OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE - 2002

Questionnaire relatif à la conférence

Que contient une crème glacée ?

Durée : 1 heure 15 minutes

Le sujet comporte trois parties qui seront traitées par tous les candidats. Les notes personnelles prises pendant la conférence et les documents remis peuvent être consultés durant l'épreuve. L'utilisation des calculatrices alphanumériques est autorisée.

Sur les feuilles-réponses, les numéros des questions sont identiques à ceux qui figurent sur le sujet. Ces feuilles-réponses seront remises aux examinateurs à la fin de l'épreuve. Le questionnaire, les documents et les notes personnelles pourront être conservés.

Toutes les questions sont, dans une large mesure, indépendantes, les dernières ne sont pas nécessairement les plus difficiles !

Sommaire

1 . Structure - Émulsifiants - Stabilisants (12 points) 2

2 . Arômes (37,75 points) 4

3 . Colorants (12 points) 8

Annexe 1 : Dispositifs expérimentaux proposés aux questions 2.2.2 et 2.3.1 10

Annexe 2 : Spectres de la question 3.3 11

1 . Structure - Émulsifiants - Stabilisants

1.1 Structure

Les mousses glacées ont une structure bien particulière qui leur confère leur texture. On retrouve certaines de ces caractéristiques dans bien d'autres aliments. On vous propose ici d'utiliser le vocabulaire rencontré dans la description d'une crème glacée.

1.1.1 Dans le texte ci-dessous, compléter, sur la feuille-réponse, les espaces laissés libres par l'un des termes suivants (certains d'entre eux peuvent être utilisés plusieurs fois !) :
émulsion, lait, gel, liaisons hydrogène, émulsifiant(s), jaune d'œuf, mousse, huile de soja, foisonnement, gouttelettes, réticulation.
Le(ou la ou l') …… est constitué(e) par une phase liquide continue et au moins d'une deuxième phase liquide dispersée dans la première sous forme de fines ……... Pour la stabiliser, on utilise des ……. Lorsque on y ajoute de l'air on obtient un (ou une) ……. Le fait d'ajouter de l'air lors de la confection d'une glace s'appelle le (ou la ou l') …….. Le(ou la ou l') ……. est une émulsion de graisse dans l'eau.

Le(ou la ou l') …… est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. La rigidité est due à le(ou la ou l') …… de molécules à chaînes longues par des …… par exemple. Ceci conduit à un réseau tridimensionnel emprisonnant des molécules d'eau.

Un(ou une) ……. est un composé comportant une partie hydrophile et une partie lipophile dont le rôle est de stabiliser l'émulsion. On en trouve dans le(ou la ou l') …….. et dans le(ou la ou l') …….

1.1.2 Classer les produits suivants en *mousse, émulsion, dispersion, solution*.
Crème fraîche, lait, vin, crème Chantilly, chocolat, café, vinaigrette, crème glacée, mayonnaise, blanc en neige. *Certains peuvent être classés dans plusieurs catégories.*

1.1.3 Quel est le rôle d'un émulsifiant ?

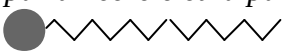
1.1.4 Définir : amphiphile, antioxygène, texturant. Citer un exemple pour chacun.

1.1.5 Dans laquelle des catégories suivantes se situent les hydrocolloïdes : émulsifiant, texturant, amphiphile, antioxygène ?

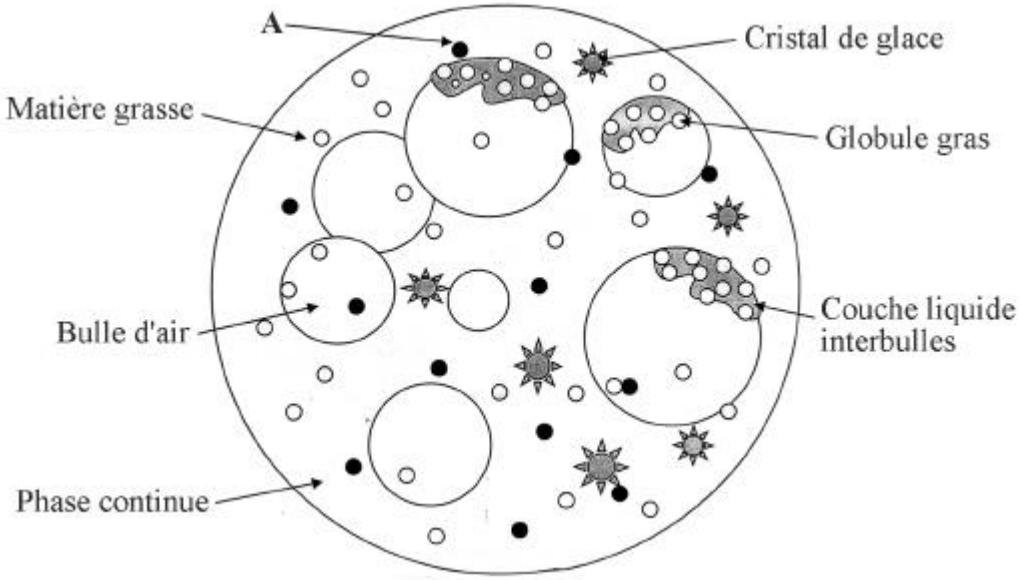
1.1.6 Le monostéarate de glycérol est un ester formé à partir de glycérol [propane-1,2,3-triol] et d'acide stéarique [acide octadécanoïque], l'octadécane est l'alcane linéaire à 18 carbones. Quelle est la formule du monostéarate de glycérol ? Sur la formule, entourer les parties hydrophile et hydrophobe et les identifier. Écrire l'équation de la réaction de formation.

