

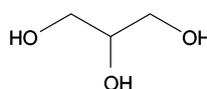
# Les huiles végétales : de leur extraction à leur intérêt nutritionnel

## 1 Obtention des huiles végétales

### 1.1 Généralités sur les huiles végétales

**Q1.** Les triglycérides comportent la fonction ester.

**Q2.** La formule topologique du polyol dont dérivent les triglycérides est représentée ci-dessous. Son nom en nomenclature systématique est le propane-1,2,3-triol. On l'appelle plus couramment glycérol ou glycérine.



**Q3.** Les espèces chimiques dont la structure est fournie dans la figure 5 sont appelées “acide gras” car ce sont des acides carboxyliques possédant une longue chaîne carbonée qui leur confère un caractère hydrophobe.

**QP4.** Éléments de correction en trois items :

**ITEM 1 :** un scénario possible qui met les élèves en confiance et en réussite consiste à leur donner des consignes claires et stables pour qu'ils puissent construire une stratégie de résolution. Par exemple, structurer le temps de la séance en plusieurs phases :

- phase 1 : la consigne suivante est donnée en début de séance : “Vous disposez de 10 minutes pour :
  - construire un raisonnement permettant d'exploiter tout spectre de RMN (à l'aide d'une carte mentale par exemple) ;
  - formuler une problématique à partir des documents fournis à laquelle il faudra répondre par la suite.”

Le professeur a précédemment indiqué qu'il passera dans les rangs pour valider la problématique, ou aider à la formuler, pour permettre ainsi à chacun d'avancer à son rythme.

- phase 2 : le professeur rassemble quelques problématiques (“attribuer à chaque spectre un composé dont on donnera la formule semi-développée” ; “donner les formules semi-développées des deux esters de formule brute  $C_3H_6O_2$ , et attribuer un spectre à chacun” ; “attribuer un des deux spectres au méthanoate d'éthyle”, ...) et donne 10 minutes pour répondre à l'une d'elles (déjà validée en phase 1 ou choisie par l'élève parmi celles proposées).
- phase 3 : le professeur organise alors une correction croisée des productions ; chaque élève dispose alors d'une production d'un camarade. Il doit valider ou pas les propositions faites par ce dernier.
- phase 4 : élaboration d'une correction et institutionnalisation commune.

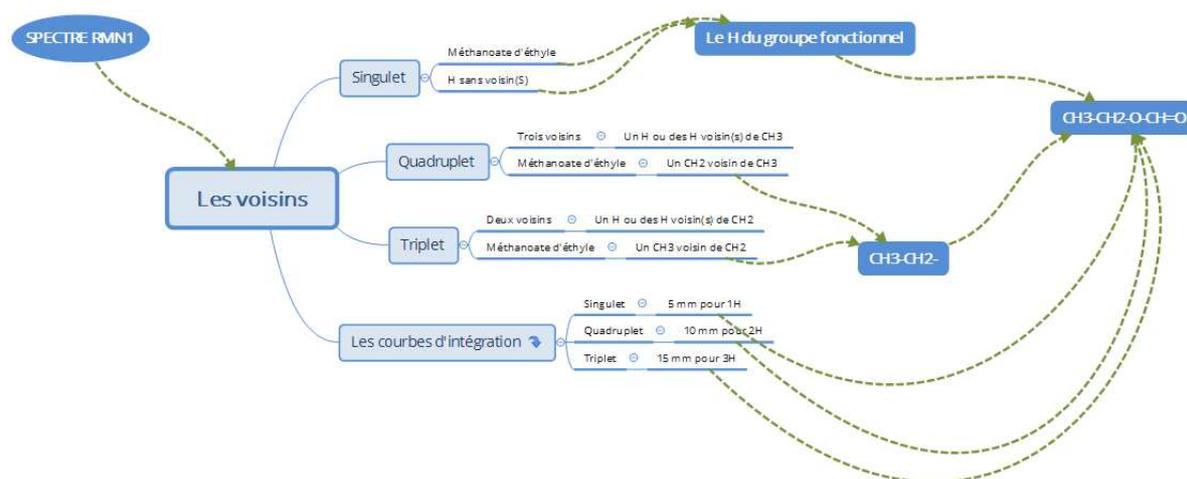
**ITEM 2 :** des compléments aux documents fournis aux élèves en termes de différenciation.

