique de l'absorption atomique et le principe de fonctionnement de cet appareil en précisant le rôle de chaque élément.

1.2. Le monochromateur utilise un réseau comportant 300 traits par mm. Il est éclairé en lumière polychromatique par un faisceau parallèle issu d'une fente. Les angles θ (angle entre l'incidence normale et une direction donnée de la lumière diffractée) pour lesquels on obtient une interférence constructive (c'est-à-dire un maximum de lumière en un point donné) sont donnés par la relation: $\sin \theta = n.k.\lambda$.

1.2.1. Rappeler la signification des symboles k, n et λ , avec leurs unités le cas échéant.

1.2.2. On s'intéresse au spectre d'ordre 1 (k = 1).
Calculer, pour trois radiations différentes (λ_1 = 420 nm ; λ_2 =550 nm et λ_3 = 670 nm), les angles θ. Conclure.

1.3. Le dosage du calcium se fait après étalonnage de l'appareil selon le protocole suivant :
- préparer une solution mère à 1 $g.L^{-1}$ de calcium.
- à partir de la solution mère en calcium, préparer 500 mL de solution étalon à 20 $mg.L^{-1}$.
- par dilution de la solution à 20 $mg.L^{-1}$ de calcium préparer des solutions filles à 2, 4, 6, 8 et 10 $mg.L^{-1}$.

1.3.1 Calculer le volume de solution mère à prélever pour réaliser une solution étalon en calcium à 20 $mg.L^{-1}$.

1.3.2 Présenter un tableau donnant le volume de solution étalon à 20 $mg.L^{-1}$ à prélever pour préparer 50 mL de chaque solution fille et détailler un exemple de calcul.

1.4. On obtient les résultats expérimentaux suivants :

C_{ca}^{2+} ($mg.L^{-1}$)	0	2	4	6	8	10
Absorbance A	0	0,1428	0,2780	0,3950	0,4979	0,6367

1.4.1 Énoncer la loi de Beer-Lambert et préciser les unités des différents termes de l'équation.

1.4.2 Tracer la courbe d'étalonnage et établir l'équation de la droite d'étalonnage obtenue.

1.5. Préparation du jus d'orange : On presse 100 g d'orange. Le jus obtenu est dilué de façon à obtenir 1 litre de solution. Cette solution donne une absorbance A = 0,259, après dilution au 1/10ème .
Déterminer la concentration en g de calcium pour 100 g d'orange. Conclure.

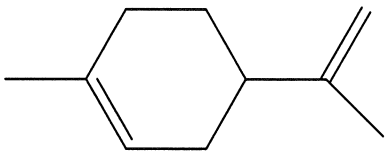
2- Extraction de l'huile essentielle d'orange et identification de certains de ces composés par chromatographie en phase gazeuse. *(10 points)*

2.1. Extraction de l'huile essentielle d'orange

On se propose d'extraire l'huile essentielle du zeste d'orange et de caractériser un de ces composants, le limonène, par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.)

La formule chimique de ce composant est la suivante :

Limonène



- Mode opératoire :
  - broyer le zeste avec quelques mL d'eau.
  - mélanger le broyat avec 50 mL de cyclohexane dans un erlenmeyer
  - laisser macérer quelques minutes
  - filtrer le mélange
  - transvaser le filtrat dans une ampoule à décanter et recueillir la phase organique.

2.1.1 Donner le nom de ce type d'extraction et expliquer son principe.

2.1.2 Préciser la nature de la phase inférieure et celle de la phase supérieure dans l'ampoule à décanter.

2.1.3 Justifier l'utilisation du cyclohexane comme solvant d'extraction.

Données :

Solvant	Densité d	Miscibilité avec l'eau
Eau	1	-
Cyclohexane	0,78	Nulle

2.2. Identification de certains composés de l'huile essentielle par CPG.

On souhaite maintenant identifier le limonène dans cette huile essentielle par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Conditions chromatographiques :

- Injecteur Split/Sliptless
- Gaz vecteur : Hélium
- Colonne type Carbowax de 15 m
- (Phase stationnaire = polyéthyléneglycol = liquide polaire)
- Détecteur à ionisation de flamme (FID)
- Intégrateur
- Température du four : Gradient de 80°C à 220°C avec 5°C/min
- Température de l'injecteur 200 °C
- Température du détecteur 200°C
- Volume d'injection des échantillons 8µL

2.2.1 Le **document 4** représente un chromatographe en phase gazeuse. Identifier chacune des parties référencées et indiquer leur fonction.