1.1.7 L'efficacité d'un émulsifiant est liée à sa solubilité dans chacune des phases (aqueuse et grasse). Il a été établi une échelle *conventionnelle*, l'échelle HLB (Hydrophylic – Lypophilic Balance) (variant de 1 à 18, pour les émulsifiants usuels) qui indique le rapport des affinités de l'émulsifiant envers l'eau et la graisse. Plus la valeur HLB est grande, plus l'affinité pour l'eau est grande. Le monostéarate a une HLB inférieure à 6, quel type d'émulsion est-il susceptible de stabiliser ?`

1.1.8 Dans le cas d'une émulsion eau dans huile, placer un émulsifiant.
On schématisera la partie hydrophile par un cercle et la partie hydrophobe par un zigzag :



1.1.9 Sur la figure ci-après, la structure d'une crème glacée est schématisée.



1.1.9.1 Quel est le solvant de la phase continue ?

1.1.9.2 Dans quelle(s) phase(s) peuvent se trouver un lipide, un sucre, une protéine, un arôme. *Ils peuvent se trouver dans plusieurs phases.*

1.1.9.3 **A** (schématisé par un rond noir) est-il un émulsifiant, un hydrocolloïde ou un colorant ?

1.2 Obtention d'un hydrocolloïde

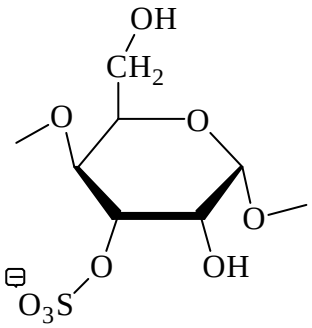
L'obtention des carraghénanes à partir des algues met en jeu la réaction de Williamson, il s'agit d'une réaction de formation d'un éther-oxyde de formule générale R-O-R' (R et R' sont des groupes alkyle) au cours de laquelle la base conjuguée d'un alcool, l'alcoolate, attaque un monohalogénoalcane.

1.2.1 Écrire l'équation de la réaction correspondant à l'attaque d'un alcool par le sodium métallique. L'alcool sera noté ROH. Cette réaction libère un gaz.

1.2.2 Écrire l'équation de la réaction entre l'alcoolate de l'éthanol (ion éthanolate) et l'iodométhane.

1.2.3 Cette réaction ne peut se faire que sur les halogénoalcanes de type CH_3X ou $R'CH_2X$ (X est Cl, Br ou I) sinon il y a élimination d'un H et de l'halogène X et il se forme un alcène. Écrire l'équation de la réaction entre l'alcoolate de l'éthanol (ion éthanolate) et le 2-chloro-2-méthylpropane.

1.2.4 Dans le cas des carraghénanes, l'halogène est remplacé par un groupe OSO_3^- et la réaction de Williamson est intramoléculaire (OH et OSO_3^- sont dans la même molécule).
Compléter le schéma donnant le produit de la réaction de Williamson réalisée à partir de la molécule représentée ci-après.
Seule une partie de la macromolécule est schématisée (on a omis des H). Les cycles ont été schématisés plans par souci de simplification, ils sont cependant en conformation chaise.

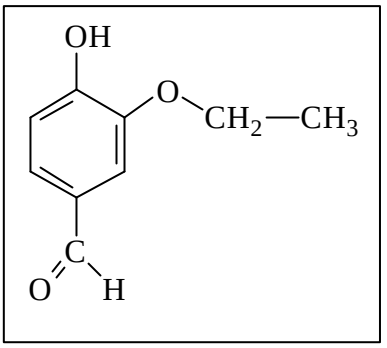


2 . Arômes

2.1 Arôme naturel ou artificiel

Le grand gastronome Brillat-Savarin prétendait que la destinée des nations dépend de la manière dont elles se nourrissent.
Il aurait sans doute été inquiet d'apprendre que la plupart des arômes utilisés dans les industries agroalimentaires sont artificiels. La synthèse organique se substitue très souvent à l'extraction du produit naturel, soit pour des raisons économiques, soit pour créer des composés qui n'existent pas dans la nature.

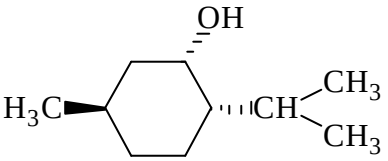
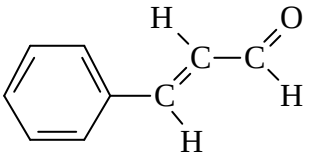
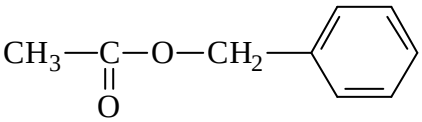
2.1.1 C'est le cas de l'éthylvanilline représentée ci-contre. Ce produit synthétique diffère de la vanilline, composé naturel extrait des gousses de vanille, par remplacement du groupe méthoxy ($-O-CH_3$) par le groupe éthoxy ($-O-CH_2-CH_3$). Le produit synthétique possède un arôme sensiblement identique mais beaucoup plus puissant. De plus, son prix de revient est très nettement inférieur, la vanilline ne représentant que 2 % en masse des gousses de vanille dont elle est extraite.