Au cours de la phase 1, le professeur peut fournir des aides/rappels aux élèves qui peinent à organiser l'analyse des spectres de RMN (multiplicité, intégration, mise en relation par les couplages, éventuellement utilisation d'une table de déplacements chimiques).

Pour les élèves les plus avancés, le professeur peut :

- imposer la réalisation d'une carte mentale ou d'un logigramme comme outil d'analyse, puis/et/ou distribuer à ces élèves un (ou des) spectres IR d'un (ou des) composés étudiés (et une table de nombres d'onde). On peut soit donner une consigne – niveau confirmé – soit laisser l'élève s'emparer des documents et de les exploiter sans consigne, ce qui correspond à un niveau expert. Ainsi, la différenciation peut à la fois répondre aux difficultés de certains et à la maîtrise d'autres élèves, au service de la réussite de tous.
- proposer une synthèse simple et les spectres de RMN, IR des produits/réactifs voire une analyse élémentaire (pour faire trouver la formule brute au lieu de la donner), en lien avec les parties du programme "transformation en chimie organique", "stratégie de la synthèse organique", "sélectivité en chimie organique" par exemple, pour proposer une situation d'utilisation de l'analyse spectroscopique "en contexte".

**ITEM 3** : des éléments de correction bien structurés autour du raisonnement à mettre en œuvre pour analyser un spectre de RMN (logigramme ou carte mentale) et de l'analyse effective des deux spectres avec attribution des composés correspondants.



### Une carte mentale possible

Une trace écrite possible :

Le spectre de RMN1 présente trois parties différentes associées à trois groupes d'atomes d'hydrogène équivalents :

- le singulet correspond à l'atome d'hydrogène sans voisin, donc à l'atome d'hydrogène du groupe fonctionnel ;
- le quadruplet correspond aux deux atomes d'hydrogène équivalents portés par le même atome de carbone ( $\text{CH}_2$ ) et avec trois voisins ( $\text{CH}_3$ ) ;
- le triplet correspond aux trois atomes d'hydrogène portés par le même atome de carbone ( $\text{CH}_3$ ) et avec deux voisins ( $\text{CH}_2$ ).

La molécule est donc constituée d'un groupe éthyle  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$  et d'un atome d'hydrogène sans voisin. Les courbes d'intégration correspondent bien à cette analyse :

- à 5 mm pour le singulet, ce qui correspond à un atome d'hydrogène ;
- à 10 mm pour le quadruplet, soit le double que le singulet, donc à deux atomes d'hydrogène équivalents ;
- à 15 mm pour le triplet, donc à trois hydrogènes équivalents.

Donc le spectre de RMN1 correspond au méthanoate d'éthyle puisqu'il s'agit d'un ester. Le spectre de RMN2 est constitué de deux singulets, donc deux  $\text{CH}_3$ . Comme il s'agit aussi d'un ester, on identifie l'éthanoate de méthyle.

## 1.2 Obtention d'une huile végétale : trituration et raffinage

**QP5.** Éléments de correction en trois items :

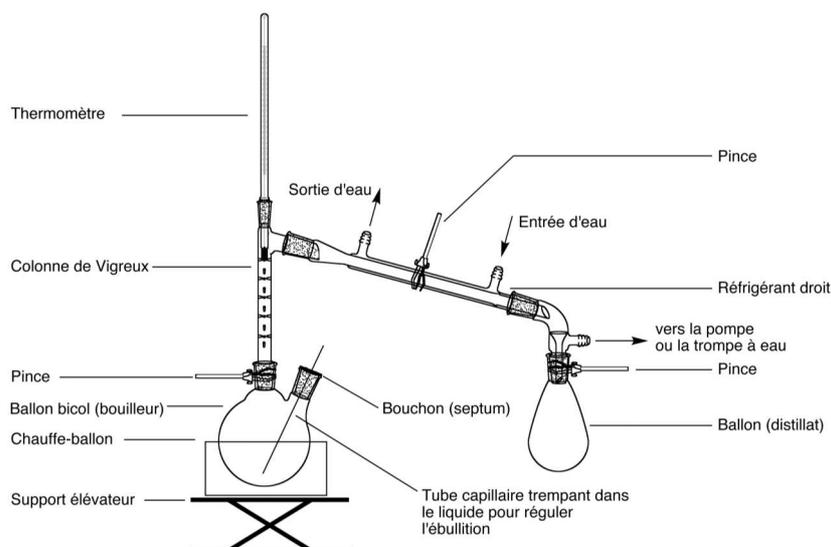
**ITEM 1 :** pertinence des situations d'apprentissages : des consignes, des actions élève et professeurs ainsi que la solidité de la trace écrite ;

