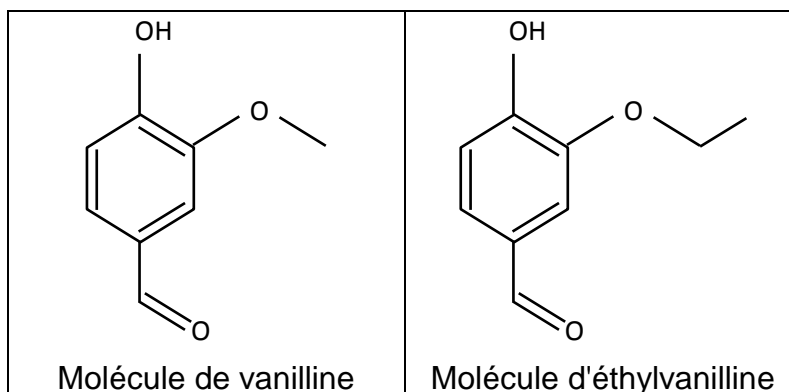


Exercice 1 (7 points):

La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud... Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

La composition de 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 la vanilline de synthèse ou encore l'éthylvanilline qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand.



1. À propos de la molécule de vanilline.

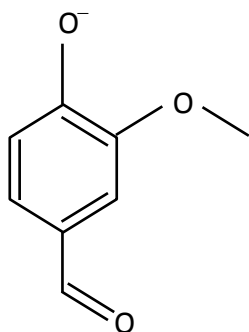
1.1. La molécule de vanilline possède plusieurs groupes caractéristiques.

Entourer et nommer deux d'entre eux.

1.2. Indiquer en justifiant brièvement si les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont isomères de constitution (même formule brute mais formule développée différente).

2. Dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce

Principe du dosage



La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane.

Un traitement basique à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) permet ensuite de faire repasser la vanilline en solution aqueuse sous forme d'ion phénolate représenté ci-contre.

On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

Protocole du dosage

Etape 1 : Extraction de la vanilline et passage en solution basique

- À 1,0 mL d'échantillon de vanille liquide, on ajoute 10 mL d'eau distillée.

- On procède à trois extractions successives en utilisant à chaque fois 20 mL de dichlorométhane.
- À partir de la phase organique, on extrait trois fois la vanilline avec 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On rassemble les phases aqueuses.

Etape 2 : Préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance

On introduit les phases aqueuses précédentes dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure de l'absorbance de la solution à doser donne $A = 0,88$.

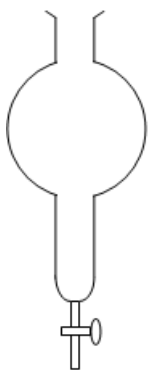
Etape 3 : Préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline basique et mesure de leur absorbance

À partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ des solutions filles et on mesure leur absorbance. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solution fille	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration en vanilline (mol.L^{-1})	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

Données :

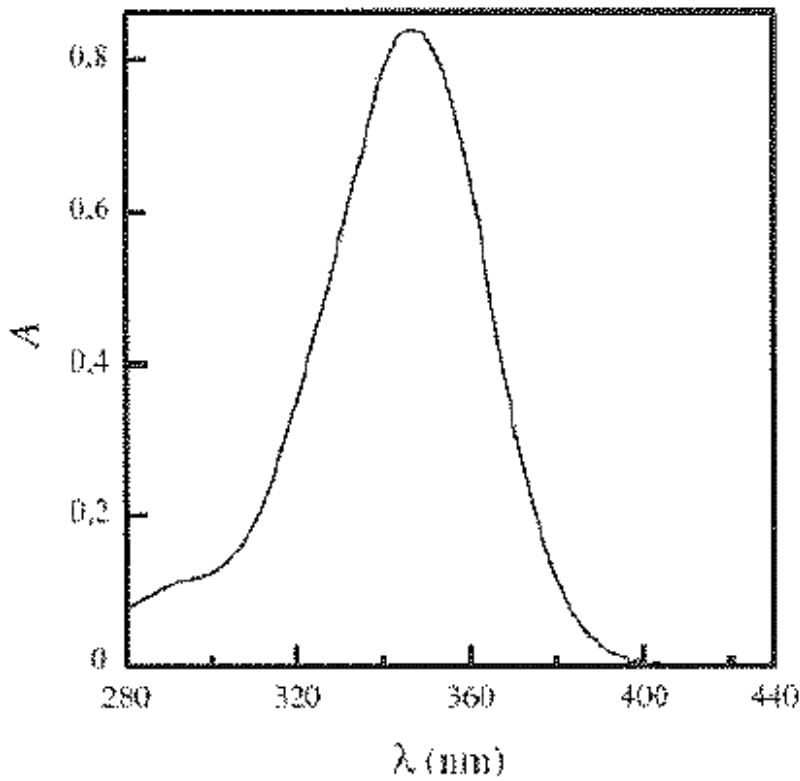
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 : densité $d = 1,33$; non miscible à l'eau.
- Vanilline $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$:
 - Solubilité : soluble dans la plupart des solvants organiques, très peu soluble dans l'eau.
 - Masse molaire moléculaire : $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$.