2.1.1.1 Écrire la formule semi-développée de la vanilline.

2.1.1.2 Calculer la masse molaire de la vanilline. En déduire la masse de gousses de vanille qu'il faut traiter pour produire une mole de vanilline.

2.1.2 S'il existe une relation entre la structure d'une molécule et son activité sensorielle, elle est souvent mal connue voire mystérieuse. Le tableau ci-dessous illustre cette constatation.

Formules	Nom usuel	Origine
$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-OH$	géraniol	fleur d'oranger
	menthol	essence de menthe
	cinnamaldéhyde	cannelle
	acétate de benzyle	essence de jasmin

Compléter le tableau, en inscrivant dans la première colonne, le nom de la fonction chimique correspondant au groupement fonctionnel caractéristique de chacune de ces molécules.

2.1.3 La menthone est une cétone qui résulte de l'oxydation ménagée du menthol. Écrire l'équation de la réaction entre le menthol (noté : RCH(OH)R') et l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$). Cette réaction donne l'ion Cr^{3+} et la menthone (on pourra écrire les équations électroniques correspondantes).

2.1.4 La cannelle est synthétisée à partir de benzaldéhyde (C_6H_5CHO) et d'éthanal, écrire l'équation de la réaction de formation de la cannelle.

2.2 Synthèse de l'arôme de banane

Cet ester qui «parfume » certaines glaces est préparé à partir d'un acide et d'un alcool dont les formules chimiques sont CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-CH_2OH et CH_3-COOH. Pour réaliser la synthèse, il faut chauffer à reflux les réactifs.

2.2.1 Quelle est la formule qui correspond à l'alcool ? Donner son nom dans la nomenclature officielle.

2.2.2 Parmi les dispositifs proposés dans l'annexe 1 page 10, choisir celui qu'il faudra utiliser pour faire la synthèse de cet ester ? Sur le schéma, le numéro 1 correspond au mélange réactionnel, nommer la pièce n° 6.

2.2.3 Ecrire l'équation-bilan de la synthèse, en indiquant bien les formules semi-développées des produits de la réaction.

2.2.4 Quel est le nom de l'ester obtenu ?

2.2.5 Donner trois propriétés de cette réaction d'un point de vue cinétique et d'un point de vue thermodynamique ?

2.2.6 Que peut-on faire pour améliorer le rendement ?

2.2.7 On mélange :

65,7 mL d'alcool (M = 88 $g.mol^{-1}$; densité 0,81) ;
30 mL d'acide carboxylique (M = 60 $g.mol^{-1}$; densité 1,05)
2 mL d'acide sulfurique concentré.

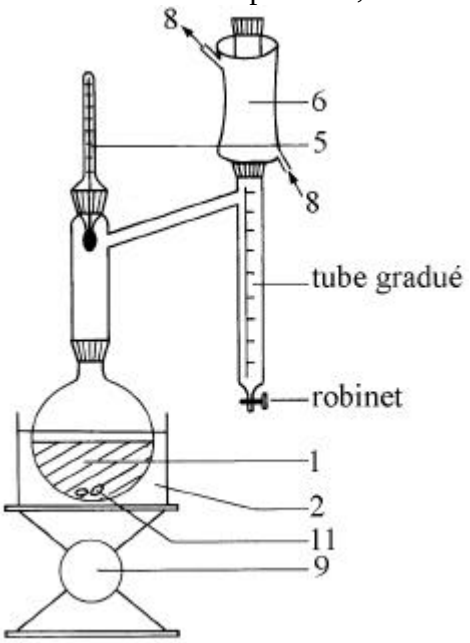
Le mélange est porté à ébullition douce pendant 1 heure.

2.2.7.1 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

2.2.7.2 Calculer les quantités de matière des réactifs introduits dans le mélange. Quelle remarque faites-vous ?

2.2.8 Après différentes opérations, on recueille de l'ester quasiment pur. Sachant que le rendement est de 56 %, calculer la masse d'ester obtenu.

2.2.9 On recommence la même expérience, mais en utilisant le montage ci-dessous.



Pour la légende, se reporter à l'annexe 1 page 10.

La vapeur (contenant l'eau et l'alcool) qui s'échappe du ballon monte, elle est alors condensée dans la pièce n°6, le liquide tombe dans le tube récepteur, il se forme deux phases liquides car l'eau et l'alcool sont non miscibles à l'état liquide.

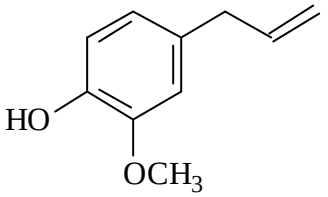
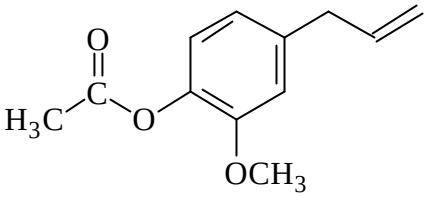
2.2.9.1 Pourquoi peut-on soutirer l'eau par le robinet situé en bas du tube gradué ?

2.2.9.2 Le trop plein d'alcool peut retourner dans le ballon pour réagir avec l'acide carboxylique restant. Au bout de 60 min, on a ainsi formé 67 g d'ester. Calculer le rendement de la synthèse.

2.2.9.3 On dit que le système utilisé permet de déplacer l'équilibre, expliquer cette expression.

2.3 Extraction d'un arôme

L'extraction d'un constituant (arôme ou colorant par exemple) par un solvant repose sur l'affinité plus ou moins importante entre le constituant et le solvant. Le clou de girofle contient des substances aromatiques l'eugénol (noté **U**) et l'acétyleugénol (noté **A**) représentés ci-après :

Eugénol noté **U** ou ArOH	Acétyleugénol noté **A**
	

Dans les équations des réactions, on notera **U** par ArOH.

Après extraction par entraînement à la vapeur d'eau ou par hydrodistillation, ils sont solubilisés dans le dichlorométhane (solvant non miscible à l'eau).

2.3.1 Parmi les dispositifs proposés à l'annexe 1 page 10, choisir celui qui convient pour réaliser une hydrodistillation.

2.3.2 L'ajout à la solution organique d'une solution aqueuse basique d'hydroxyde de sodium fait passer **U** dans la phase aqueuse car **U** a des propriétés acides (pK_A voisin de 9). Écrire l'équation correspondant au processus en jeu. *On notera **U** par ArOH.*

2.3.3 **A** se retrouve seul dans la phase organique. On sépare les phases.

La phase aqueuse est traitée par une solution acide pour que son pH soit inférieur à 7, on observe la séparation de **U** (il précipite).

2.3.3.1 Écrire l'équation de la réaction. Pourquoi **U** précipite-t-il ?

2.3.3.2 La phase aqueuse contenait $n_E = 10^{-2}$ mol de la base conjuguée de **U** et pas d'autres bases, quel volume d'une solution de chlorure d'hydrogène à 2 mol.L^{-1} doit-on ajouter ?

2.3.4. Après l'addition de la solution acide, on ajoute du dichlorométhane en deux fois selon le mode opératoire décrit à la figure 1 de la page 7, les valeurs numériques utiles sont données après la figure.

La phase dont le solvant est le dichlorométhane est appelée « phase organique ».

Au cours de chaque extraction, **U** est en équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique selon :

$$\mathbf{U}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{U}(org)$$

L'équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre : $K = [\mathbf{U}(org)] / [\mathbf{U}(aq)]$

[**U**(org)] et [**U**(aq)] désignent les concentrations de **U** respectivement dans la phase organique (solvant : dichlorométhane) et dans la phase aqueuse.

K est une constante à température fixée. On prendra $K = 2{,}0$ pour l'application numérique.

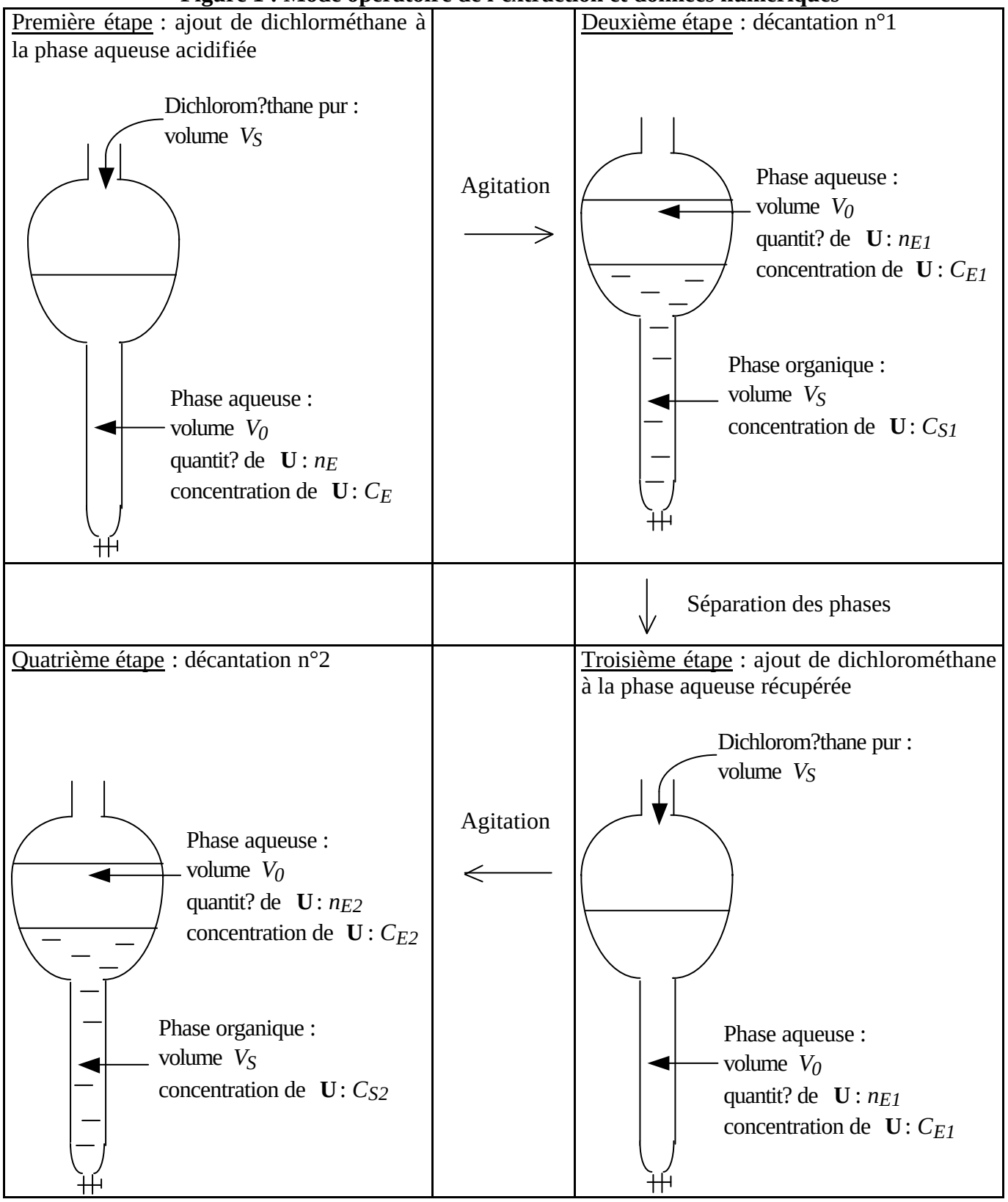
2.3.4.1 Calculer les concentrations C_{E1} et C_{S1} en **U** dans les phases aqueuse et organique en équilibre juste avant la première séparation.

