



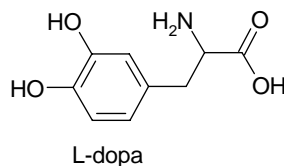
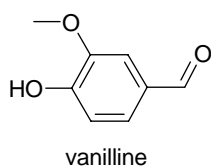
Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine

Épreuve pratique 1^{er} février 2012 :

Extraction et dosage de la vanilline dans une boisson

La vanille est très utilisée en agro-alimentaire pour son arôme et son goût car une très faible quantité suffit à imposer son parfum ce qui compense sa faible solubilité dans l'eau.

La source naturelle de vanille la plus connue est *Vanilla planifolia* (orchidées). Cependant, la plus grande partie de la vanilline actuellement utilisée est issue de la lignine, résidu de l'industrie papetière. Outre son utilisation en agro-alimentaire, la vanilline est aussi à la base de nombreuses synthèses de médicaments : en particulier, la L-dopa utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson.



La vanilline possède une fonction phénol : c'est un acide qui sera noté dans la suite ArOH , sa base conjuguée est l'ion phénolate ArO^- .

Le but de cette épreuve est d'extraire la vanilline contenue dans une boisson gazeuse, le « Coca-Cola Vanille » puis de la doser .

Le dosage peut se faire par spectrophotométrie UV ; en effet l'ion phénolate (vanillinate en fait) absorbe intensément à certaines longueurs d'onde (cf le spectre joint dans la fiche de données). D'après la loi de Beer-Lambert, cette absorption est proportionnelle à la quantité de produit présente dans l'échantillon si c'est la seule espèce absorbante à la longueur d'onde choisie pour la mesure. Des mesures d'absorbance permettent donc de remonter à des valeurs de concentration en ArO^- dans les solutions testées, puis à la concentration massique en vanilline dans le « Coca-Cola Vanille ».

À certains moments de l'épreuve vous devez appeler le professeur correcteur afin de lui proposer un protocole. Le correcteur échangera alors votre proposition avec un protocole officiel qui vous permettra d'avancer dans la manipulation.

Notez bien que les éventuelles différences entre votre protocole et celui qui sera imposé n'impliqueront pas forcément que vos idées sont fausses.

Une fiche de données est à votre disposition pour l'ensemble de la séance.

1. Préparation de l'échantillon à doser

Pour préparer l'échantillon à doser, on utilise à la fois le fait que la vanilline ArOH est très soluble dans certains solvants organiques et que c'est un acide de $pK_A < 10$.

Une première partie consistera donc à extraire la vanilline de la boisson, une deuxième partie consistera en la transformation en ion vanillinate qui passera seul dans une solution aqueuse adaptée.

1.1 Extraction à l'aide d'un solvant organique

Remplir la feuille réponse n°1 (« Extraction de la vanilline du « Coca-Cola Vanille ») en vous aidant de la fiche de données et des quelques indications proposées.

Appeler l'examineur qui va vous fournir le protocole officiel partie 1.1.

Procéder à l'extraction.

1.2 Transformation en ion vanillinate et dissolution dans une solution aqueuse adaptée.

Remplir la feuille réponse n°2 (« Récupération de ArO^- en solution aqueuse ») en vous aidant de la fiche de données et des indications proposées.

Appeler l'examineur qui va vous fournir le protocole officiel partie 1.2.

Préparer la solution de ArO^- (solution M).

2. Préparation de la gamme d'étalonnage et mesures spectrophotométriques

2.1 Préparation de solutions étalons.

Remplir la feuille réponse n°3 (« Dilution ») en vous aidant de la fiche de données et des quelques indications proposées.

Appeler l'examineur qui va vous fournir le protocole officiel partie 2.1.

Préparer la solution étalon à $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ArO^- (solution 2) à partir de la solution à $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (solution 1).

2.2 Mesures spectrophotométriques

Remplir la feuille réponse n°4 (« spectrophotométrie ») en vous aidant de la fiche de données et des quelques indications proposées.

Appeler l'examineur qui va vous fournir le protocole officiel partie 2.2.