**ITEM 2 :** description claire de la ressource supplémentaire et/ou des modifications proposées pour aborder des connaissances et compétences associées que les documents ne peuvent amener, comme la notion de masse volumique ;

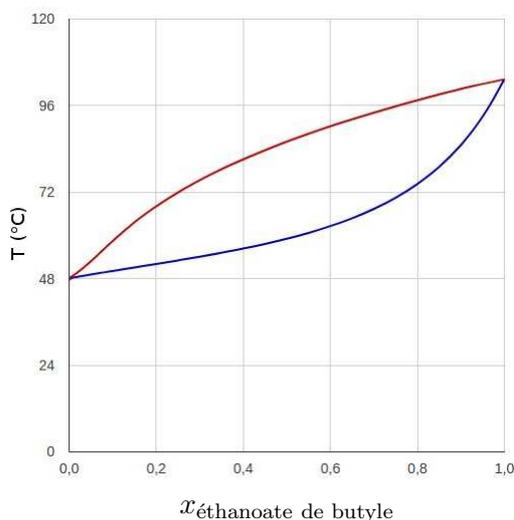
**ITEM 3 :** distinction sans ambiguïté des objectifs recherchés lors du cycle 3 et lors du cycle 4 en termes de modélisation en particulier.

Cycle	Situations d'apprentissages			Connaissances et compétences associées
	Consigne(s) donnée(s) et actions des élèves	Actions du professeur et utilisation des ressources	Trace écrite finale	
3	Mélange le solide et l'eau et rédige un compte rendu de ton expérience : titre, question possible, matériel utilisé, schémas de l'expérience (début et fin), observations, argumentation et conclusion.	Le professeur distribue : <ul style="list-style-type: none"> <li>de l'eau et du sable à certains groupes d'élèves,</li> <li>de l'eau et du chlorure de sodium à d'autres groupes.</li> </ul> Il fait remarquer que ce dernier mélange peut représenter les mers et les océans.	Le sable n'est pas soluble dans l'eau car après mélange nous distinguons encore le sable dans l'eau. Le chlorure de sodium est soluble dans l'eau car nous ne distinguons qu'une seule phase après mélange.	Quelques propriétés de la matière solide ou liquide : solubilité La matière qui nous entoure (à l'état solide, liquide ou gazeux), résultat d'un mélange de différents constituants
3	Quel est le constituant qui se dissout dans les océans ? Que se passe-t-il alors ?	Le professeur distribue le document 1 de la ressource "fil rouge".	Le dioxyde de carbone se dissout dans les océans. Il réagit avec d'autres constituants pour former de l'acide.	Introduire la notion de mélange de constituants pouvant conduire à une réaction (transformation chimique)
4	Repérer dans le document des constituants de matière sous les différents états	Le professeur distribue le document 1 et le document 2 de la ressource "fil rouge".	L'air et le dioxyde de carbone sont sous forme gazeuse, les océans sont sous forme liquide, la coquille des mollusques est sous forme solide.	Caractériser les différents états de la matière (solide, liquide et gaz).
4	Propose un protocole expérimental pour distinguer de l'eau "pure" de l'eau salée.	Le professeur propose : <ul style="list-style-type: none"> <li>un document reliant la flottabilité et la teneur en sel de certaines mers comme situation déclenchante.</li> <li>un document de référence qui définit la masse volumique pour un corps pur.</li> </ul> Il distribue deux échantillons d'eau pure et du chlorure de sodium ; les élèves doivent dissoudre le sel dans un des échantillons.	Pour un volume identique, l'eau salée a une masse plus élevée que l'eau "pure". On peut définir pour chaque constituant une masse volumique qui est le rapport de la masse par le volume d'un échantillon de ce constituant. Seuls les corps purs ont une masse volumique caractéristique et donc tabulée.	Exploiter des mesures de masse volumique pour différencier des espèces chimiques. <ul style="list-style-type: none"> <li>Espèce chimique et mélange.</li> <li>Notion de corps pur.</li> </ul>
4	Les élèves tentent d'associer une animation avec un état en justifiant leur proposition à partir de leurs connaissances (Vues lors du cycle 2 et réactivées en cycle 3)	Le professeur propose des animations permettant de se donner une représentation des différents états au niveau microscopique. Les changements d'état pourront être étudiés sous les angles macroscopique et microscopique.	Les entités (atomes, molécules, ions) sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>en contact et immobiles dans l'état solide ;</li> <li>en contact et mobiles dans l'état liquide ;</li> <li>éloignées et en mouvement dans l'état gazeux.</li> </ul>	
4	Détermine la variation du pH d'une eau en soufflant à travers une paille dans cette eau. Rédige un compte rendu suivant la procédure habituelle. Explique alors le phénomène décrit par le document	Le professeur distribue le document 1 et le document 2 de la ressource "fil rouge". Le pH a été défini dans une autre situation et sa mesure a été mise en œuvre.	Le dioxyde de carbone se dissout dans les océans. Il réagit avec d'autres constituants pour former de l'acide, acide qui a son tour attaque la coque des mollusques. Certains mélanges provoquent une transformation chimique des constituants mis en contact	Concevoir et réaliser des expériences pour caractériser des mélanges.