2.3.4.2 Calculer la quantité n_{E1} de **U** restant en phase aqueuse après séparation des deux phases.

2.3.4.3 Calculer la concentration C_{E2} de **U** dans la phase aqueuse finale et la quantité de **U** restant en phase aqueuse après la dernière séparation. En déduire la quantité totale de **U** se trouvant dans les phases organiques réunies.

2.3.4.4 Pourquoi n'a-t-on pas ajouté tout le dichlorométhane en une seule fois ?

Figure 1 : Mode opératoire de l'extraction et données numériques



On sépare les phases. Les phases organiques extraites après chacune des décantations sont réunies.

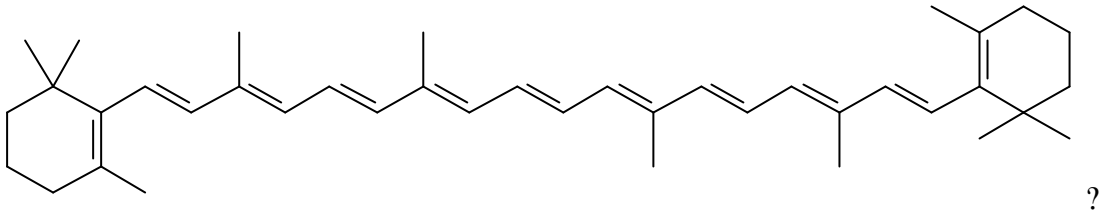
Données pour les applications numériques : $n_E = 10^{-2}$ mol $V_0 = 60$ mL $V_S = 50$ mL $K = 2,0$

3 . Colorants

Les colorants sont des substances qui peuvent donner de la couleur à des denrées alimentaires. Il s'agit soit de colorants naturels, soit de colorants artificiels.

3.1 Le ? -carotène

Le ? -carotène est un produit naturel présent dans les carottes et les feuilles d'automne, il est très utilisé comme colorant alimentaire, on le trouve ainsi dans les crèmes glacées à la vanille ou au mélange coco-banane.
Sa formule topologique est la suivante :



?

3.1.1 Pourquoi ce composé est-il coloré ?

3? ? ? ? ? ? **?** ? ? ? ? ? ? ? e, le ? -carotène subit une transformation aboutissant à la vitamine A. La première étape du processus est la coupure de la double liaison centrale de la chaîne principale. Le reste de la molécule n'est pas touché par la réaction, la double liaison coupée est remplacée par une fonction aldéhyde, on obtient deux molécules identiques de rétinal.
Écrire l'équation de la réaction en utilisant la notation topologique pour le rétinal.

3? L? **?** ? ? ? ? ? ? ? **?** ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? réduit en alcool pour donner la vitamine A, donner une propriété de la vitamine A.

3.2 Séparation des colorants par chromatographie sur couche mince

L'analyse chromatographique sur couche mince de deux sirops de grenadine, notés $\mathbf{S_1}$ et $\mathbf{S_2}$ et d'un sirop d'orange noté $\mathbf{S_3}$, nous permet de mettre en évidence :

-dans $\mathbf{S_1}$, les colorants E110 et E122 ;
-dans $\mathbf{S_2}$, les colorants E122 et E124 ;
-dans $\mathbf{S_3}$, le colorant E110.

Lorsque la propanone est l'éluant, les rapports frontaux (R_f) des colorants sont les suivants :

Colorant	E110	E122	E124
R_f	0,65	0,75	0,60

Dessiner avec précision le chromatogramme obtenu en complétant la figure présentée sur les feuilles-réponses.