Procédez aux mesures spectrophotométriques.

3. Exploitation (sur la feuille réponse n°5 et à l'aide de la feuille de papier millimétré fournie)

3.1 Construire la droite d'étalonnage $A = f([ArO^-])$ à l'aide de trois points.

3.2 Placer sur cette droite le point correspondant à la solution M.

3.3 Procéder à des calculs et déterminer le titre massique en vanilline dans le « Coca-Cola Vanille ».



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

**Protocole officiel partie 1.1. :
extraction de la vanilline du « coca vanille » à l'aide d'éthanoate d'éthyle.**

- À l'aide d'une pipette jaugée, prélever 25,0 mL de « Coca-Cola Vanille » préalablement dégazé.
- Verser le prélèvement dans une ampoule à décanter.
- Ajouter 25 mL d'éthanoate d'éthyle $\text{H}_3\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$.
- Agiter en laissant régulièrement s'équilibrer les pressions. Laisser décanter.
- Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer.
- Répéter l'extraction de la phase aqueuse avec 25 mL de solvant organique.



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

**Protocole officiel partie 1.2 :
transformation de ArOH en ArO^- et mise en solution aqueuse adaptée.**

- Transvaser les phases organiques obtenues à l'issue de la partie 1.1. dans l'ampoule à décanter.
- Ajouter lentement 50 mL de soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Agiter en laissant régulièrement s'équilibrer les pressions. Laisser décanter.
- Récupérer soigneusement les deux phases. (erlenmeyers)
- Répéter l'extraction de la phase organique avec 50 mL de soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Réunir l'ensemble des phases aqueuses dans une fiole jaugée de 200,0 mL et ajuster au trait avec de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient la solution M (comme « mesure »)

On considère donc que la solution M contient, sous la forme ArO^- , toute la vanilline contenue dans 20,0 mL de « Coca-Cola Vanille ».



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

Protocole officiel partie 2.1 :
préparation d'une deuxième solution étalon par dilution

À partir de la solution de vanilline standard fournie de concentration 5 mg.L^{-1} dans de la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution 1), préparer une solution de concentration 2 mg.L^{-1} (solution 2) à l'aide d'une fiole jaugée de 50,0 mL et d'une pipette jaugée de 20,0 mL.

Pas d'indication particulière, vous êtes censés maîtriser le protocole traditionnel de dilution.



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

Protocole officiel partie 2.2 :
mesures spectrophotométriques

Dans 4 cuves pour spectrophotométrie, placer respectivement :

- la solution de « blanc » (soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ;
- la solution 1 ;
- la solution 2 ;
- la solution M.

La longueur d'onde est déjà réglée sur votre spectrophotomètre.

- Positionner la cuve « blanc » , refermer le couvercle et appuyer sur la touche « zéro » ;
- Positionner successivement les cuves « 1 » , « 2 » et « M » et noter les valeurs des absorptions correspondantes.



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012 :

FICHE DE DONNÉES

Couple acide/base ArOH/ArO⁻ : pK_A = 7,2

Vanilline ArOH :

masse molaire : 152,15 g.mol⁻¹

T_{éb} = 285 °C ; T_{fus} = 77-79 °C

soluble dans l'éthanoate d'éthyle

soluble dans l'éthanol

peu soluble dans l'eau (quelques g/L)

Vanillinate ArO⁻ :

Très peu soluble dans l'éthanoate d'éthyle et dans l'éthanol.

Très soluble dans l'eau.

Éthanol :