2.2.2 Expliquer l'intérêt d'un gradient de température pour cette analyse.

2.2.3 Indiquer le type de séparation chromatographique mis en jeu dans cette expérience et justifier votre réponse.

2.2.4 Le **document 5** présente le chromatogramme obtenu après injection d'une solution étalon de limonène dans le cyclohexane. Déterminer le temps de rétention du limonène, après avoir défini ce terme.

2.2.5 Le **document 6** présente le chromatogramme obtenu après injection de l'huile essentielle d'orange. Faire une analyse de ce chromatogramme.

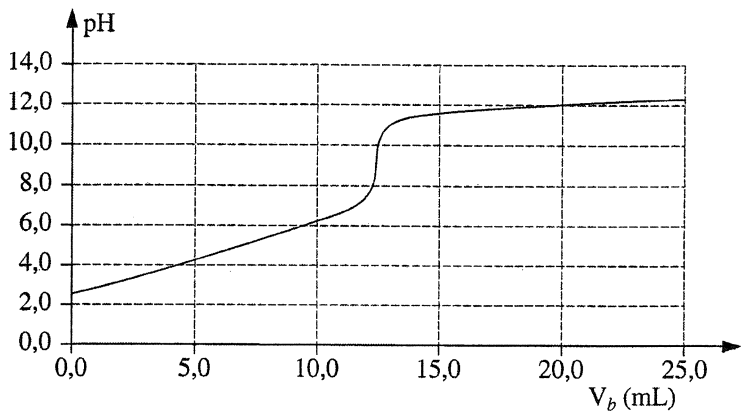
Document 1

Constantes physiques de certains composés

	M (g mol^{-1})	Teb (°C)
H_2O	18	100
H_2S	34	-61
H_2Se	81	-42
H_2Te	130	-3

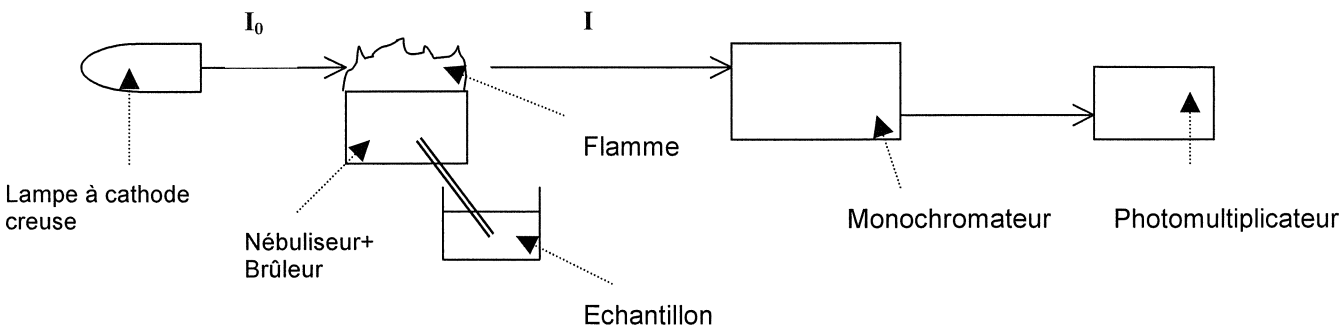
Document 2

Courbe de dosage de l'acide citrique par l'hydroxyde de sodium



Document 3

Schéma de principe du spectrophotomètre de flamme par absorption atomique.



