

ACADEMIE DE POITIERS  
XXVEMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

*Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 07 Janvier 2009*

*Durée 2h*

**Thème : Chimie et agro-ressources**

**AVERTISSEMENT** : le sujet comporte une partie de culture générale et deux parties complètement indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation. Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes.

*Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à l'épreuve de TP qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers de 14h à 17h le Mercredi 18 Février 2009 pour les 21 premiers de l'épreuve écrite. Les 5 premiers passeront ensuite une épreuve d'entretien le mercredi 18 Mars 2009. Le lauréat régional ira représenter notre région au concours national à Paris les 1, 2 et 3 Avril 2009.*

**Partie I Culture générale**

**I.1** Donner 2 exemples de plantes oléagineuses cultivées en France.

**I.2** Donner 2 exemples de plantes cultivées dans le monde permettant de fabriquer du bioéthanol.

**I.3** Que contient le carburant vendu sous le nom d'E85 ?

**I.4** L'agriculture utilise des engrais et notamment l'ammonitrate ou nitrate d'ammonium. Donner sa formule chimique.

**I.5** On lit sur un sac d'engrais le sigle NPK 12-15-20. Que signifie le sigle NPK ? Comment appelle-t-on ce type d'engrais ?

**I.6** L'agriculture utilise de nombreux composés issus de la chimie : fongicides, herbicides, insecticides. Donner le nom d'un fongicide largement utilisé en viticulture et le nom d'un herbicide très connu (nom commercial ou nom de la molécule).

**I.7** Quels sont les 2 constituants majoritaires du vin ? Quelles espèces biologiques permettent la fermentation alcoolique ? Un vin de Champagne contient un gaz dissous : donner la nature de ce gaz et exposer le principe de la méthode champenoise qui permet de l'obtenir.

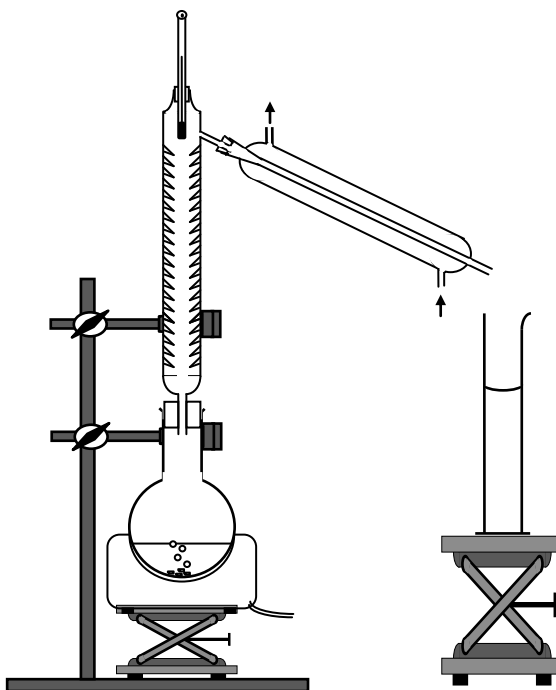
## Partie II Etude du vin

### II.A Distillation du vin et degré alcoolique

**II.A.1** Dans le cas de la fermentation éthylique (ou alcoolique), quelle est l'espèce chimique qui se transforme en éthanol ? Ecrire l'équation de cette réaction de fermentation anaérobie.

**II.A.2** Quelle influence a le degré d'alcool sur un vin ?

Pour mesurer ce degré on doit d'abord réaliser une distillation fractionnée du vin avec le montage suivant :



**II.A.3** Légendez sur la feuille-réponse le schéma ci-dessus.

**II.A.4** Résumer le principe d'une distillation simple puis d'une distillation fractionnée d'un mélange homogène de liquides.

**II.A.5** Pourquoi n'obtient-on pas de l'alcool pur dans le distillat ? On donne :

Température d'ébullition de l'éthanol :  $\theta_{\text{éb}} = 78,4^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique

Température d'ébullition de l'eau :  $\theta_{\text{éb}} = 100^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique

**II.A.6** On détermine la quantité d'éthanol en réalisant un dosage en retour de l'éthanol par une solution de dichromate de potassium. Expliquer le principe de cette technique de dosage en retour.

**II.A.7** On mesure une concentration d'alcool dans le vin de  $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le degré alcoolique d'une boisson alcoolisée représente le volume d'alcool (éthanol) dans 100 mL de boisson.

Connaissant la masse volumique de l'éthanol, déterminer le volume d'alcool pur présent dans  $100 \text{ cm}^3$  de vin. Déterminer le degré alcoolique de ce vin.

On donne : masse volumique de l'éthanol :  $0,792 \text{ g.cm}^{-3}$

$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

## II.B Dosage de l'anhydride sulfureux SO<sub>2</sub> dans un vin mousseux

Dans l'Antiquité déjà, les Romains et les Egyptiens utilisaient le dioxyde de soufre pour conserver les denrées alimentaires. Le SO<sub>2</sub> sert comme antiseptique, antioxydant et comme régulateur de fermentation. Un excès de SO<sub>2</sub> dans le vin a pour effet de provoquer des maux de tête ; en France, la concentration maximale est de 0,225 g.L<sup>-1</sup>.

Le SO<sub>2</sub> apporté au vin se présente sous deux formes : la forme libre en solution SO<sub>2 (aq)</sub> susceptible d'intervenir vis-à-vis des levures et surtout des bactéries et le SO<sub>2</sub> combiné à une molécule d'éthanal du vin sous forme de CH<sub>3</sub>CHOHSO<sub>3</sub>H.

Les mesures de la quantité totale de SO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub> sous forme libre constituent deux paramètres du rapport d'analyse d'un vin.

Pour mesurer la quantité de forme libre SO<sub>2 (aq)</sub>, on va réaliser un dosage d'oxydo-réduction de SO<sub>2</sub> par du diiode de coloration brune.

Pour doser la totalité du SO<sub>2</sub>, on libère le SO<sub>2</sub> combiné à l'éthanal en ajoutant une solution concentrée de soude puis, après retour en milieu acide, on dose le SO<sub>2 (aq)</sub> total par du diiode.

### Mode opératoire du dosage

Introduire dans un bécher 20,0 mL de vin blanc mousseux préalablement dégazé puis ajouter 20 mL de soude de concentration 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Agiter et laisser agir pendant 15 minutes pour permettre la libération du SO<sub>2</sub>. Ajouter ensuite 6 mL d'acide sulfurique à 6 mol.L<sup>-1</sup> et une pincée de thiodène (indicateur de fin de réaction). Doser le contenu du bécher par une solution de diiode de concentration 2,00.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. On note V<sub>e</sub> le volume équivalent quand la coloration bleue persiste : **V<sub>e</sub> = 17,0 mL.**

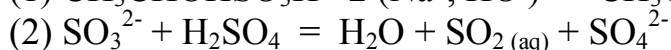
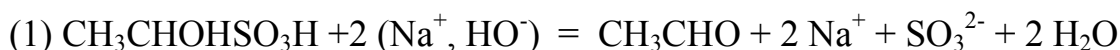
**II.B.1** Ecrire la réaction du dosage. On donne les couples rédox : I<sub>2</sub> / I<sup>-</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / SO<sub>2 (aq)</sub>

**II.B.2** En déduire la relation d'équivalence.

**II.B.3** Calculer la concentration en SO<sub>2</sub> en g.L<sup>-1</sup>. Données : M(O) = 16,0 ; M(S) = 32,1 g.mol<sup>-1</sup>.

**II.B.4** Ce vin respecte-t-il les normes ?

**II.B.5** Pour libérer le SO<sub>2</sub> combiné à l'éthanal, on utilise les réactions chimiques suivantes :



Pourquoi ajoute-t-on la soude en excès dans la réaction (1) ? On libère alors l'ion SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Quel est son nom ? A quel type appartient la réaction (2) ?

## II.C Dosage de l'acidité totale d'un vin blanc mousseux

Dans un vin, il existe de nombreux acides : l'acidité totale d'un vin est la somme de toutes les acidités dosables par une solution basique afin d'amener le pH à 7. Le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre sous forme libre ne sont pas compris dans l'acidité totale. En France, les résultats sont exprimés en g.L<sup>-1</sup> d'acide sulfurique « équivalent » ; la teneur minimale imposée est de 2,94 g.L<sup>-1</sup>. Pour effectuer ce dosage, on peut utiliser un indicateur coloré dont la zone de virage contient la valeur 7 (virage difficile à observer pour un vin rouge) et (ou) une méthode pH-métrique.

L'acidité totale renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement.

## Mode opératoire : dosage acido-basique

Dans un bécher, introduire  $V_0 = 10,0$  mL de vin blanc mousseux décarbonaté. Rajouter environ 20 mL d'eau distillée et quelques gouttes de BBT. Ajouter à la burette de la soude  $C_1 = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup>.

On mesure le volume équivalent  $V_e = 7,0$  mL.

**II.C.1** Que signifie le terme *vin décarbonaté* ? Proposer une méthode expérimentale pour décarbonater un vin.

**II.C.2** Calculer la quantité d'ion HO<sup>-</sup> versée.

**II.C.3** Calcul de l'acidité totale. Nous adoptons la définition européenne : *l'acidité totale A d'un vin s'exprime en millimoles d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (équivalents) ayant réagi avec les ions HO<sup>-</sup> versés lors du dosage d'un litre de vin.*

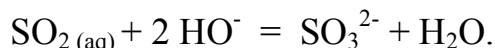
A partir de cette définition, écrire la réaction de dosage associée.

**II.C.4** Calculer A en mmol.L<sup>-1</sup>.

**II.C.5** Quelle est la masse d'acide sulfurique pur (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) qui réagirait avec ce même volume ? Exprimer l'acidité de ce vin selon la norme française.

On donne : M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 98 g.mol<sup>-1</sup>.

**II.C.6** Ces résultats incluent l'acidité due à la présence du dioxyde de soufre dans les vins. Pour être rigoureux, il faut retrancher l'acidité due au dioxyde de soufre sous forme libre. En effet, le dioxyde de soufre SO<sub>2 (aq)</sub> libre est dosé en même temps que les autres acides du vin suivant la réaction :



Le dosage du SO<sub>2 (aq)</sub> libre par le diiode en milieu acide conduit à la concentration massique suivante  $[\text{SO}_2] = 27$  mg.L<sup>-1</sup>. On donne : M(O) = 16,0 ; M(S) = 32,1 g.mol<sup>-1</sup>.

Calculer la quantité d'ion HO<sup>-</sup> qui a réagi avec le SO<sub>2</sub> dans le dosage de l'acidité totale.

**II.C.7** Calculer la correction que l'on doit apporter à la mesure de l'acidité totale. Commenter.

*A titre indicatif, on dispose des données suivantes de quelques mesures d'acidité totale de vin (sans correction du SO<sub>2</sub> sous forme libre).*

Nom du vin	Volume	V <sub>s</sub> (mL)	Acidité totale (g/L)
Bordeaux		7,50	3,68
Muscat		7,50	3,69
Bourgogne		7,85	3,85
Meritz		8,00	3,92
Riesling		9,00	4,41
Lamartine		6,10	2,99
Montbazillac		8,00	3,92

## Partie III Etude de corps gras

### III.A Beurre et margarine

Le beurre est une matière grasse d'origine animale qui rancit assez vite. En France, sous le Second Empire, on a souhaité disposer d'un succédané de beurre plus facile à transporter, en particulier pour l'approvisionnement des troupes stationnées loin de la France. Napoléon III proposa d'offrir une récompense à qui pourrait produire un substitut du beurre pour ses troupes.

**III.A.1.** Parmi les noms et les dates proposées, cocher le nom de l'ingénieur qui proposa un produit nommé « oléomargarine » et l'année de son invention.

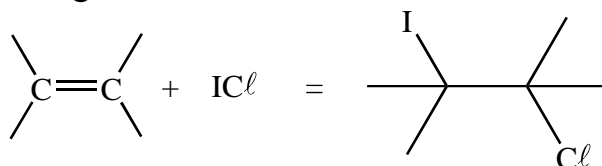
Henri Mège-Mouriès       Hubert Astrador       Michel-Eugène Chevreul   
1803                       1869                       1895

**III.A.2** Pour obtenir de la margarine, il faut hydrogéner partiellement une huile pour avoir des molécules comportant moins de doubles liaisons carbone-carbone. On caractérise le nombre d'insaturations grâce à un indice appelé « indice d'iode ».

On étudie ici la détermination expérimentale de l'indice d'iode d'une margarine.

Une double liaison carbone-carbone est susceptible de réagir avec une molécule de dihalogène.

Ainsi, le chlorure d'iode  $ICl$  réagit selon la réaction :



On dispose d'une solution de chlorure d'iode dans l'acide éthanoïque glacial, appelée «réactif de Wijs» ; sa concentration en  $ICl$ , voisine de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , n'est pas connue de façon précise.

On réalise la manipulation suivante.

- Dans un erlenmeyer sec, on introduit une masse de margarine  $m = 0,250 \text{ g}$ , puis  $25 \text{ mL}$  de cyclohexane et un volume  $V_J = 10,0 \text{ mL}$  de réactif de Wijs. On obtient ainsi l'échantillon **A**.
- On prépare un échantillon témoin (échantillon **B**) en introduisant, dans un autre erlenmeyer sec,  $25 \text{ mL}$  de cyclohexane et  $10,0 \text{ mL}$  de réactif de Wijs.
- On place les deux échantillons à l'obscurité. Au bout de 40 minutes, on ajoute dans chaque erlenmeyer  $15 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium. L'iodure de potassium est en excès par rapport à la quantité résiduelle de  $ICl$ .
- Cinq minutes plus tard, on titre le contenu de chacun des erlenmeyers avec une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C_S = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le résultat des dosages des échantillons **A** et **B** est le suivant :

Volume équivalent (échantillon **A**) :  $V_{EA} = 10,3 \text{ mL}$ .

Volume équivalent (échantillon **B**) :  $V_{EB} = 20,5 \text{ mL}$ .

**III.A.2.1** Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre  $ICl$  et  $I^-$ . On précise qu'un ion chlorure est libéré lors de la réaction.

**III.A.2.2** Les couples oxydant - réducteur en jeu lors du dosage sont :  $I_2 / I^-$  et  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ . Écrire l'équation de la réaction de titrage entre le diiode et les ions thiosulfate.

**III.A.2.3** Donner l'expression littérale de la quantité de matière de chlorure d'iode introduite initialement dans l'échantillon **B**, puis la calculer.

**III.A.2.4** De même, calculer la quantité de matière de chlorure d'iode en excès dans l'échantillon A.

**III.A.2.5** Déterminer alors la quantité de matière de chlorure d'iode fixée sur les doubles liaisons C=C des molécules de l'échantillon de margarine.

**III.A.2.6** Calculer la masse de diiode qui se serait fixée sur les doubles liaisons C=C de la margarine si on avait fait réagir I<sub>2</sub> et non ICl.

*Donnée* : masse molaire atomique de l'iode M<sub>I</sub> = 126,9 g.mol<sup>-1</sup>

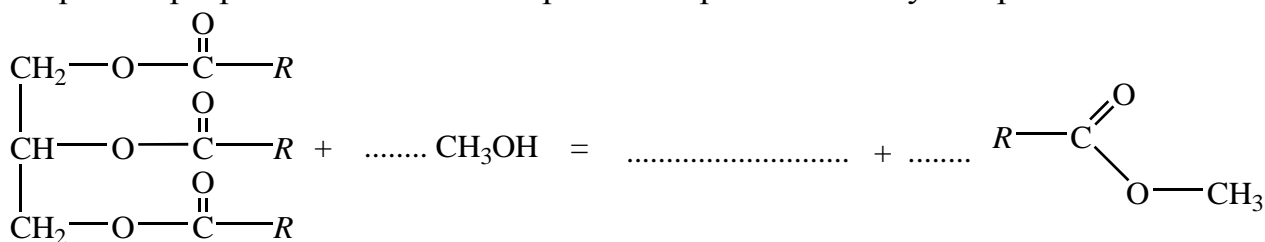
**III.A.2.7** On appelle indice d'iode d'une substance la masse de diiode (exprimée en g) que fixerait une masse m = 100 g de l'échantillon analysé. Déterminer l'indice d'iode de la margarine analysée.

**III.A.2.8** Pour le beurre, on trouve un indice d'iode égal à 20,8.

Comparer la structure des acides gras du beurre et de la margarine. Donner une conséquence sur l'aspect du beurre et de la margarine.

**III.A.3** Pour identifier les triglycérides présents dans un échantillon de matière grasse (beurre ou margarine), on peut réaliser une chromatographie en phase gazeuse. Pour cela, il faut injecter un échantillon à analyser dans une colonne. L'échantillon est alors vaporisé. Les triglycérides ayant des températures d'ébullition très élevées, il faut commencer par réaliser une transestérification des triglycérides en esters méthyliques.

**III.A.3.1** Écrire l'équation de la réaction de transestérification d'un triglycéride en complétant l'équation proposée sur la feuille-réponse. Proposer un catalyseur pour la réaction.



**III.A.3.2** Pour la manipulation, on commence par extraire les triglycérides de l'échantillon. Dans un bécher, on dissout environ 5 g de matière grasse dans 30 mL d'éthoxyéthane (éther éthylique). On ajoute alors 60 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. On sépare alors la phase organique. On sèche ensuite la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.

*Données* : densité de l'éthoxyéthane d = 0,713 ; l'éthoxyéthane et l'eau sont non miscibles.

**III.A.3.2.1** Donner le nom de l'instrument de verrerie utilisée pour réaliser l'extraction.

**III.A.3.2.2** Expliquer brièvement pourquoi on utilise de l'eau salée.

**III.A.3.2.3** Indiquer les constituants principaux et la position des phases en présence lors de l'extraction.

**III.A.3.2.4** Donner l'utilité du séchage.

**III.A.3.3.** La transestérification est réalisée avec du méthanolate de sodium ( $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{Na}^+$ ) dissous dans du méthanol. Après neutralisation, le mélange d'esters méthyliques est dilué dans l'éthoxyéthane pour être injecté dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse. Les différents esters ne progressent pas à la même vitesse sur la colonne : plus la température d'ébullition du constituant est élevée, plus la vitesse de progression est faible. On mesure le temps de rétention (durée pendant laquelle le constituant est retenu sur la colonne). On injecte par ailleurs des esters méthyliques connus sur la même colonne, dans les mêmes conditions opératoires.

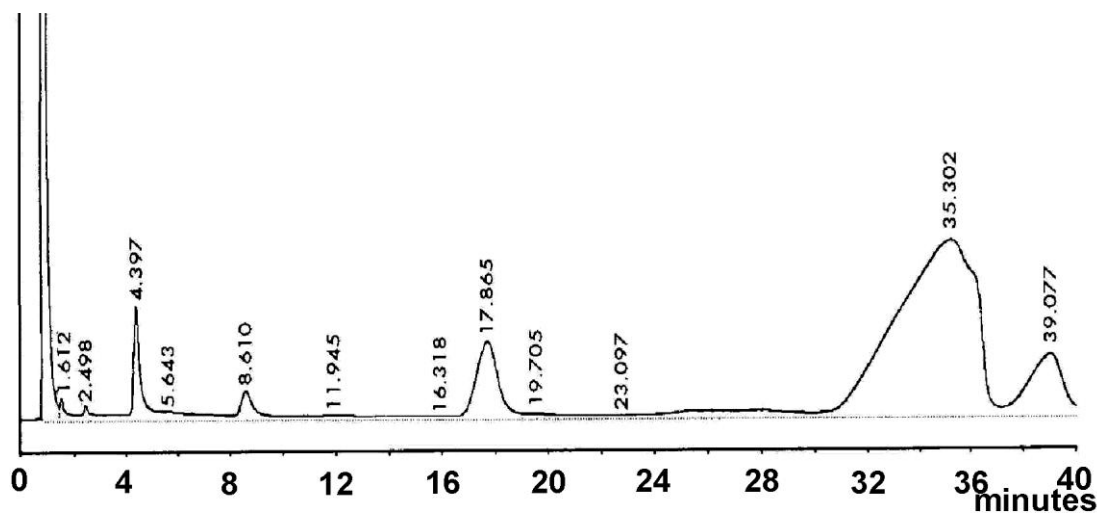
**III.A.3.3.1** Proposer une méthode chromatographique utilisée au lycée.

**III.A.3.3.2** Le résultat de la chromatographie est présentée sous la forme d'un graphe donnant l'intensité d'un signal de sortie en fonction du temps de rétention. À chaque pic correspond un constituant de l'échantillon, l'aire sous la courbe au niveau de chaque pic est proportionnelle à la quantité de ce constituant.

On donne les temps de rétention ( $t_r$ ) pour quelques esters méthyliques :

$t_r$ / min	Ester méthylique	Formule
1,2	Butanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$
1,6	Hexanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$
2,5	Décanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$
4,4	Dodécanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$
8,7	Tétradécanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$
18,5	Hexadécanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$
35,2	Octadécanoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOCH}_3$
39,0	Octadéc-9-énoate de méthyle	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$

Le chromatogramme obtenu pour l'analyse de la margarine est donné ci-dessous :



Les valeurs au-dessus des pics donnent les temps de rétention.

Le premier pic ( $t_r = 1$  min) correspond au solvant.

Justifier brièvement l'ordre des temps de rétention des différents esters méthyliques.

Indiquer les trois principaux constituants présents dans l'échantillon analysé.

Représenter un triglycéride de la margarine conduisant aux trois esters méthyliques majoritaires.

### III.B Etude de l'huile de lin

Les huiles utilisées comme liant en peinture par les artistes peintres sont des triglycérides. Ces triglycérides réagissent au cours du temps avec l'eau pour donner du glycérol et les acides gras correspondants. Dans cet exercice, on se propose d'étudier l'altération au cours du temps d'une huile de lin et de caractériser son vieillissement par son indice d'acide noté I.A. La connaissance de cet indice permet de mieux préserver les tableaux réalisés à la peinture à l'huile.

Un triglycéride est un triester du glycérol ou propan-1,2,3-triol et d'un acide gras.

Un acide gras est un acide carboxylique, noté  $\text{RCO}_2\text{H}$ , à longue chaîne carbonée notée R.

Les principaux acides gras constituant l'huile de lin étudiée ici sont l'acide oléique ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$ ) et l'acide linoléique ( $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{CO}_2\text{H}$ ).

La potasse solide a pour formule  $\text{KOH}$  ; sa masse molaire vaut  $M = 56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sa solution alcoolique contient notamment les ions potassium  $\text{K}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$ .

#### III.B.1. Origine de la dégradation d'un triglycéride.

**III.B.1.1** Comment nomme-t-on la réaction entre un ester et l'eau ? Citer deux caractéristiques de cette réaction.

**III.B.1.2** Ecrire le bilan de la réaction d'un ester avec l'eau dans le cas général (utiliser des formules semi-développées).

**III.B.1.3** Dans le cas général, écrire le bilan de la réaction d'un triglycéride avec l'eau quand elle produit du glycérol (utiliser des formules semi-développées). Les caractéristiques de cette réaction sont les mêmes que celles de la réaction précédente.

#### III.B.2 Détermination de l'indice d'acide d'une huile de lin partiellement dégradée.

L'huile de lin partiellement dégradée contient donc une certaine quantité d'acides gras libres provenant de sa dégradation par l'eau.

On se propose de déterminer la quantité d'acide gras dans une vieille huile de lin.

Une solution est préparée en introduisant, dans un bécher,  $m_1 = 10,0 \text{ g}$  d'huile dissoute dans de l'éthanol. On dose à froid les acides gras libres, contenus par cette solution, par une solution de potasse alcoolique de concentration  $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en présence de phénolphtaléine. La réaction de dosage en milieu alcoolique a les mêmes propriétés qu'en solution aqueuse. Le volume de la solution de potasse nécessaire pour obtenir l'équivalence est  $V_B = 15,2 \text{ mL}$ .

On néglige les autres réactions qui pourraient avoir lieu dans le milieu.

**III.B.2.1** Ecrire l'équation de la réaction support du dosage d'un acide gras par l'ion hydroxyde.

**III.B.2.2** Définir, en une phrase, l'équivalence acido-basique et exprimer la quantité (en mol) d'acide gras contenu dans  $m_2 = 1,0 \text{ g}$  de cette huile.

**III.B.2.3** L'indice d'acide noté I.A. d'une huile est la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire au dosage de tous les acides gras libres contenus dans  $1,0 \text{ g}$  d'huile.

Calculer la valeur de cet indice.

**III.B.2.4** Quel est le nom de la réaction qui peut avoir lieu entre un acide gras et l'éthanol ? Est-il légitime de négliger cette réaction pendant la durée du dosage ? Justifier la réponse.