2.1. Lors de l'extraction par le dichlorométhane de la vanilline, indiquer sur le schéma

- le nom de l'instrument de verrerie utilisé.
- en justifiant sa position, la phase dans laquelle se trouve la vanilline en fin d'extraction.

2.2 Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-dessous :
Cet ion absorbe-t-il dans le domaine du visible ? Justifier la réponse à l'aide du graphe ci-dessus.



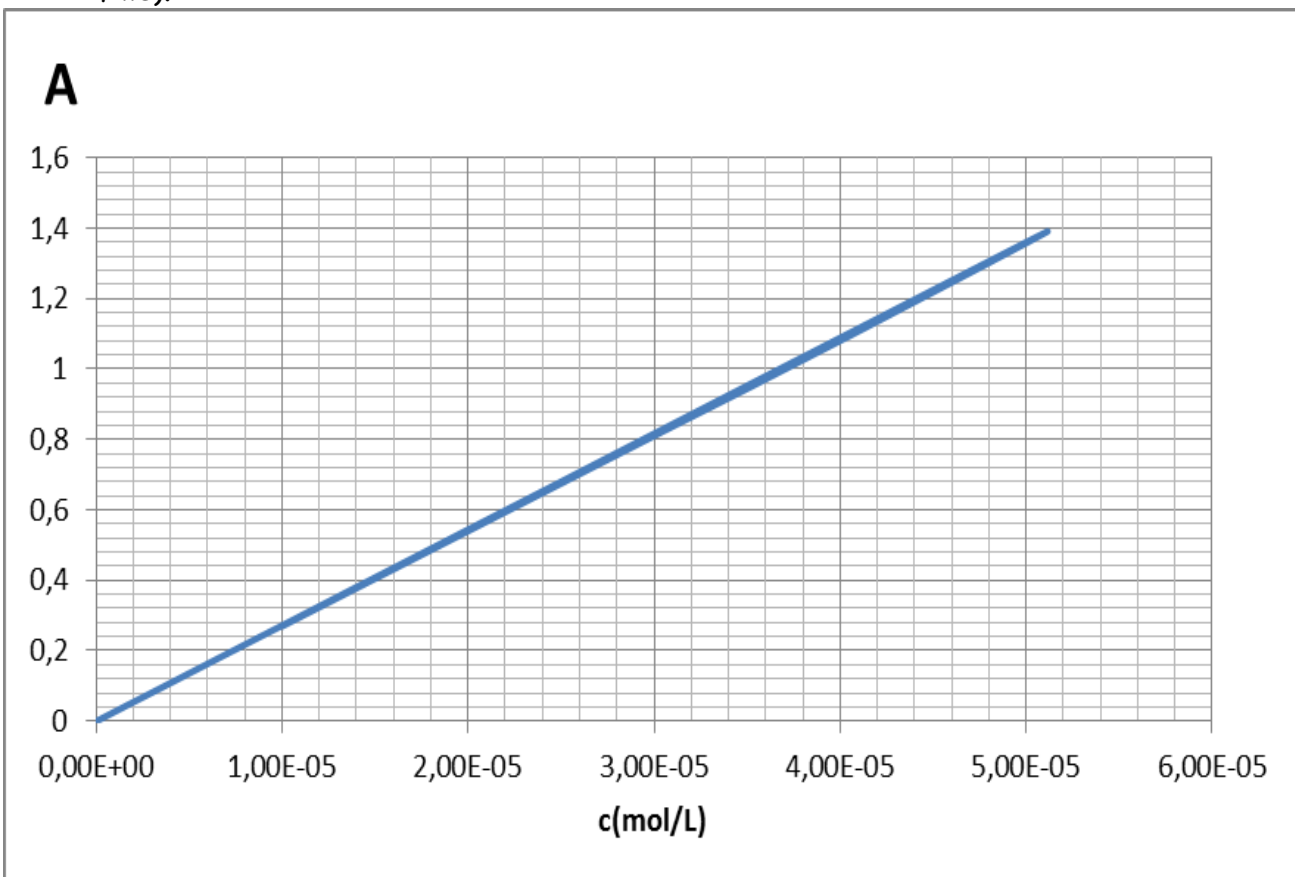
2.3 La loi de Beer-Lambert est vérifiée. À l'aide du graphique suivant, expliquer pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k.c$. Déterminer la valeur de k en précisant son unité.