**Q6.** Le montage permettant de mettre en œuvre une distillation sous pression réduite au laboratoire est schématisé ci-dessous :



**Q7.** On donne ci-dessous le diagramme binaire isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange d'hexane et d'éthanoate de butyle tracé pour une pression  $P = 0,5$  bar :



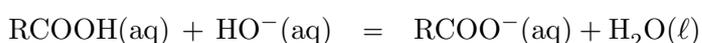
**Q8.** On peut identifier au moins deux avantages à réaliser la distillation du miscella sous pression réduite :

- en abaissant la température nécessaire à la réalisation de la distillation, l'industriel fait des économies en diminuant la facture énergétique de l'opération ;
- une température moins élevée permet de limiter la dégradation de certaines espèces chimiques présentes, en particulier les vitamines.

**Q9.** Une espèce zwitterionique est une molécule dont la structure fait apparaître des charges opposées portées par des atomes non adjacents, une phosphatidylcholine est donc bien une espèce zwitterionique.

**Q10.** Les phosphatidylcholines peuvent être utilisées comme émulsifiant car ce sont des tensioactifs, propriété liée au fait qu'il s'agit de molécules amphiphiles c'est-à-dire possédant une partie apolaire et une partie polaire.

**Q11.** Lors de l'étape de neutralisation alcaline, le sous-produit principal formé est un mélange de carboxylates de sodium, il se produit en effet la réaction d'équation :



où RCOOH représente un acide gras libre présent dans l'huile non raffinée. Les pâtes de neutralisation peuvent donc être valorisées dans l'industrie cosmétique, un savon étant un mélange de carboxylates de sodium.

**QP12.** Éléments de correction en trois items

**ITEM 1 :** concernant la correction et les commentaires du professeur

**ITEM 2 :** concernant la détermination de la compétence travaillée et du niveau d'expertise des réponses des élèves

**ITEM 3 :** concernant le traitement – au moins qualitatif – des incertitudes

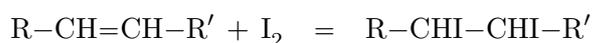
Production des élèves	Correction et commentaires du professeur	Compétence travaillée	Évaluation			
			A	B	C	D
<p><b>Introduction : mission à réaliser.</b> Nous devons déterminer si une huile répond aux caractéristique affichée par son fabriquant.</p>	<p>Une mauvaise analyse du problème à traiter : il s'agit de vérifier la masse de soude à utiliser pour neutraliser une tonne d'huile d'acidité oléique de 1 %. Quelques fautes d'orthographe.</p>	S'approprier				X
<p><b>Données disponibles et utilisation :</b> Définition du degré Baumé pour déterminer la densité de la solution de soude et donc la quantité de matière mise en jeu</p>	<p>À cela, il faut ajouter la masse molaire de l'acide oléique, 1 t d'huile d'acidité oléique à 1 %, 10 kg de lessive de soude à 20 °Baumé (166,7 g/L).</p>	Analyser		X		
<p><b>Information à rechercher :</b> Formule développée de l'huile concernée pour déterminer sa formule brute et donc sa masse molaire. Nous pourrions ensuite déterminer la quantité de matière d'huile contenue dans l'échantillon</p>	<p>Il faut rechercher la formule développée de l'acide oléique et non celle de l'huile. Par ailleurs, la recherche de la masse molaire de l'acide oléique n'est pas utile car fournie dans les données.</p>	Analyser		X		
<p><b>Connaissances à mobiliser :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Équation de la réaction support du titrage : <math>AH + HO^- \longrightarrow A^- + H_2O</math></li> <li>• Relation entre quantités de matière à l'équivalence : <math>n_{AH} = n_{A^-}</math></li> </ul>	<p>Si l'équation de la réaction de neutralisation est correcte, il ne s'agit pas de réaliser un titrage, parler d'équivalence est donc maladroit. De plus, la relation utile est : <math>n_{AH} = n_{HO^-}</math>.</p>	Analyser			X	
<p><b>Stratégie de résolution :</b> Il s'agit donc de déterminer deux quantités de matière et de vérifier que leurs valeurs sont égales, aux incertitudes de mesures près.</p>	<p>Convenable mais il faut être plus précis : quelles quantités de matière faut-il calculer ?</p>	Analyser	X			

Production des élèves	Correction et commentaires du professeur	Compétence travaillée	Évaluation			
			A	B	C	D
<p><b>Détermination de <math>n_{AH}</math> :</b>  Nous disposons de 1 tonne d'huile composé à 1 % d'acide oléique, soit 10 kg d'acide oléique. Or la formule brute de cette acide est <math>C_{18}O_2H_{34}</math>, donc la masse moléculaire est de 282 g. Donc 10 kg d'acide contiennent 35,5 mol d'acide.</p>	<p>Attention à l'orthographe!  La suite des liens logiques est bien explicitée sans erreur de calcul. La masse molaire doit être donnée en <math>g \cdot mol^{-1}</math>.  Il faut poser le calcul :  <math>n_{C_{18}O_2H_{34}} = 0,01 \frac{m_{C_{18}O_2H_{34}}}{M_{C_{18}O_2H_{34}}}</math>.</p>	Réaliser		X		
<p><b>Détermination de <math>n_{HO^-}</math> :</b>  En supposant que la soude soit plus dense que l'eau, la définition nous donne :  <math>d = 145(145 - 20) = 1,16</math>.  Donc 10 kg de lessive de soude occupent un volume de 8,62 L. Or cette lessive est à 166,7 g de soude par litre, donc nous disposons de 1436,95 g de NaOH de masse molaire égale à 40 g/mol. Donc 10 kg de lessive correspondent à 35,9 mol de NaOH et donc 35,9 mol de <math>OH^-</math>.</p>	<p>L'ensemble des données est bien traité par une succession d'étapes logiquement présentée mais il faut privilégier l'utilisation de formules littérales.  Une erreur d'inattention pour l'expression de la densité : <math>d = \frac{145}{145-20} = 1,16</math>.</p>	Réaliser		X		
<p><b>Conclusion :</b>  Nous devons donc comparer <math>n_{OH^-} = 35,9</math> mol et <math>n_{AH} = 35,5</math> mol. Ces deux valeurs sont à peu près égales : nous pouvons donc conclure que l'indication du fabricant est correcte.</p>	<p>L'erreur relevée sur l'égalité entre quantités de matière est corrigée. On pouvait calculer l'écart relatif entre la valeur calculée et la valeur indiquée par le document (qui est de 1 %) pour vérifier que l'indication est bien correcte.</p>	Valider		X		
<p><b>Communication :</b></p>	<p>L'expression est claire mais il faut être plus attentif à l'orthographe.</p>			X		
<p><b>Appréciation globale du professeur :</b> un bon travail malgré quelques erreurs d'inattention. Les différentes étapes d'un calcul sont à présenter grâce à des expressions littérales, la détermination de la valeur numérique intervenant à la toute fin.  Attention à l'orthographe!</p>						

## 2 Les lipides saturés, insaturés et polyinsaturés

### 2.1 Détermination de l'indice d'iode d'un lipide

**Q13.** La réaction du diiode avec un lipide insaturé a pour équation (non attendue) :



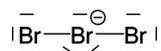
elle appartient donc à la grande famille des additions.

**Q14.** La méthode de Wijs ne peut être mise en œuvre au lycée, elle possède en effet plusieurs inconvénients :

- en terme de sécurité : elle suppose la manipulation de tétrachlorure de carbone (solvant classé cancérigène), d'acide éthanoïque pur (corrosif et irritant pour les voies respiratoires) et de monochlorure d'iode (oxydant puissant) ;
- en terme d'organisation de la séance : le temps d'attente de 30 minutes semble trop long pour que l'ensemble de la manipulation soit réalisée sereinement lors d'une séance de travaux pratiques.