DOCUMENT 4

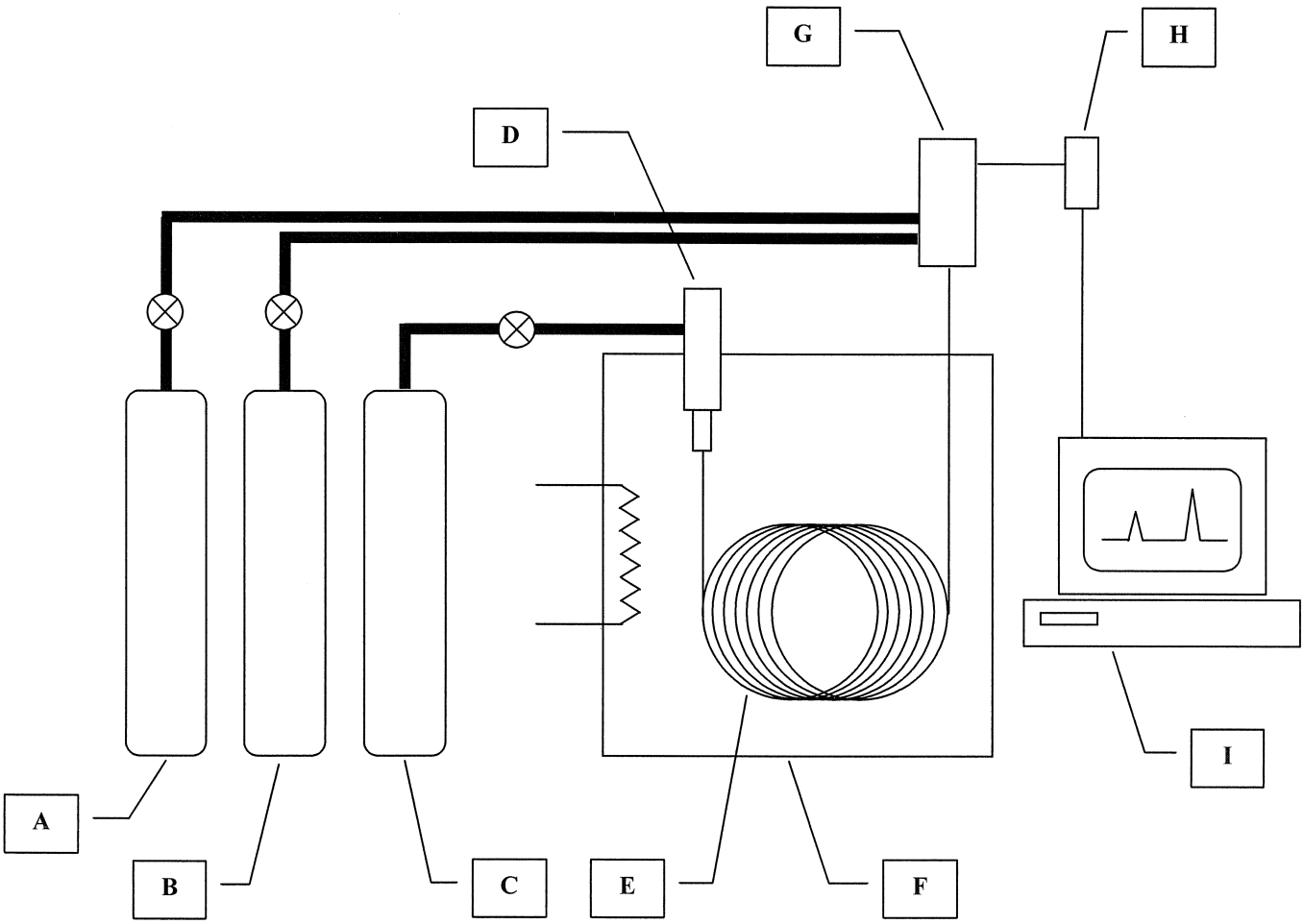
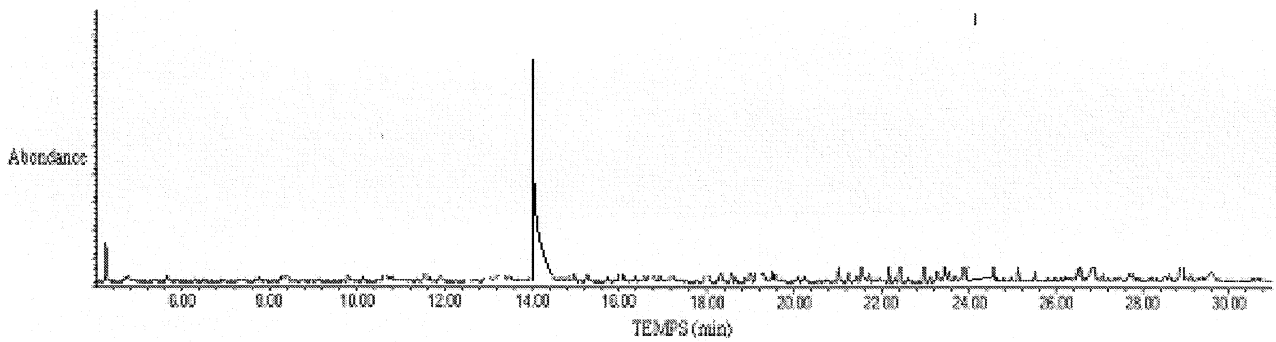
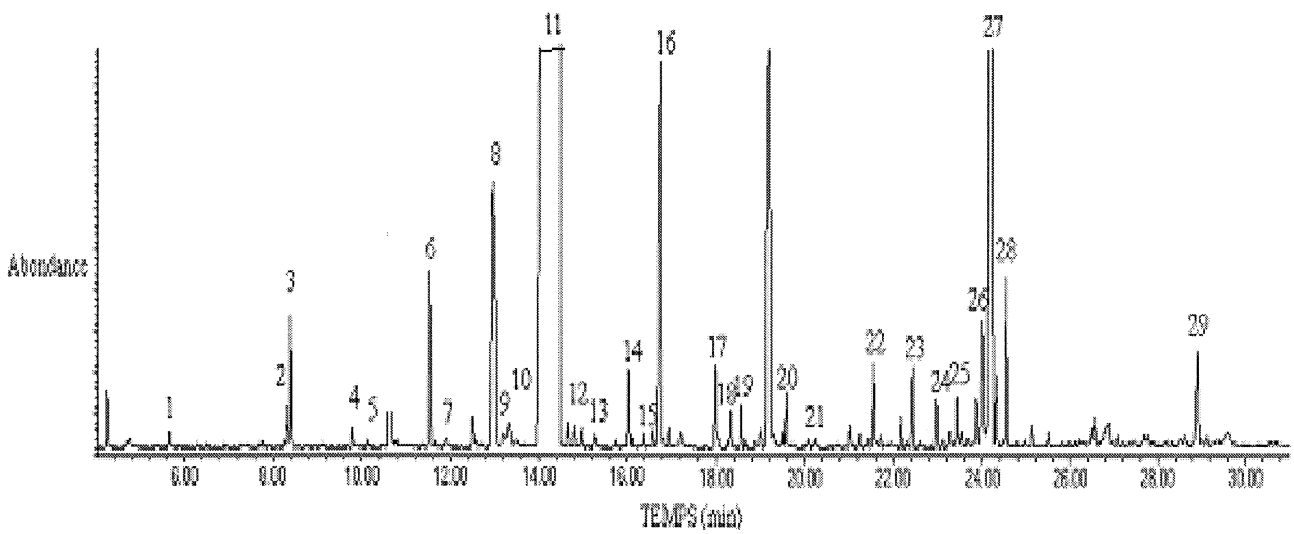


Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

DOCUMENT 5

Chromatogramme d'une solution de limonène



DOCUMENT 6

Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange