

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie*

Chapitre 5 : Additifs alimentaires

A - Questionnaire

I - Exemples d'additifs alimentaires

1.1 - Notre nourriture contient :

- des aliments ou nutriments,
- des additifs,
- des contaminants,
- des auxiliaires technologiques.

Donner à chaque fois un exemple.

R :

- Nutriments : les nutriments fournissent l'apport énergétique nécessaire à la vie ; ils apportent des protéines, des lipides, des glucides, ainsi que des vitamines et des oligo-éléments.

- Additifs : ce sont des substances chimiques incorporées volontairement au cours de la fabrication des aliments ; elles empêchent les proliférations microbiennes ou les oxydations, ou bien elles préservent les qualités organoleptiques, sans nuire aux qualités nutritionnelles de l'aliment, ou encore elles améliorent l'aspect des aliments. Exemples : colorants, antioxydants, agents émulsifiants, gélifiants.

- Contaminants : ce sont des substances étrangères apportées accidentellement par le milieu extérieur. Exemples : résidus des traitements utilisés en agriculture (pesticides et insecticides retrouvés dans les végétaux) ou des produits utilisés dans les élevages (hormones).

- Auxiliaires technologiques : il s'agit de substances ajoutées uniquement dans un but technologique : elles exercent un rôle à un moment donné de la fabrication. Contrairement aux additifs, les auxiliaires ne devraient pas subsister dans les ali-

ments, ce qui n'est évidemment pas entièrement réalisable dans l'absolu. Exemples : agents de lavage (le lavage des légumes consommés crus est réalisé dans un bain légèrement javellisé pour éliminer les vers parasites et les germes bactériens), solvants (par exemple solvant d'extraction pour décaféiner le café).

1.2 - Les additifs alimentaires autorisés sont affectés d'un nombre précédé de la lettre E. Cette nomenclature est-elle française, européenne, mondiale ? Que signifie le sigle DJA ?

R : Européenne ; DJA : dose journalière acceptable pour l'homme.

1.3 - Il y a environ 50, 100, 250 ou 400 additifs autorisés ?

R : 400.

1.4 - Quel est le code correspondant aux conservateurs ?

R : Série 200.

1.5 - Citer un additif correspondant à la catégorie E 100 et E 199 (colorants alimentaires).

R : Chlorophylle, tartrazine, carotène.

1.6 - Citer un additif correspondant à la catégorie E 300 à E 321 (antioxydants).

R : Acide ascorbique.

1.7 - Indiquer la catégorie à laquelle appartiennent les additifs suivants :

E 101 Riboflavine	Colorant
E 226 Sulfite de calcium	Conservateur
E 300 Acide ascorbique	Antioxygène
E 420 Sorbitol	Agent de texture
E 330 Acide citrique	Antioxygène
E 290 Anhydride carbonique	Conservateur
E 422 Glycérol	Agent de texture
E 160 Carotène	Colorant

1.8 - Donner la formule des produits chimiques suivants, utilisés comme additifs alimentaires :

E 280 : acide propionique ou propa-noïque

R : $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---COOH}$

E334 : acide tartrique

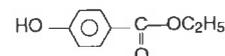
$\text{HOOC---CHOH---CHOH---COOH}$

E 339 : acide phosphorique

R : H_3PO_4

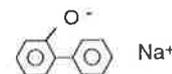
E 214 : para-hydroxybenzoate d'éthyle

R :



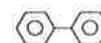
E 332 : ortho-phénylphénate de sodium

R :



1.9 - Le diphenyle a été utilisé pour assurer la conservation de certains agrumes. Donner sa formule.

R :



Pau, Paris, Bordeaux, Clermont,
Concours National, 1990 ;
Dijon, Limoges, Bordeaux, Clermont,
Orléans-Tours, 1991

II - Les édulcorants de synthèse

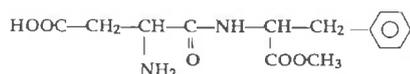
Les édulcorants de synthèse sont destinés à remplacer le saccharose naturel. Ils sont utilisés par les diabétiques et les personnes soucieuses de limiter leur apport calorique.

2.1 - Citer les noms de 2 végétaux d'où est extrait le saccharose.

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

R : Canne à sucre, betterave sucrière.

2.2 - L'aspartame est un édulcorant largement diffusé. Sa formule est :



2.2.1 - Citer, en les précisant, toutes les fonctions chimiques présentes dans la molécule d'aspartame.

R :

Fonction acide carboxylique : $-\text{COOH}$

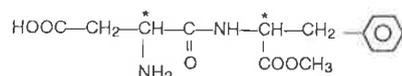
Fonction amine : $-\text{NH}_2$

Fonction amide : $-\text{CO}-\text{NH}-$

Fonction ester : $-\text{COOCH}_3$

2.2.2 - Combien y-a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'aspartame ? Combien existe-t-il de stéréoisomères ?

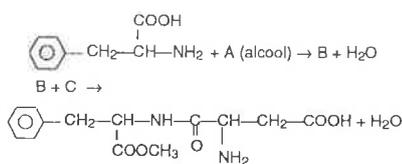
R : 2 C*



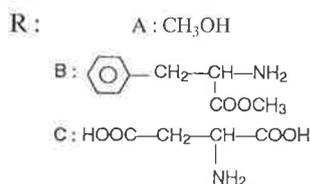
Il y a donc 4 stéréoisomères.

2.3 - Synthèse de l'aspartame

La synthèse de l'aspartame peut se faire en deux étapes :



Donner les formules développées de A, B et C.

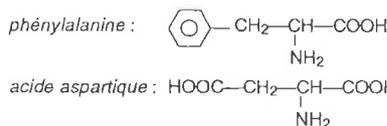


La dernière étape implique la protection d'une fonction acide carboxylique et l'activation de l'autre fonction.

2.4 - L'aspartame se décompose lentement en solution aqueuse (si $\text{pH} < 3,5$ ou si $\text{pH} > 5$) en libérant trois sous produits : le méthanol, la phénylalanine (un acide aminé), l'acide aspartique (un acide aminé).

Sachant de plus que l'acide aspartique possède deux fonctions acide carboxylique, proposer une formule pour chacun de ces produits.

R :



Ces deux espèces sont sous forme d'amphions, d'acide ou de base conjugués suivant la valeur du pH.

Méthanol : CH_3OH

2.5 - On donne, en partie, les compositions de deux limonades : une limonade « classique » et une limonade « basse calorie »

Produits	Limonade classique	Limonade basse calorie
sucres	7	-
saccharine	0,007	0,011
aspartame	-	0,017
acide citrique	0,22	0,26
citrate de sodium	-	0,05
acide benzoïque	-	0,015

Pourquoi ajoute-t-on du citrate de sodium dans la limonade « basse calorie » ? Pourquoi ajoute-t-on également de l'acide benzoïque ?

R : On ajoute du citrate de sodium afin d'obtenir un milieu tampon et ainsi d'éviter l'hydrolyse de l'aspartame (qui perdrait ainsi son pouvoir sucrant). L'acide benzoïque est un anti-oxygène.

2.6 - La DJA pour l'aspartame est de 40 mg/kg et par jour.

2.6.1 - Calculer la quantité maximale de boisson « light » qu'un adolescent de 50 kg peut consommer sachant que celle-ci contient 500 mg d'aspartame par litre ?

R : 4 L

2.6.2 - A cause de quel produit une importante consommation d'aspartame peut-elle être dangereuse ?

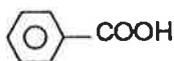
R : Le méthanol.

Bordeaux, Poitiers 1990 ;
Bordeaux, Dijon, Clermont,
Créteil, Lyon, Nancy-Metz 1991

B - Aspect expérimental

L'acide benzoïque

L'acide benzoïque (acide benzène carboxylique)



est utilisé comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire ; c'est un additif alimentaire autorisé dont le code européen est « E 210 » ; il est utilisé, par exemple, dans les boissons rafraîchissantes sans alcool. Nous présentons ci-dessous trois sujets de travaux pratiques portant sur l'acide benzoïque.

Extraction de l'acide benzoïque d'une solution dans le toluène (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Références : Paris 1991 ; Lyon 1991.

I.2 - Index thématique : extraction, techniques de chimie organique.

I.3 - Utilisation : classes de terminale.

II - Recherche d'une procédure expérimentale

L'acide benzoïque est fabriqué par oxydation du toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. On donne

donc, à la suite d'une telle réaction, d'une solution d'acide benzoïque dans le toluène : il s'agit d'extraire l'acide benzoïque du toluène. A partir des données ci-dessous, déterminer, en le justifiant rapidement, un protocole expérimental qui permette de récupérer l'acide benzoïque pur : il ne faut pas faire de calculs mais décrire une succession d'opérations. On dispose de toute la verrerie nécessaire et comme produits chimiques : la solution mère d'acide benzoïque dans le toluène, une solution de soude assez concentrée (10 % en masse), une solution de chlorure d'hydrogène assez concentrée (10 % en masse), de l'eau, de papier pH... et tout autre réactif classique.

Données :

Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$M = 92 \text{ g. mol}^{-1}$
	$\rho = 867 \text{ kg.m}^{-3}$	$T_{\text{éb}} : 111 \text{ }^\circ\text{C}$
Eau :	H_2O	$M = 18 \text{ g. mol}^{-1}$

$$\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3} \quad T_{\text{éb}} : 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Acide benzoïque :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \quad M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$pK_a = 4,2 \quad T_{\text{fus}} > 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Eau et toluène non miscibles

Solubilité de l'acide benzoïque : à 20 °C dans l'eau : 3,4 g/L, dans le toluène : 110 g/L.

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) :

$$\text{Na} : 23 \quad \text{H} : 1 \quad \text{Cl} : 35,5 \quad \text{O} : 16$$

R : On utilise le fait que le benzoate de sodium contenant l'ion benzoate (base conjuguée de l'acide benzoïque) est très soluble dans l'eau, mais par contre insoluble dans le toluène.

On ajoute donc, dans la solution mère d'acide benzoïque dans le toluène suffisamment de soude pour amener le pH à une valeur supérieure à $pK_a + 1$, puis à l'aide d'une ampoule à décanter, on sépare les deux phases : la phase aqueuse inférieure (qui contient le benzoate de sodium) et la phase organique (toluène). La phase aqueuse est acidifiée par la solution de chlorure d'hydrogène de façon à amener le pH à une valeur inférieure à $pK_a - 1$: l'acide benzoïque, très peu soluble dans l'eau, précipite ; on filtre alors sur Büchner.

III - Manipulation

On part de 30 mL de solution mère à mesurer précisément.

III.1 - Ajouter 15 mL de la solution de soude et agiter.

Observation expérimentale :

R : Apparition de deux phases.

Quel est le rôle de cette opération ?

R : Obtenir le benzoate de sodium.

III.2 - Appliquer la technique habituelle pour extraire. Réserver la phase aqueuse. Où se trouve-t-elle ? Justifier.

R : C'est la phase inférieure car le toluène est moins dense que l'eau.

Extraire le reste d'acide benzoïque de la phase organique par une deuxième portion de 15 mL de soude.

Commentaire sur cette technique de double extraction.

R : Le rendement d'une extraction multiple (2 fois 15 mL de soude) est supérieur à celui d'une extraction simple (30 mL en une fois).

III.3 - Rassembler les deux phases aqueuses d'extraction dans un même erlenmeyer.

Calculer la quantité de matière d'acide benzoïque présente dans les 30 mL de solution mère si la solution était saturée.

R : 0,027 mol.

Calculer la quantité de matière de soude dans le volume total que vous avez utilisé pour l'extraction.

R : 0,075 mol.

Conclusion ?

R : La soude est en excès.

Vérification qualitative expérimentale :

R : A l'aide de papier pH.

III - 4 - Additionner à la solution aqueuse obtenue ci-dessus, 70 mL environ de la solution à 10 % de chlorure d'hydrogène.

Observation :

R : Apparition d'un précipité.

Interprétation :

R : Il s'agit de l'acide benzoïque.

Calculer la quantité de matière de chlorure d'hydrogène contenue dans les 70 mL versés ci-dessus.

R : 0,191 mol.

Conclusion

R : HCl est en excès.

Vérification :

R : A l'aide du papier pH.

III.5 - Quel est à peu près le pH du milieu ? Quelle doit être, au maximum, la valeur du pH de la phase aqueuse à ce stade de la manipulation ? Justifier rapidement.

R : $\text{pH} = 1$.

$\text{pH} \leq pK_a - 1$, c'est-à-dire $\text{pH} < 3$ de façon que la quantité de benzoate de sodium soit négligeable.

III.6 - Laisser reposer 5 minutes ; pendant ce temps, préparer le matériel de filtration et tarer un récipient.

III.7 - Filtrer sur Büchner. Essorer soigneusement pendant 5 minutes. Récupérer les cristaux dans le récipient préalablement taré, après les avoir séchés entre deux feuilles de papier filtre. Peser.

III.8 - Noter la masse d'acide benzoïque récupéré. Calculer le rendement de l'extraction. Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque au banc Kofler (remarque : la vapeur d'eau qui se dégage contient un peu d'acide benzoïque et éventuellement des traces de HCl, ce qui la rend très irritante).

R : $\rho = m/3,3$ (m en g).

III.9 - S'il reste du temps, on peut effectuer une recristallisation dans l'eau.

Préparation de l'acide benzoïque (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Référence : Dijon 1991.

I.2 - Index thématique : oxydation en chimie organique.

I.3 - Utilisation : classes techniques.

II - Principe de la manipulation

Vous préparerez l'acide benzoïque en oxydant, en milieu basique, le chlorure de benzyle par le permanganate de potassium.

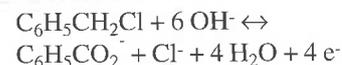
Avant de commencer cette préparation, vous vérifierez par un dosage la pureté du permanganate de potassium utilisé dans cette manipulation. Les questions relatives à la manipulation sont dans la partie VI et les données sont rassemblées dans la partie IV.

II.1 - Dosage d'une solution de permanganate de potassium par une solution d'acide oxalique (acide éthanedioïque).

En milieu acide, en présence de certains réducteurs, les ions permanganate MnO_4^- sont réduits en ions manganèse (II) Mn^{2+} . Le réducteur choisi dans ce dosage est l'acide oxalique, qui s'oxyde selon l'équation de demi-réaction : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

II.2 - Oxydation du chlorure de benzyle par le permanganate de potassium.

En milieu basique, en présence de certains réducteurs, les ions permanganate sont réduits à l'état de dioxyde de manganèse MnO_2 . Dans cette partie de la manipulation, le réducteur est le chlorure de benzyle. On considérera que ce composé s'oxyde selon l'équation de demi-réaction :



Remarque : il y a en fait d'abord hydrolyse du chlorure de benzyle en alcool benzyle, puis oxydation en anion benzoate.

III - Risques inhérents aux produits : précautions

Acide oxalique : produit caustique pour la peau et toxique par ingestion. Lors du dosage, la solution d'acide oxalique sera prélevée en utilisant une poire d'aspiration.

Les vapeurs de chlorure de benzyle provoquent une irritation de la peau, des muqueuses respiratoires et oculaires (le chlorure de benzyle est un lacrymogène puissant). La manipulation de ce produit s'effectuera sous hotte ventilée ; on utilisera des gants et des lunettes de protection pendant toute la phase de préparation de l'acide benzoïque.

Acide chlorhydrique concentré : liquide très corrosif. On prendra avec ce liquide les mêmes précautions qu'avec le chlorure de benzyle.

IV - Données

Nom	Formule	Masse molaire (g/mol)
permanganate de potassium	KMnO ₄	158
chlorure de benzyle	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	127
carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	106
sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	126
acide benzoïque	C ₆ H ₅ CO ₂ H	122

– Chlorure de benzyle — température d'ébullition : 179,4 °C sous 1 bar ; masse volumique : 1 104 kg/m³ à 15 °C.

– Acide benzoïque — solubilité dans l'eau : 3,4 g/l à 20 °C et 68 g/l à 95 °C ; le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau.

– Dioxyde de manganèse : solide brun ; lors de la manipulation (§ V.2.3) la dissolution du dioxyde de manganèse est consécutive à une réaction d'oxydoréduction ; les couples oxydant/réducteur qui interviennent dans cette réaction sont :

MnO₂/Mn²⁺ (E° = 1,23 V) et SO₄²⁻/H₂SO₃ (E° = 0,17 V).

HCO₃⁻/CO₃²⁻ : pK_a = 10,3

V - Manipulation - Mode opératoire

V.1 - Dosage de la solution de permanganate de potassium.

Dans un erlenmeyer de 250 cm³, introduire un volume V₁ = 20,0 cm³ de la solution d'acide oxalique et environ 5 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/5.

Agiter ; tiédir la solution. Ajouter quelques gouttes de la solution de permanganate de potassium à partir de la burette ajustée au zéro. Agiter et observer la décoloration de la solution. Poursuivre le dosage ; soit V₂ le volume versé à l'équivalence (on effectuera deux dosages au minimum).

V.2 - Préparation de l'acide benzoïque.

V.2.1 - La réaction sera effectuée dans un ballon tricol de 250 cm³ équipé d'un thermomètre, d'un agitateur électrique et d'un réfrigérant à reflux. Introduire dans ce ballon 2 g de carbonate de sodium, 100 cm³ d'eau, 4,5 g de permanganate de potassium et 2,2 cm³ de chlorure de benzyle.

V.2.2 - Chauffer doucement en contrôlant la température qui ne devra pas dépasser 95 °C (noter régulièrement la température). Le dioxyde de manganèse précipite. Lorsque la réaction est terminée (60 à 90 min), laisser refroidir, puis verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 cm³.

V.2.3 - Acidifier le mélange en ajoutant progressivement 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter ensuite 50 cm³ d'une solution à 20 % de sulfite de sodium. Agiter jusqu'à totale dissolution du dioxyde de manganèse.

V.2.4 - Refroidir le bécher contenant la suspension, en le plaçant dans la glace ; l'acide benzoïque précipite.

Filtrer sous vide (trompe à eau) les cristaux sur Büchner. Laver à l'eau froide puis essorer. Placer le précipité dans un petit cristalliseur préalablement taré et porter à l'étuve.

Mesurer la masse m de produit sec obtenu et déterminer la température de fusion du produit sec.

VI - Questions

VI.1 - Dosage de la solution de permanganate de potassium.

VI.1.1.1 - Écrire l'équation de demi-réaction relative au couple MnO₄⁻/Mn²⁺.

R : MnO₄⁻ + 8 H⁺ + 5 e⁻ ↔ Mn²⁺ + 4 H₂O

VI.1.1.2 - Écrire l'équation de la réaction de dosage de la solution de permanganate de potassium par la solution d'acide oxalique.

R : 5 H₂C₂O₄ + 2 MnO₄⁻ + 6 H⁺ ↔ 10 CO₂ + 2 Mn²⁺ + 8 H₂O

VI.1.1.3 - Quel est dans ce dosage, l'indicateur coloré ?

R : L'ion permanganate sert d'indicateur. L'équivalence correspond à la persistance de la coloration rose.

VI.1.2.1 - Indiquer la valeur V₂ du volume de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence pour chaque essai ainsi que la valeur retenue.

R : V₂ = 20,0 cm³.

VI.1.2.2 - La concentration de la solution d'acide oxalique est C₁ mol/L. On désigne par C₂ la concentration de la solution de permanganate de potassium. Établir la relation qui relie C₁, C₂, V₁ et V₂.

R : C₂ = 2/5 · C₁ V₁/V₂

VI.1.2.3 - Sachant que C₁ = 0,0500 mol/L, calculer la concentration C₂ (la précision relative est 2 %).

R : C₂ = 0,0200 + 0,0005 mol/L.

VI.1.3 - La solution de permanganate de potassium a été préparée en dissolvant 6,36 g de poudre dans un volume de 2 L. Conclusion ?

R : C₂ théorique = C₂ expérimental. Le permanganate de potassium utilisé est donc pur.

VI.2 - Préparation de l'acide benzoïque.

VI.2.1.1 - Comment expliquez-vous qu'une solution de carbonate de sodium soit basique ?

R : CO₃²⁻ est la base conjuguée de HCO₃⁻.

VI.2.1.2 - Écrire l'équation de demi-réaction relative au couple MnO₄⁻/MnO₂

R : MnO₄⁻ + 2 H₂O + 3 e⁻ ↔ MnO₂ + 4 OH⁻

VI.2.1.3 - Écrire l'équation de la réaction entre le chlorure de benzyle et les ions permanganate.

R : 4 MnO₄⁻ + 3 C₆H₅CH₂Cl + 2 OH⁻ → 4 H₂O + 4 MnO₂ + 3 C₆H₅CO₂⁻ + 3 Cl⁻

VI.2.1.4 - Comparer les proportions utilisées aux proportions stœchiométriques.

R : MnO₄⁻ et CO₃²⁻ sont en excès.

VI.2.2.1 - Comment expliquer l'effervescence observée lorsqu'on verse l'acide chlorhydrique concentré dans le milieu réactionnel (§V.2.3) ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

R : On observe un dégagement de dioxyde de carbone : CO₃²⁻ + 2 H⁺ → CO₂ + H₂O

VI.2.2.2 - Pourquoi l'acide benzoïque ne précipite-t-il qu'en milieu acide ?

R : Le pK_a de l'acide benzoïque est 4,2. Sous forme de benzoate de sodium, composé ionique, prédominant à pH > pK_a, il est très soluble dans l'eau.

VI.2.2.3 - Quelle quantité théorique d'acide benzoïque peut-on obtenir si la réaction d'oxydation est totale ?

R : m = 2,34 g.

VI.2.3.1 - Proposer une méthode de purification du produit brut obtenu.

R : recristallisation dans l'eau.

VI.2.3.2 - Indiquer la masse de produit sec obtenu ainsi que la température de fusion du produit.

Réaction de Cannizzaro (protocole et manipulation)

I - Documentation

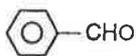
I.1 - Référence : Créteil 1991

I.2 - Index thématique : dismutation en chimie organique, extraction sélective.

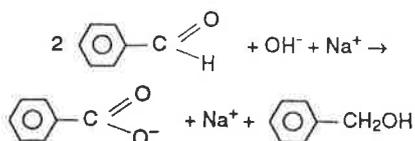
I.3 - Utilisation : classes techniques.

I.4 - Données.

En milieu fortement basique, le benzaldéhyde de formule



peut réagir suivant la réaction :



En fin de réaction, on obtient un mélange constitué principalement de phénylméthanol et de benzoate de sodium. Il peut rester aussi une partie des réactifs : benzaldéhyde et hydroxyde de sodium. Les tables donnent les renseignements suivants (tableau I) :

Na = 23 g/mol O = 16 g/mol
C = 12 g/mol H = 1 g/mol

Le port des lunettes de protection est obligatoire dans les parties II et III utilisant des solutions acides et basiques concentrées.

II - Séparation du mélange réactionnel par extraction

II.1 - Protocole opératoire

La réaction étant relativement lente, on a laissé évoluer, depuis plus de 24 heures, un mélange constitué de 5 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, de 25 mL d'eau et de 5 mL de benzaldéhyde dans l'erenmeyer noté A, fourni sur la paillasse (on peut également chauffer 2 heures à reflux). S'il s'est formé du solide, ajouter avec précaution un peu d'eau et écraser le solide avec un agitateur. Verser le contenu de l'erenmeyer A dans une ampoule à décanter. Rincer l'erenmeyer avec 15 mL d'éther. Ajouter la phase étherée à la solution dans l'ampoule.

Tableau I

Réactifs	Masse molaire (g/mol)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	Densité	Solubilité			
					eau	éthanol	éther	acétone
Acide benzoïque	122	122	249		*	*****	*****	*
Benzoate de sodium	144				*****			
Benzaldéhyde	106	- 56	178	1,04	*			*****
Phénylméthanol	108	- 15	203	1,04	***	***	***	***
Éther	74	- 116	34,5	0,71	*			*****

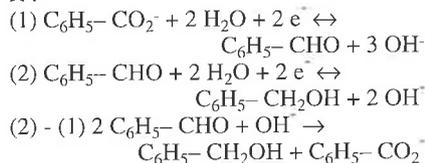
* : peu soluble, *** : soluble, *****très soluble

Agiter les deux phases dans l'ampoule. Laisser décanter. Faire passer la phase aqueuse dans l'erenmeyer A et la phase étherée dans un autre erlenmeyer B. L'éther et l'eau étant partiellement miscibles, la solution aqueuse peut entraîner un peu d'éther et des produits solubles dans l'éther. On fera donc une nouvelle extraction à l'éther en suivant le même mode opératoire que précédemment. Joindre les phases étherées. Conserver la phase aqueuse.

II.2 - Questions concernant l'expérience

II.2.1 - En écrivant les deux équations de demi-réaction, retrouver l'équation-bilan de la réaction étudiée.

R :



II.2.2 - Montrer qu'il s'agit d'une dismutation

R : C₆H₅-CHO est oxydé en C₆H₅-COO⁻ et réduit en C₆H₅-CH₂OH

II.2.3 - Préciser les substances chimiques majoritaires qui sont restées dans la phase aqueuse et les substances chimiques majoritaires qui sont passées dans la phase étherée.

R : Dans la phase aqueuse :

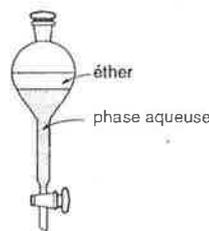
C₆H₅-COO⁻ Na⁺, hydroxyde de sodium

Dans la phase étherée :

C₆H₅-CH₂OH et C₆H₅-CHO restant.

II.2.4 - Représenter l'ampoule à décanter et les deux phases que l'on précisera.

R :



II.2.5 - La phase aqueuse est-elle acide ou basique ? Justifier.

R : Elle est basique car OH⁻ est en excès.

III - Obtention et purification de l'acide benzoïque

III.1 - Protocole opératoire

Tenir l'erenmeyer contenant la solution aqueuse avec une pince, le placer dans un cristalliseur contenant de la glace. Ajouter avec précaution de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à obtention d'un pH inférieur à 3 (vérifier à l'aide d'un papier pH). On observe la précipitation d'un solide blanc. Laisser refroidir jusqu'à précipitation totale. Filtrer le solide sous vide, le rincer à l'eau froide. Le presser avec un bouchon pour bien l'essorer. Récupérer le solide dans un bécher de 100 mL.

III.1.1 - Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit quand on ajoute l'acide chlorhydrique.

R : C₆H₅-CO₂⁻ + H⁺ → C₆H₅-CO₂H

III.1.2 - Quel est le solide qui précipite ?

R : l'acide benzoïque.

III.1.3 - Calculer la masse théorique d'acide que l'on peut espérer récupérer.

R : 3,0 g.

III.1.4 - Était-il nécessaire de peser avec précision le benzaldéhyde et l'hydroxyde de sodium ?

R : Le benzaldéhyde étant l'espèce limitante est le seul à être pesé avec précision.

III.2 - Recristallisation

La technique de la recristallisation consiste à choisir un solvant dans lequel le produit est beaucoup moins soluble à froid que les impuretés qui l'accompagnent. Il faut également que la différence de solubilité du produit dans le solvant à froid et à ébullition soit importante.

On dissout le produit impur dans le minimum de solvant porté à ébullition (maximum de solubilité). Si l'on refroidit cette solution saturée, la majeure partie du produit pur cristallise. On suit la purification du produit en mesurant

mesure (électrode de verre) et une électrode de référence (électrode au calomel saturé).

Remarque : il faut retirer les électrodes de la solution et les rincer aussitôt après usage car le borate est déconseillé pour l'électrode de verre.

Construire la courbe $\text{pH} = f(V)$ en serrant les points dans la zone d'équivalence.

Déterminer le point équivalent et la valeur de pK'_a .

IV - Résultats

IV.1 - Données

Masses molaires en g/mol :

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10 \text{H}_2\text{O}$	381,4
NaCl	58,45
H_3BO_3	61,8

Solubilité de NaCl dans l'eau en g/L :
360 à 0 °C, 390 à 100 °C.

Solution de soude titrée :

$c = 1,200 \text{ mol/L}$.

Zone de virage de la thymolphthaleine : 9,3-10,5.

IV.2 - Détermination de pK'_a

R : $\text{pK}'_a = 5$ à 6 (pH à la demi-équivalence).

IV.3.1 - Calculer le rendement global de la préparation III-1 (rapport de la masse de H_3BO_3 sec obtenue à la masse théorique si la réaction était totale et l'acide borique insoluble dans l'eau à froid).

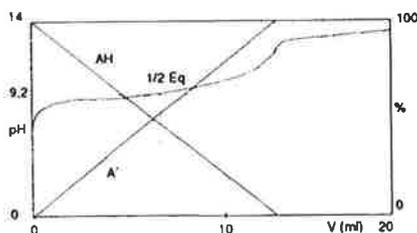
R : Masse théorique : 19,44 g.

IV.3.2 - La quantité de NaCl obtenue en III-1 est-elle totalement soluble dans le volume d'eau utilisé ?

R : Oui, car la réaction forme 9,2 g de NaCl dans environ 80 mL d'eau ; or, on peut dissoudre 28,8 g de NaCl dans 80 mL d'eau à 0 °C.

IV.3.3 - Donner une allure précise de la courbe pH métrique qu'on aurait obtenue sans rajouter du glycérol dans III-2.

R :



IV.3.4 - Calculer la pureté de l'acide borique impur (pourcentage en masse) dans III-2.

R : Pureté de l'acide borique =

$$100 \cdot \frac{M_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{M_{\text{NaOH}} V_{\text{eq}}} \cdot m_{\text{acide borique impur}}$$

Dosage des sucres d'un jus d'orange. Protocole

I - Documentation

I.1 - Référence : Paris 1991.

I.2 - Index thématique : chromatographie, oxydoréduction, sucres.

I.3 - Utilisation : tous niveaux.

Les fruits contiennent du saccharose et un mélange équimoléculaire de glucose et de fructose provenant de l'hydrolyse du saccharose.

II - Extraction du jus d'orange

Presser l'orange et recueillir le jus. Afin d'éliminer la pulpe, centrifuger 3 min à 5 000 t/min.

Prélever 25,00 cm³ de liquide surnageant et diluer quantitativement à 100,0 cm³.

La solution obtenue ainsi est appelée solution J.

III - Hydrolyse du saccharose

Dans un erlenmeyer de 150 cm³, introduire 20,00 cm³ de solution J, ajouter 2 mL de solution d'invertase à 20 mg/cm³, incubé 15 min à 37 °C puis diluer quantitativement à 100,0 cm³.

La solution ainsi obtenue est appelée solution H.

IV - Chromatographie sur couche mince

Réactiver la plaque 30 min à 105 °C. Verser le solvant (butanol : 5 volumes, acétone : 4 volumes, eau : 1 volume) dans la cuve et attendre la saturation.

Déposer les solutions J et H à l'aide de micro-capillaires, sécher et procéder au développement de la plaque. Le chromatogramme obtenu après révélation est représenté par la figure 3, schéma de gauche).

La figure 3, schéma de droite représente le chromatogramme obtenu dans les mêmes conditions avec des solutions témoins à 1 % de glucose, de fructose et de saccharose.

V - Dosage du glucose par iodométrie

Le glucose est oxydé en acide gluconique $\text{CH}_2\text{OH} - [\text{CHOH}]_4 - \text{CO}_2\text{H}$ par un excès de solution alcaline de diiode.

Après réaction, on acidifie, l'excès d'iode est régénéré, puis dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

Premier dosage

Dans un erlenmeyer, introduire :

$V = 5,00 \text{ cm}^3$ de solution J ;

5 cm^3 d'eau distillée,

$V_1 = 15,00 \text{ cm}^3$ de solution de diiode de concentration $C_1 = 0,0500 \text{ mol/L}$, 5 cm^3 de soude à environ 2,5 mol/L.

Boucher. Laisser 30 min à l'obscurité.

Ajouter alors 8 cm^3 d'acide chlorhydrique à environ 2 mol/L.

Doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol/L}$. Le volume versé est $V_2 = 9,50 \text{ cm}^3$.

Deuxième dosage

On opère de même avec :

$V' = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution H,

10 cm^3 d'eau distillée,

$V'_1 = 15,00 \text{ cm}^3$ de solution de diiode de concentration C_1 ,

5 cm^3 de soude à environ 2,5 mol/L.

Après passage en milieu acide, on trouve que le volume versé de thiosulfate de sodium de concentration C_2 est égal à $V'_2 = 11,60 \text{ cm}^3$.

VI - Questions

VI.1.1 - Le glucose et le fructose sont des hexoses de formules linéaires respectives (voir page suivante) :

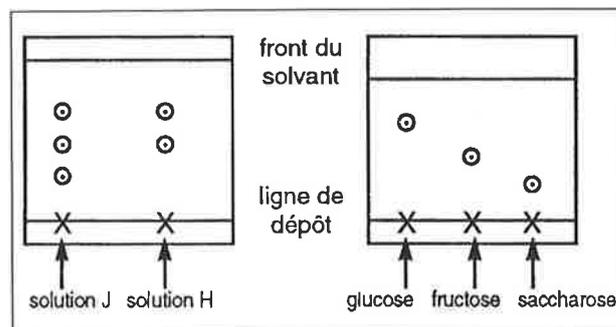
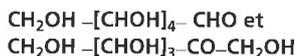


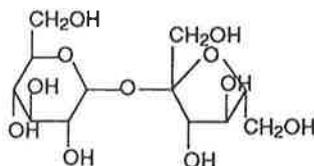
Figure 3 - Allures des chromatogrammes.



Quelles fonctions organiques peut-on identifier dans chaque composé ?

R : Glucose : alcool, aldéhyde
Fructose : alcool, cétone

VI.1.2 - Une représentation du saccharose est :



Donner sa formule moléculaire.

R : C₁₂H₂₂O₁₁

VI.2 - Extraction du jus d'orange

VI.2.1 - Nommer la verrerie utilisée pour la dilution du jus d'orange.

R : Pipette jaugée pour les 25 mL et fiole jaugée pour la solution à 100 mL.

VI.2.2 - Décrire le mode opératoire

R : On prélève 25 mL à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans la fiole jaugée et on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

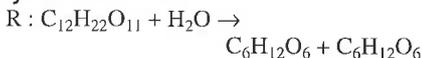
VI.3 - Hydrolyse du saccharose

L'invertase est une enzyme.

VI.3.1 - Quel est son rôle ?

R : C'est un catalyseur.

VI.3.2 - Écrire l'équation bilan de l'hydrolyse du saccharose.



VI.4 - Chromatographie sur couche mince

VI.4.1 - Quels sont les buts d'une chromatographie ?

R : Séparer et identifier les constituants d'un mélange.

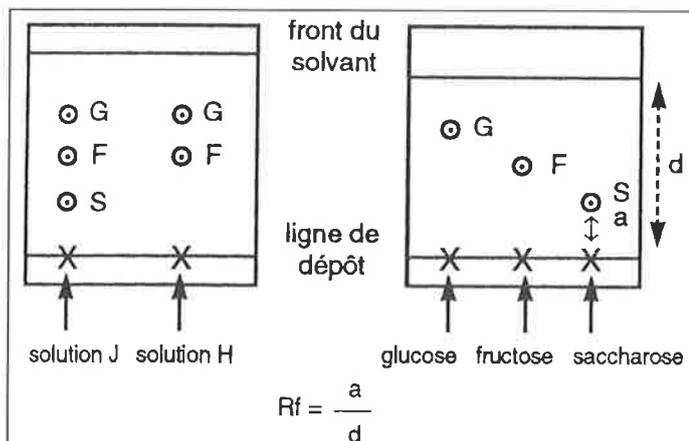


Figure 4 - Allures des chromatogrammes.

VI.4.2 - Interpréter qualitativement le chromatogramme.

R : J contient un mélange de glucose, de fructose et de saccharose. H ne contient pas de saccharose. L'hydrolyse est donc totale.

VI.4.3 - Calculer les différents rapports frontaux, puis annoter les schémas de la figure 4 :

R : glucose G : R_f = 0,71
fructose F : R_f = 0,46
saccharose S : R_f = 0,23

VI.5 - Dosage du glucose par iodométrie

On donne les potentiels standards des couples :

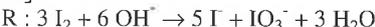
IO₃⁻/I₂ E° = 1,19 V
I₂/I⁻ E° = 0,55 V
C₆H₁₂O₇/C₆H₁₂O₆ E° = 0 V
S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻ E° = 0,08 V

VI.5.1 - A propos du diiode

VI.5.1.a - En pratique, le diiode est dissous dans une solution d'iodure de potassium plutôt que dans de l'eau pure, pourquoi ?

R : Le diiode est peu soluble dans l'eau. En présence d'ions I⁻, I₂ est sous forme I₃⁻.

VI.5.1.b - Écrire l'équation de la réaction de transformation de I₂ en milieu basique en ion iodure I⁻ et en ion iodate IO₃⁻

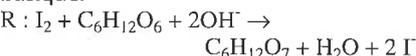


VI.5.1.c - Nommer ce type de réaction rédox

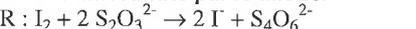
R : Dismutation.

VI.5.2 - Le dosage de la solution J

VI.5.2.a - Écrire l'équation bilan d'oxydation du glucose par le diiode en milieu basique.



VI.5.2.b - Écrire l'équation bilan d'oxydation du thiosulfate par le diiode.



VI.5.2.c - Proposer un indicateur de fin de réaction

R : Empois d'amidon ou thiodène.

VI.5.2.d - D'après les résultats du dosage, exprimer littéralement la quantité de diiode qui a oxydé le glucose contenu dans le volume V.

R : ...

R :

$$n_{I_2} = C_1 V_1 - C_2 V_2 / 2$$

VI.5.2.e -

Calculer la concentration molaire en glucose de la solution J.

R : n_{I₂} = n_G

$$[G] = 1/V [C_1 V_1 - C_2 V_2 / 2] = 0,055 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.3 - Le dosage de la solution H

VI.5.3.a - Calculer la concentration molaire en glucose de la solution H.

$$R : [G] = 1/V' [C_1 V'_1 - C_2 V'_2 / 2] =$$

$$0,017 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.3.b - Calculer la concentration molaire en glucose du jus d'orange.

$$R : [G] = 4 \times 0,055 = 0,22 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.3.c - Calculer la concentration molaire en saccharose du jus d'orange.

R : Quantité de matière de saccharose dans 20 cm³ de J = 0,017 x 100 - 0,055 x 20 = 0,6 mmol

$$[S] = 0,6 / 20 \times 100 / 25 = 0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.4 - Dans ce dosage, on néglige l'action du diiode sur un autre composant du jus d'orange. Lequel, pourquoi ?

R : Le fructose car, possédant une fonction cétone, il ne s'oxyde pas.

Séparation des acides d'un vin par chromatographie sur couche mince. Manipulation

I - Documentation

I.1 - Référence : Nice-Toulon 1991.

I.2 - Index thématique : chromatographie.

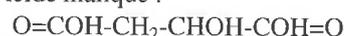
I.3 - Utilisation : tous niveaux.

II - Quelques indications sur la vinification

La préparation d'un vin à partir du jus de raisin commence par la fermentation alcoolique qui conduit à la transformation des sucres en alcool. On peut arrêter l'évolution à ce stade par filtration. C'est le cas des vins blancs.

Le produit obtenu contient alors, à l'état de traces, plusieurs composés acides :

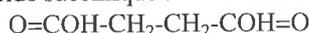
- Acide malique :



- Acide tartrique :



- Acide succinique :



- Acide lactique :



Pour les vins rouges, on favorise une deuxième fermentation qui décompose l'acide malique en acide lactique : le vin perd ainsi de son acidité.

Le but de la manipulation que vous effectuerez aujourd'hui permet de mettre en évidence ces acides dans plusieurs échantillons de vins.

III - Protocole expérimental

• Préparation des solutions étalon

Solution d'acide malique à 10 %

Peser 100 mg d'acide dans un flacon de 10 mL. Ajouter à la pipette 1 mL d'eau distillée. Agiter. Procéder de la même manière pour les autres acides : solution d'acide lactique à 10 %, solution d'acide tartrique à 10 % et solution d'acide succinique à 10 %.

Plaques de CCM : Cellulose 0,1 mm Merck type 5632.

• Préparation de l'éluant (pour un poste)

On prépare 50 mL de butanol (mesurés à l'éprouvette) contenant 0,050 g de bleu de bromophénol ; on prépare ensuite un mélange de 12,5 mL d'acide acétique glacial et de 12,5 mL d'eau distillée (attention : l'acide acétique est irritant et provoque des brûlures : manipuler de préférence sous la hotte).

Les deux solutions ainsi préparées sont mélangées pour constituer l'éluant. Celui-ci est versé dans la cuve à migration de manière à obtenir une hauteur de liquide de 3 à 5 mm environ.

• Dépôt des échantillons sur la plaque.

Pour effectuer les dépôts de façon précise, procéder ainsi : tracer sur une feuille de papier quadrillé un rectangle de 5 x 10 cm (ou 10 x 10 cm) selon la dimension des plaques dont vous disposez ; tracer une parallèle au côté de 5 cm pour matérialiser, à 1 cm du bord, la ligne de dépôt ; superposer la plaque et son dessin ; déposer avec une micro-pipette 10 μL d'échantillon de vin de la manière suivante :

- déposer la micropipette perpendicu-

lairement à la plaque, le liquide est adsorbé par la cellulose,

- relever aussitôt la micropipette : le dépôt ne doit pas dépasser 5 mm de diamètre,

- sécher au sèche-cheveux,

- déposer à nouveau environ 1 μL , sécher et ainsi de suite de manière à déposer 10 μL .

Déposer, à côté, sur la même plaque 0,5 μL de solution étalon d'acide lactique puis 0,5 μL de solution d'acide malique, les dépôts doivent être séparés par 1 cm environ. Le solvant des dépôts étant évaporé, placer délicatement la plaque dans la cuve de migration ; couvrir ; attendre que l'éluant ait migré jusqu'à 1 cm du bord supérieur de la plaque ; à ce moment, sortir la plaque et la sécher au sèche-cheveux avec précaution (*attention aux vapeurs d'acide acétique ! manipuler si possible sous une hotte aspirante ou, au moins, près d'une fenêtre ouverte*) ; l'acide acétique étant évaporé, les spots d'acide du vin se présentent sous forme de taches jaunes sur fond bleu.

IV - Interprétation

Mesurer les R_f de chaque acide ; identifier les acides dans les taches dues au vin blanc et au vin rouge. Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?

Dosage des ions nitrite. Manipulation

Documentation

I.1 - Référence : Amiens 1990.

I.2 - Index thématique : colorants, dosage colorimétrique à l'aide d'une échelle de teinte.

I.3 - Utilisation : tous niveaux.

II - But de la manipulation

Il est bien connu que l'on ajoute un certain nombre d'additifs dans les aliments destinés à la vente, essentiellement dans ceux ayant subi une préparation culinaire. Ces additifs peuvent être des conservateurs ou intervenir pour agré-
menter l'aspect ou le goût des aliments.

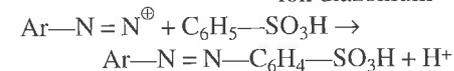
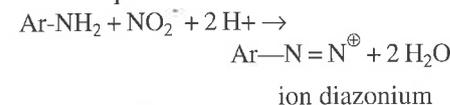
On ajoute par exemple dans les charcuteries du nitrite de sodium en tant que conservateur afin d'éviter le botulisme. Ces additifs sont toxiques au-delà d'une certaine dose et les quantités ajoutées sont réglementées. Les nitrites par exemple ne doivent pas être présents à plus de 0,2 g par kg de viande. Nous allons vérifier qu'il en est bien ainsi dans un échantillon de charcuterie commercialisée.

III - Principe de la manipulation

On utilisera un réactif spécifique des nitrites, à savoir un mélange d'acide sulfanilique et de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine en milieu acide.

Celui-ci réagit de la façon suivante :

Notons $\text{Ar}-\text{NH}_2$ le N-(1-naphtyl)-éthylènediamine et $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$ l'acide sulfanilique :



Le composé obtenu est rose ; son pouvoir colorant est très intense, ce qui fait que la réaction est très sensible et permet de détecter de très faibles quantités d'ion nitrite.

IV - Mode opératoire

Le réactif des nitrites préparé contient : 140 mL d'acide éthanoïque, 80 mg de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine, 5 g d'acide sulfanilique, eau distillée qsp 1 L.

1 - Extraction des ions nitrite

Peser 25 g de viande broyée au mixer ; les placer dans un erlenmeyer ; ajouter 35 mL d'eau distillée et 5 mL de solution tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; faire chauffer au bain-marie à 80 °C pendant une demi-heure en agitant fréquemment.

Filter la solution obtenue. Ajouter 10 mL d'eau distillée pour rincer.

Verser le liquide obtenu dans une fiole jaugée de 50 ou 100 mL, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; transvaser le liquide dans un récipient de 250 mL ; prélever 1 mL avec une pipette et l'introduire dans un tube à essai, ajouter 10 mL de réactif

colorimétrique ; la coloration se stabilise au bout d'un quart d'heure.

2- Réalisation de solutions témoin

Une solution de nitrite de sodium à 1 g/L est disponible.

Préparer une solution à 10 mg/L, par dilution, en utilisant une fiole jaugée de 50 ou 100 mL. Placer cette solution dans un récipient de 100 mL. Préparer, en utilisant x mL de cette solution, 10 mL de différentes solutions, de concentrations 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg/L ; conserver ces solutions dans des tubes à essai.

Pour chaque solution, introduire 1 mL dans un tube à essai avec 10 mL de réactif colorimétrique, réalisant ainsi une échelle de teinte. Attendre un quart d'heure pour laisser la couleur se stabiliser.

3 - Résultats

Comparer la teinte obtenue en 1 à l'échelle

obtenue en 2. En déduire la concentration C en mg/L en nitrite de sodium dans le prélèvement effectué en 1.

V - Compte rendu de la manipulation

1 - Rappeler les propriétés d'une solution tampon.

R : C'est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'une faible quantité d'acide ou de base.

2 - Donner la formule semi-développée de l'hexaméthylène diamine, sachant que la molécule comporte deux fonctions amine aux deux extrémités d'une chaîne carbonée linéaire.

R : $\text{H}_2\text{N} - [\text{CH}_2]_6 - \text{NH}_2$

3 - Donner la formule du nitrite de sodium.

R : NaNO_2

4 - Calculer le volume de solution de nitrite de sodium à 1 g/L à verser dans la fiole jaugée de 100 mL pour obtenir une solution à 10 mg/L.

R : 1 mL

5 - Expliquer comment il faut procéder pour effectuer cette opération de dilution.

R : On prélève 1 mL de la solution à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 mL, on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on agite.

6 - Déterminer la masse m en mg de nitrite de sodium dans l'échantillon de jambon de 25 g. Indiquer la masse de nitrite de sodium par kg de viande.

Conclusion ?

R : Avec du jambon « Herta », on a obtenu $m = 1,5$ mg soit 6 mg/kg. Le jambon est donc comestible.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRSFormation

au service de l'Entreprise

du 18 au 22 novembre 1996 à MARSEILLE (13) **Caractérisation des solides poreux ou pulvérulents**

du 18 au 22 novembre 1996 à BONDY (93) **Spectrométrie d'absorption atomique. Perfectionnement**

du 18 au 22 novembre 1996
et du 3 au 4 décembre 1996 à LYON (69) **Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (option IIB sources non scellées)**

SOLAIZE (69)
Stage à la carte. Nous consulter **Spectrométrie de masse**

SOLAIZE (69)
Stage à la carte. Nous consulter **Application de la spectrométrie d'émission à plasma en analyse**

Catalogue, programmes et inscriptions :

CNRSFormation

1 place Aristide Briand - 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33.1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33.1) 45 07 56 84

Internet : <http://cnrsformation.cnrs-belleuve.fr/>