3.3 Étude de la séparation des colorants d'un mélange - Suivi par spectrophotométrie

Le mélange étudié (noté **M**) contient trois colorants utilisés dans la fabrication de crèmes glacées :

*le bleu patenté V (bleu) ;
*la tartrazine (jaune) ;
*l'érythrosine (rouge).

3.3.1 On dilue 40 fois le mélange **M** : on obtient $\mathbf{M_d}$.
On réalise un spectre d'absorption d'un échantillon de $\mathbf{M_d}$ donnant l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde variant entre 350 et 750 nm. Il est donné dans l'annexe 2, page 11.
Relever les longueurs d'onde correspondant aux trois maxima.

3.3.2 On réalise une chromatographie sur une colonne miniature. La colonne est remplie d'un support solide poreux et d'un solvant. On injecte, en haut de la colonne, une petite quantité du mélange **M non dilué** de colorants. On fait passer ensuite un flux continu d'éluant. Les différents colorants ont des affinités plus ou moins grandes avec l'éluant d'une part, avec le support d'autre part. Ils sont entraînés vers la sortie de la colonne à des vitesses différentes ; ils sont donc séparés.

À la sortie de la colonne, on recueille successivement de petites quantités de l'éluant dans lequel est dissous un colorant.

On réalise des spectres de trois fractions, numérotées de 1 à 3, donnés dans l'annexe 2, pages 11 et 12.

Donner la couleur de chacune des fractions 1, 2 et 3 et identifier le colorant contenu dans chacune.

Le solvant des fractions 1, 2 et 3 est différent du solvant du mélange initial, il y a donc un ***léger*** *décalage des maxima.*

3.3.3 Par ailleurs, on mesure l'absorbance de solutions titrées du colorant (noté $\mathbf{P_1}$) de la fraction n°1, à 416 nm.

Concentration en $mg.L^{-1}$	50	40	30	20
Absorbance	0,49	0,41	0,30	0,20

3.3.3.1 Déduire du tableau une relation entre la concentration en $\mathbf{P_1}$ et l'absorbance.

3.3.3.2 Grâce au spectre de $\mathbf{M_d}$, calculer la concentration, en $mg.L^{-1}$, de $\mathbf{P_1}$ dans le mélange $\mathbf{M_d}$ puis dans le mélange initial **M**.

3.3.3.3 Le volume injecté sur la colonne du mélange est de $50x10^{-3}$ mL. Calculer la masse de $\mathbf{P_1}$ injectée sur la colonne.

3.3.3.4 Calculer la concentration en $\mathbf{P_1}$ dans la fraction n°1.

3.3.3.5 Le volume de la fraction n°1 est de 4 mL, calculer la masse recueillie de $\mathbf{P_1}$ et le rendement de la colonne pour l'extraction de $\mathbf{P_1}$.

Données

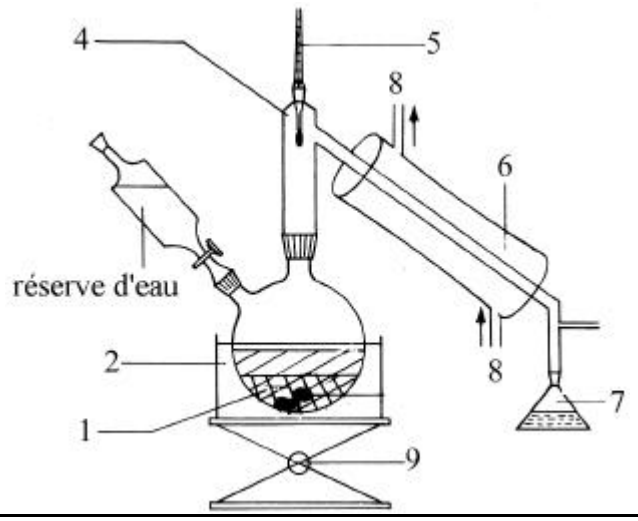
Longueur d'onde et couleur correspondante :

Couleur	Rouge	Orange	Jaune	Vert	Bleu	Violet
Longueur d'onde en nm	700	620	580	530	470	420

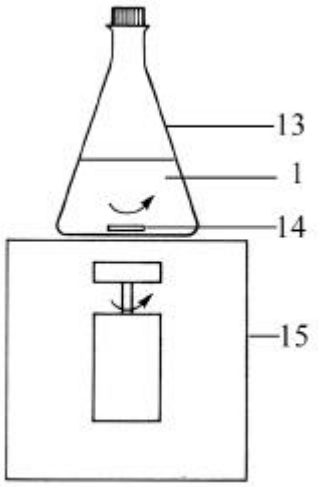
La couleur d'un corps correspond à la combinaison des radiations non absorbées.