densité 0,82

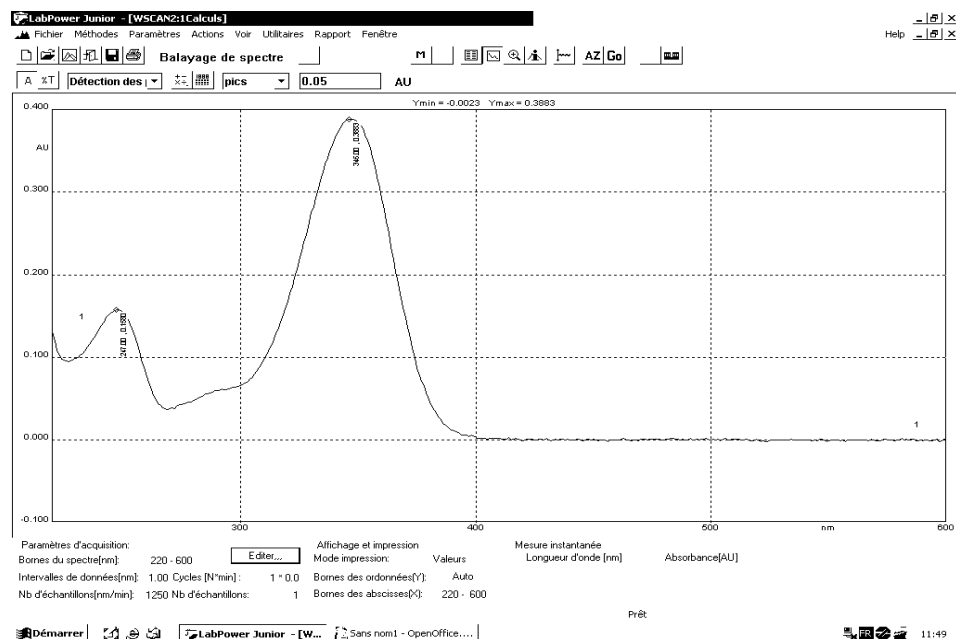
miscible avec l'eau en toutes proportions

Éthanoate d'éthyle :

densité 0,90

Non miscible avec l'eau

Spectre d'absorption dans le domaine UV-visible pour l'ion vanillinate ArO⁻ :





Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

NOM :

Feuille réponses n°1

Extraction de la vanilline du « Coca-Cola Vanille »

On prélèvera précisément 25 mL de « Coca – Cola Vanille » dégazé.

- 1) Avec quelle verrerie réalise-t-on le prélèvement ?

- 2) Quel solvant d'extraction utilise-t-on ? (choisir un des deux solvants disponibles, l'éthanol et l'éthanoate d'éthyle. Justifier)

- 3) Dans quelle verrerie réalise-t-on l'extraction ?

- 4) Réaliser un schéma annoté du dispositif après les opérations ayant permis l'extraction. On veillera notamment à :
 - identifier les deux phases ;
 - indiquer clairement où se trouve alors ArOH.

- 5) On dispose en tout d'environ 50 mL de solvant. Signaler une technique permettant d'augmenter le rendement de l'extraction.



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

NOM :

Feuille réponses n° 2

Récupération de ArO^- en solution aqueuse

- 1) Estimer le pH d'une solution de soude de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (justifier)

- 2) Présenter un diagramme de prédominance du couple ArOH/ArO^- . Quelle espèce prédomine au pH proposé à la question 1) ?

- 3) Justifier l'utilisation d'une solution de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour extraire la vanilline présente dans de l'éthanoate d'éthyle et la faire passer en solution aqueuse.

Le protocole expérimental n'est pas exigé pour cette partie.



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

NOM :

Feuille réponses n°3

Dilution

Réalisation de la solution 2 : solution d'ion vanillinate à $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ dans de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution mère à $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ dans de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution 1)

Proposer un protocole expérimental pour cette dilution. On veillera à respecter les deux consignes suivantes :

- Utilisation de matériel disponible sur la paillasse ;
- Justification des volumes prélevés.



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

NOM :

Feuille réponses n°4

Spectrophotométrie

- 1) Proposer une longueur d'onde de travail pour les mesures de l'absorbance A

- 2) Avec quelle solution va-t-on réaliser le zéro ?



Olympiades de la chimie 2012, Région Aquitaine
Épreuve pratique 1^{er} février 2012

NOM :

Feuille réponse n°5

Exploitation des résultats

- 1) Droite d'étalonnage et point « M » : à faire sur le graphe.
- 2) Calculs, détermination du titre massique T_m en vanilline dans le « Coca-Cola Vanille »

$$\mathbf{T}_m =$$