2.4 Déterminer en détaillant la méthode utilisée la concentration molaire c_1 en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.

2.5 Déterminer la concentration massique t_1 de la solution fille correspondant à l'absorbance $A = 0,88$

2.6 Compte tenu du protocole

suivi, en déduire la concentration massique t_0 (g.L^{-1}) de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce (celle dont on a prélevée 1 mL servant à préparer $V_1 = 250$ mL de solution fille).



Exercice 2 LA CAFEINE DANS LE THÉ (8 points)

aujourd'hui, la deuxième boisson la plus consommée au monde, juste après l'eau plate.

Parmi les constituants du thé, on retrouve la caféine (parfois appelée aussi théine, mais en réalité, ces deux

noms désignent la même molécule). Dans cet exercice, on s'intéressera à la caféine présente dans le thé et au nombre de tasses de thé qu'un adulte peut boire par jour sans risque pour la santé.

Données :

□ masse molaire moléculaire de la caféine : $M_{CAF} = 194 \text{ g.mol}^{-1}$;

□ pour une personne en bonne santé, le risque d'intoxication à la caféine existe pour une consommation de plus de 400 mg de caféine par jour pendant une durée prolongée.

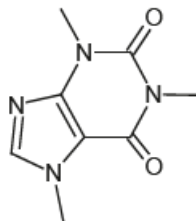


Figure 1. Formule topologique de la molécule de caféine.

1. Caractéristiques de la caféine

La formule topologique de la molécule de caféine est donnée ci-contre :

1.1. Représenter la formule semi-développée de la caféine. On rappelle que l'azote N doit effectuer 3 liaisons covalentes pour répondre à la règle de l'octet.

1.2. Justifier que le spectre RMN de la caféine présente quatre singulets (signal avec un seul pic).

2. Nombre de tasses de thé qu'un adulte peut boire par jour

L'objectif de cette partie est d'évaluer le nombre de tasses de thé du commerce

qu'un adulte peut boire par jour sans risque pour la santé.

Pour cela, on souhaite réaliser un dosage spectrophotométrique de la caféine présente dans une infusion de thé. Le spectre UV de la caféine obtenu

après son extraction d'une infusion de

thé par du dichlorométhane est donné

figure 2.

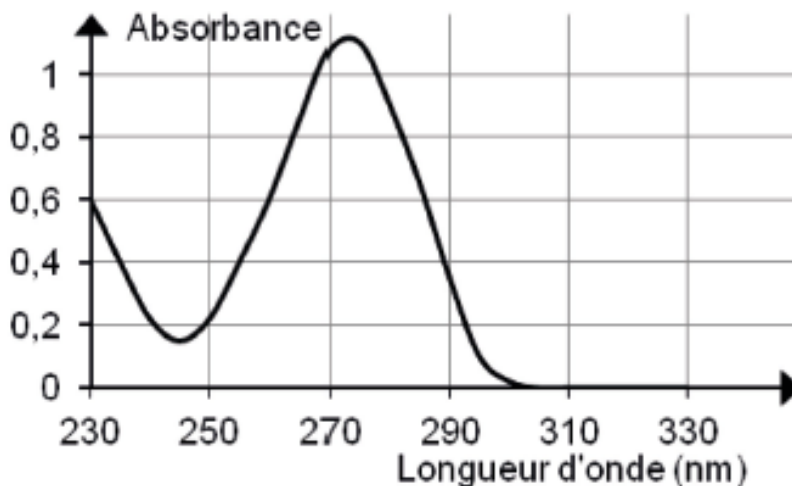


Figure 2. Spectre UV de la caféine dans le dichlorométhane

2.1. Estimer la valeur de la longueur d'onde optimale à laquelle le spectrophotomètre pourrait être réglé pour

réaliser les mesures d'absorbance lors du dosage. Justifier.

2.2. Sachant que le dichlorométhane est incolore et que l'absorbance de la caféine est quasiment nulle pour des longueurs d'onde supérieures à 330 nm, indiquer si la caféine est une espèce colorée dans le dichlorométhane.

On dissout de la caféine en poudre dans du dichlorométhane afin de préparer 100 mL d'une solution 50 de

caféine de concentration molaire $C_0 = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.3. Déterminer la valeur de la masse m de caféine qui a été dissoute dans le dichlorométhane afin d'obtenir

$V = 100$ mL de solution S_0 .

On prépare par dilution de la solution S_0 quatre autres solutions S_1, S_2, S_3, S_4 dont on mesure l'absorbance à

la longueur d'onde retenue (voir question 2.1.). Les mesures sont reportées sur le graphe de la figure 3.

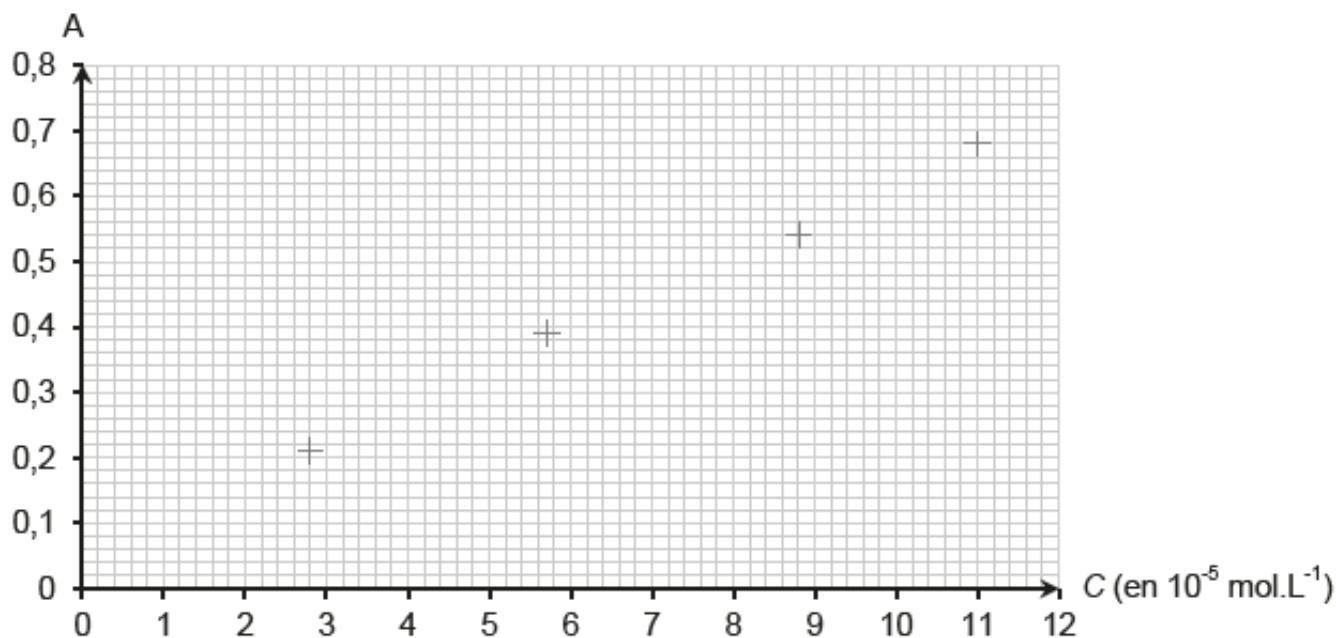


Figure 3. Absorbance en fonction de la concentration en caféine.

2.4. Choisir, en justifiant la réponse, parmi les 4 lots de verrerie suivants, celui qui permet de préparer avec

précision la solution S_3 de concentration molaire en caféine égale à $C_3 = 5,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Lot	1	2	3	4
Verrerie	Pipette jaugée de 2,0 mL Fiole jaugée de 20,0 mL	Pipette jaugée de 5,0 mL Fiole jaugée de 20,0 mL	Pipette graduée de 10 mL Fiole jaugée de 20,0 mL	Éprouvette graduée de 5 mL Fiole jaugée de 50,0 mL

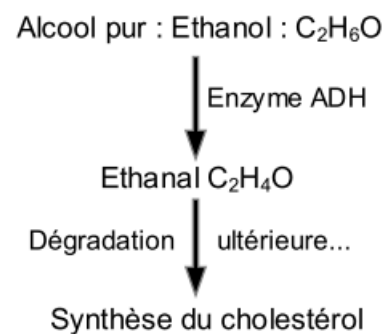
2.5. Une infusion de thé est préparée en introduisant un sachet de thé du commerce dans une tasse contenant de l'eau chaude. L'emballage conseille une durée d'infusion de deux minutes. Au bout de ces deux minutes, on retire le sachet et on laisse l'infusion de thé refroidir. La caféine de l'infusion est extraite à

l'aide de 100 mL de dichlorométhane. On considère que la totalité de la caféine a été extraite par le dichlorométhane et qu'elle est contenue dans ce volume $V = 100$ mL. Trop concentrée pour une mesure d'absorbance, la solution de caféine dans le dichlorométhane obtenue est tout d'abord diluée 10 fois. L'absorbance de cette solution diluée est mesurée à la longueur d'onde retenue (voir question 2.1.) et on obtient $A = 0,43$. En se limitant au critère lié à la quantité de caféine, évaluer le nombre maximal de tasses de ce thé qu'un adulte pourrait boire par jour. Commenter.

Exercice 3 : (5 points)

Document 1

On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :
« Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH). »



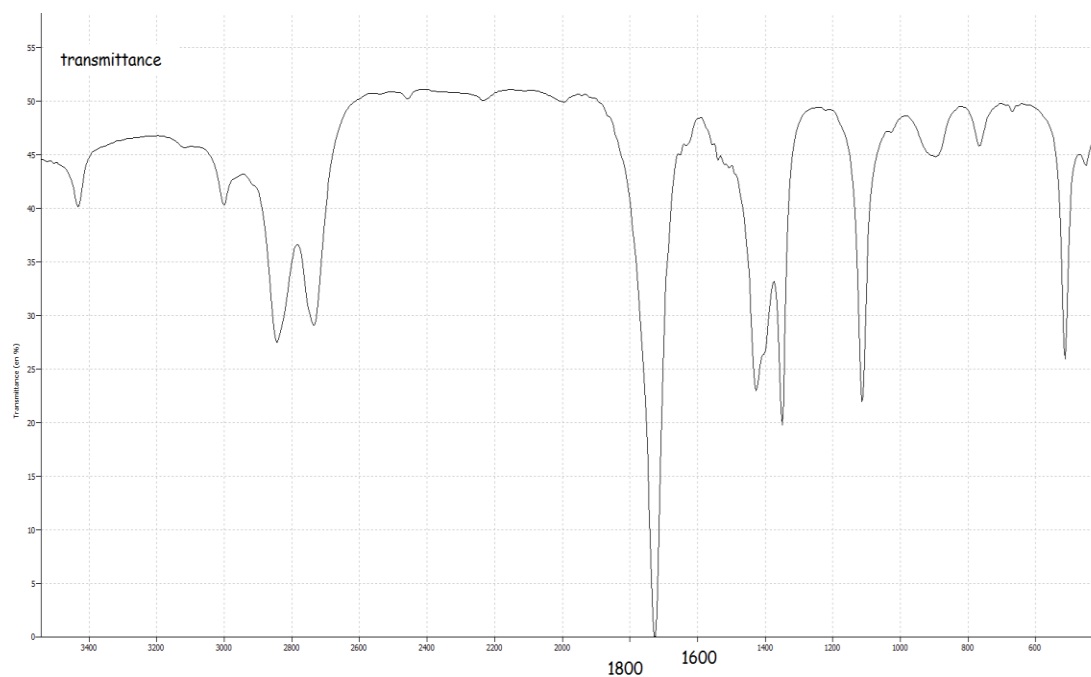
Spectroscopie

- On se propose d'étudier la structure et les fonctions organiques de ces molécules par spectroscopie.
- 1) Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal : représenter en formule semi-développée ces deux molécules et encadrer leurs groupes caractéristiques.
 - 2) Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanol ? A quelle famille appartient cette molécule ?
Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanal ? A quelle famille appartient cette molécule ?
 - 3) Sur les documents 2a et 2b , quelle est le nom de la grandeur portée en abscisse dont l'unité est le cm^{-1} ? Calculer la longueur d'onde λ , en mètre puis en nanomètre de l'onde la plus absorbée sur le spectre du document 2a.
 - 4) En utilisant les données spectroscopiques du document 2c, associer chaque spectre infrarouge (IR) à la molécule correspondante en justifiant.
 - 5) Sur le document 3 , quelle est le nom de la grandeur portée en abscisse dont l'unité est le ppm ?
 - 6) Le document 3 présente le spectre RMN, justifier la présence de 3 signaux.
 - 7) En utilisant la courbe d'intégration du document 3, calculer les rapports $\frac{h_1}{h_2}$ et $\frac{h_3}{h_2}$.
 - 8) Utiliser les rapports calculés pour associer aux trois signaux du spectre, les groupes de protons équivalents de l'éthanol.
 - 9) Le signal situé à 1,25 ppm se présente sous la forme d'un triplet. Justifier cette multiplicité.

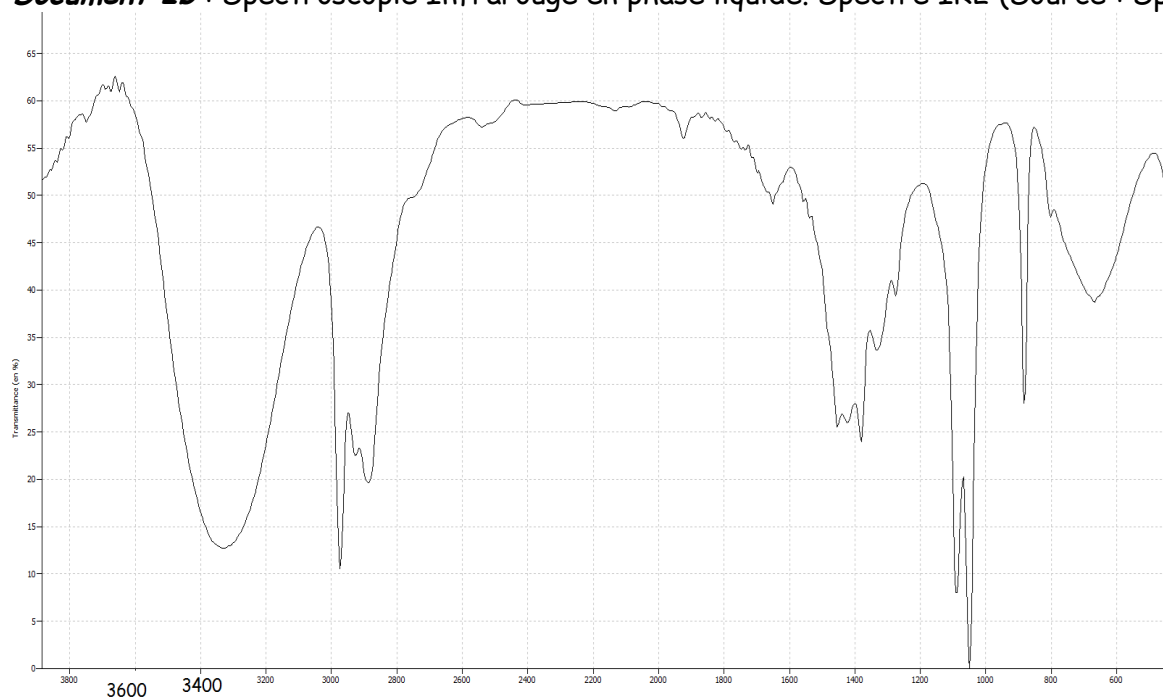
Document 2c : Table de données pour la spectroscopie IR

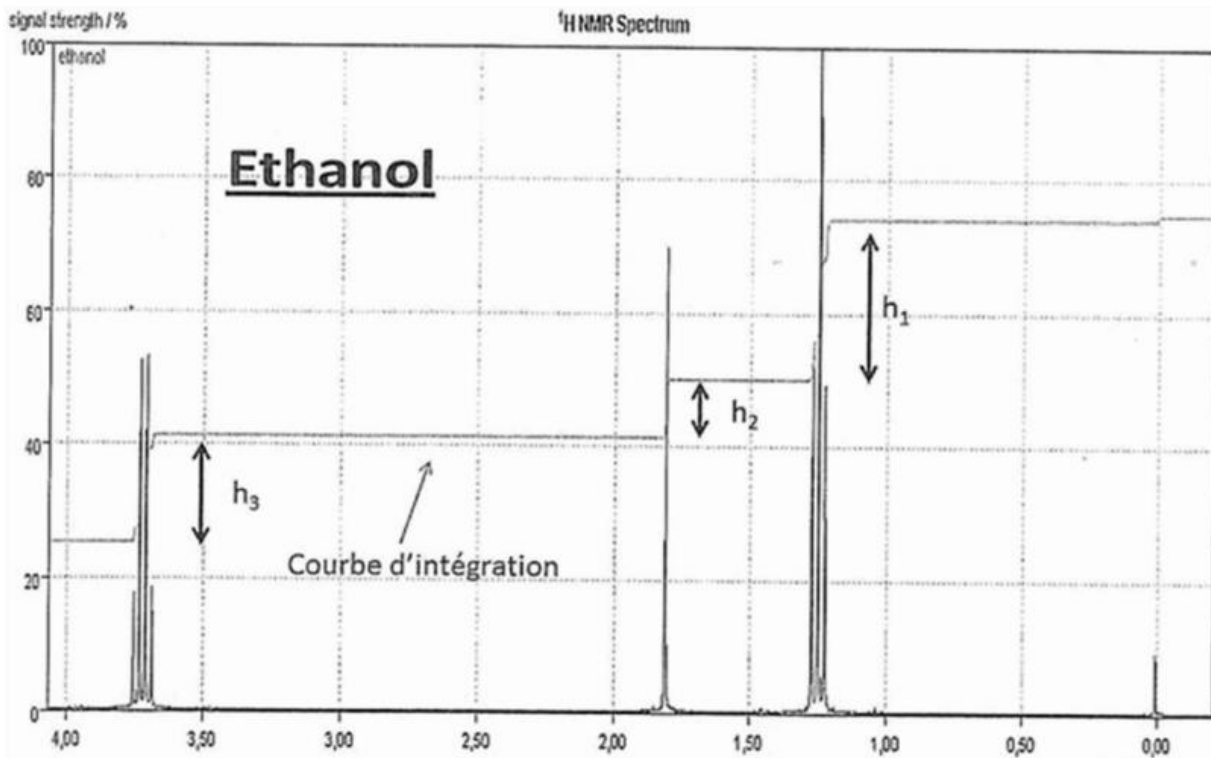
Liaison	C—C	C—O	C=O (carbonyle)	C—H	O—H
Valeurs en cm^{-1}	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700

Document 2a : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR1 (Source : Specamp)



Document 2b : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR2 (Source : Specamp)





Document 3 : Spectre de RMN de l'éthanol