Annexe 1 : Dispositifs expérimentaux proposés aux questions 2.2.2 et 2.3.1

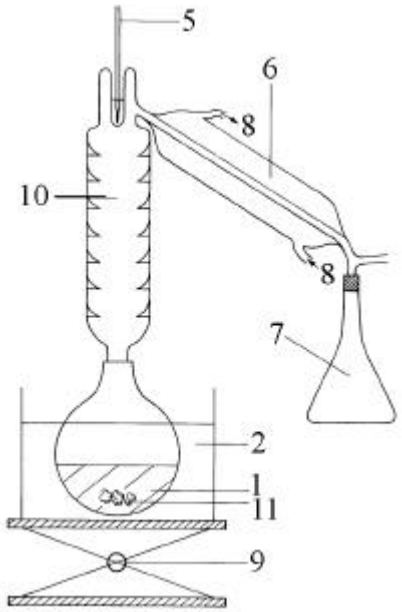
Montage n°1



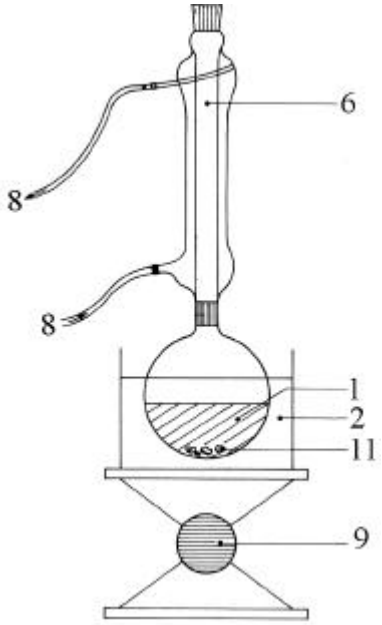
Montage n°2



Montage n°3



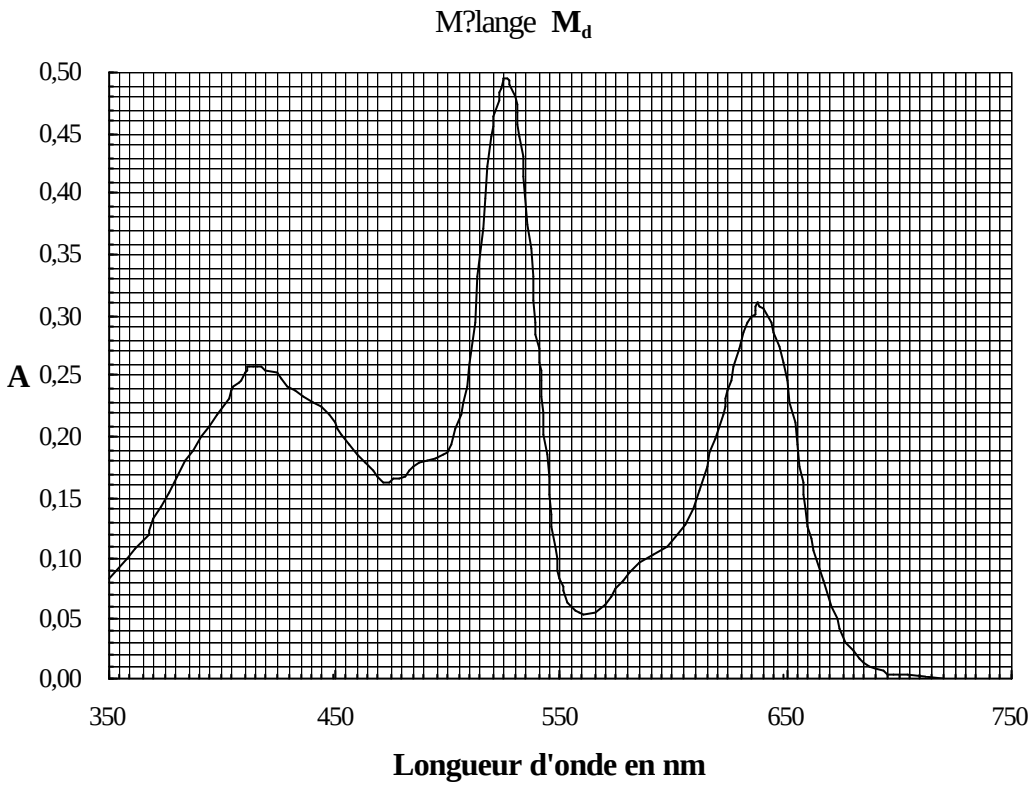
Montage n°4

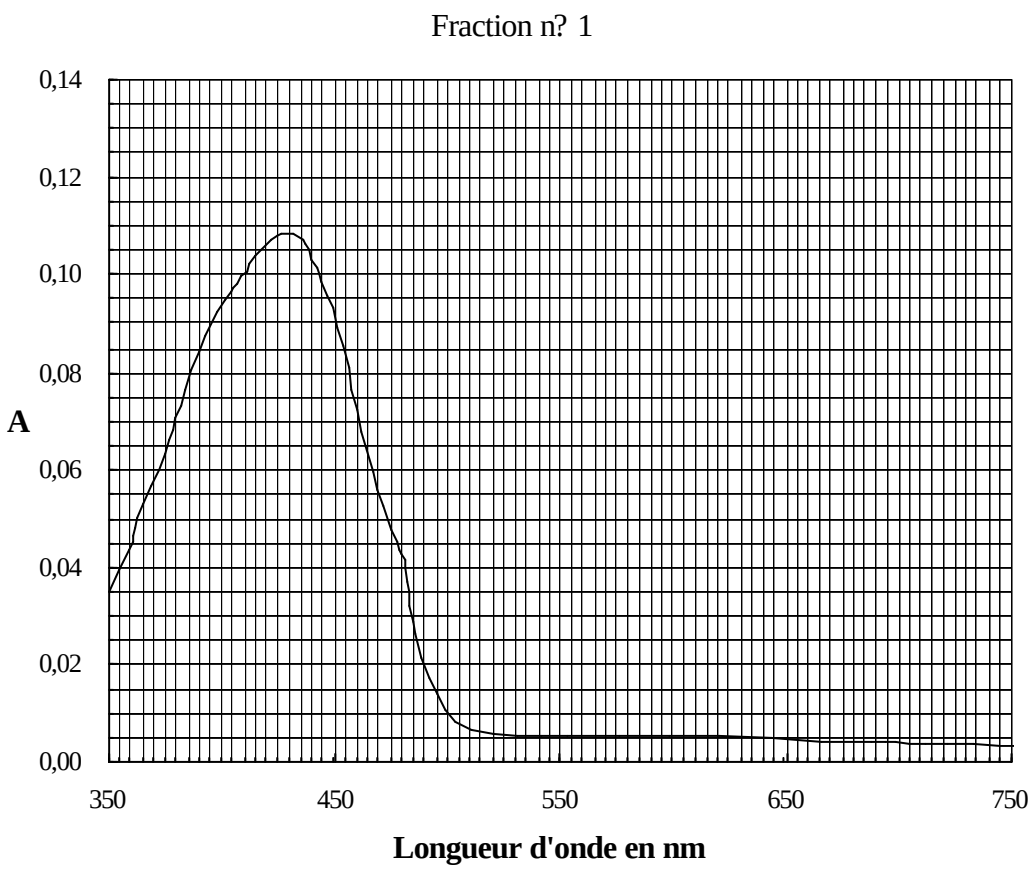


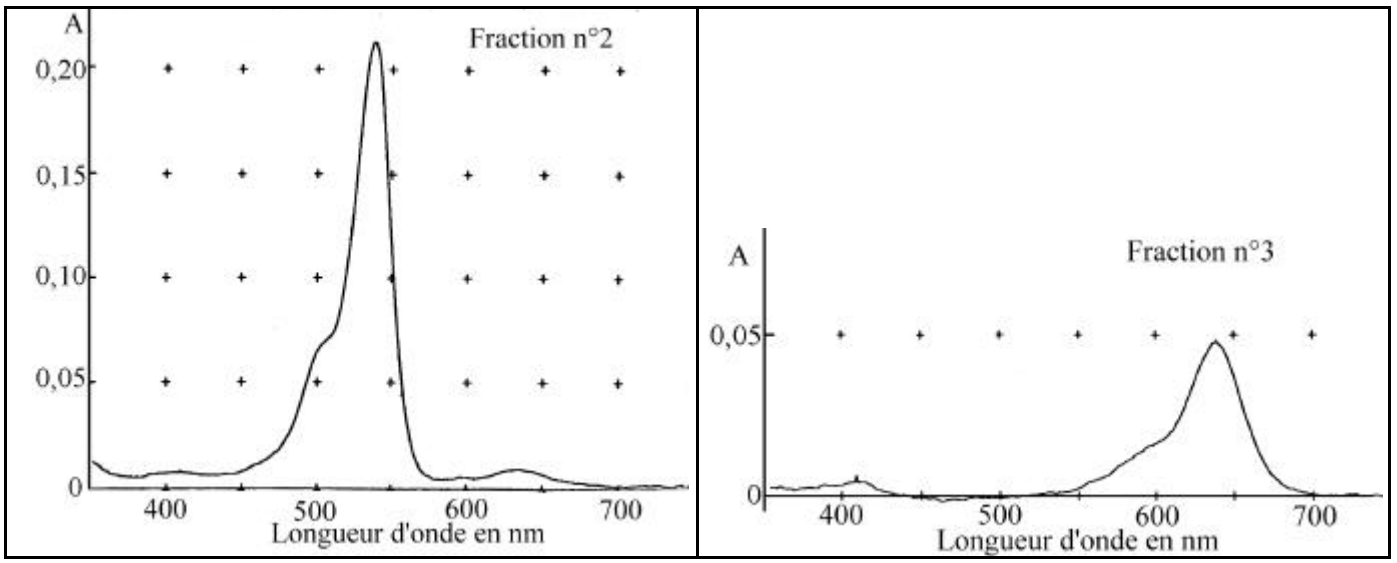
Légende :

1	Mélange	8	Circulation d'eau
2	Dispositif de chauffage	9	Support élévateur
4	Allonge	11	Pierre ponce
5	Thermomètre	14	Barreau aimanté
7	Récipient collecteur	15	Agitateur magnétique

Annexe 2 : Spectres de la question 3.3







Références des documents reproduits dans le texte

? Les montages présentés à la question 2.2.9 et à l'annexe 1 sont extraits de :
Blanchard-Desce M., Fosset B., Guyot F., Jullien L., Palacin S., *Chimie organique expérimentale*, Éditions Hermann, Paris, 1987, pages 9, 11, 22, 28 et 31.

? Les spectres présentés dans les questions 3.3 sont issus de :
Capon M., Courilleau V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Éditions Cultures et Techniques, Nantes, 1993, pages 49, 54 et 55.