Pour une réalisation dans le cadre d'un projet (type TPE ou TIPE et en classe non entière), il faut s'assurer qu'il est possible de remplacer le tétrachlorure de carbone par un autre solvant.

**Q15.** Le schéma de Lewis de l'ion tribromure est le suivant :



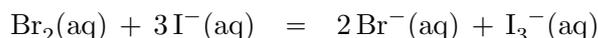
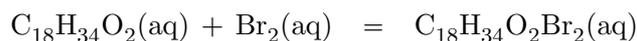
D'après la méthode VSEPR, l'atome de brome central est du type  $\text{AX}_2\text{E}_3$ , il possède un environnement électronique bipyramidal à base triangulaire. Deux géométries sont donc envisageables : soit la molécule adopte une géométrie coudée (avec un angle entre les deux liaisons de  $90^\circ$ ) soit la molécule adopte une géométrie linéaire. C'est cette dernière possibilité qui est la plus favorable énergétiquement car les doublets non liants plus volumineux y sont les plus éloignés les uns des autres.

**Q16.** L'indice d'iode d'un lipide peut être déterminé à l'aide de tout réactif ayant une réactivité analogue à celle du diiode, une méthode de dosage adaptée permet ensuite de déterminer la quantité de matière de ce réactif consommé par l'échantillon de lipide, puis d'en déduire la masse de diiode qu'aurait consommée cet échantillon et, enfin, la masse de diiode qu'aurait consommée 100 g de lipide.

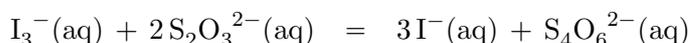
**Q17.** Pour déterminer la **valeur attendue** de l'indice d'iode de l'acide oléique, il suffit de déterminer la masse de diiode susceptible de réagir avec 100 g d'acide oléique :

$$m_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} M_{\text{I}_2} = n_{\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2} M_{\text{I}_2} = \frac{m_{\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2}}{M_{\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2}} M_{\text{I}_2}$$

On obtient un indice d'iode de  $100 \times 253,8/282,5 = \underline{89,8}$  (l'indice d'iode est présenté sans dimension). Pour déterminer la **valeur expérimentale**, écrivons les équations des réactions ayant lieu dans l'erenmeyer avant que ne soit réalisé le titrage :



L'équation de la réaction support du titrage du diiode formé par les ions thiosulfate s'écrit :



À l'équivalence du titrage, on a :

$$n_{\text{I}_3^-}{}_{\text{formé}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{}_{\text{versé}}$$

Or

$$n_{\text{I}_3^-}{}_{\text{formé}} = n_{\text{Br}_2}{}_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad n_{\text{Br}_2}{}_{\text{restant}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{}_{\text{versé}}$$

et on a

$$n_{\text{Br}_2}{}_{\text{introduit}} = n_{\text{Br}_2}{}_{\text{consommé}} + n_{\text{Br}_2}{}_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad n_{\text{Br}_2}{}_{\text{consommé}} = n_{\text{Br}_2}{}_{\text{introduit}} - n_{\text{Br}_2}{}_{\text{restant}}$$

on obtient finalement

$$n_{\text{Br}_2}{}_{\text{consommé}} = n_{\text{HPyrBr}_3} - \frac{CV_E}{2}$$

où  $C$  est la concentration de la solution de thiosulfate de sodium donnée par :

$$C = \frac{1,58}{158 \times 0,100} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et  $V_E$  le volume à l'équivalence. Le calcul donne :

$$n_{\text{Br}_2}{}_{\text{consommé}} = 0,928 \times \frac{0,55}{319,8} - \frac{0,100 \times 15,9 \cdot 10^{-3}}{2} = 8,01 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

L'indice d'iode est donc donné par :

$$\frac{100 \times n_{\text{Br}_2}{}_{\text{consommé}}}{0,23} \times M_{\text{I}_2} = \underline{88,4}$$

Les masses de tribromure de pyridinium et de l'échantillon de lipide étant données au centième de gramme, on peut, pour une première approche, considérer que les incertitudes liées aux autres sources que ces pesées sont ici négligeables, l'incertitude sur la valeur de l'indice d'iode est donc donnée par :

$$88,3 \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{\text{HPyrBr}_3}}{m_{\text{HPyrBr}_3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{huile}}}{m_{\text{huile}}}\right)^2} = 88,3 \sqrt{\left(\frac{0,005}{\sqrt{3} \times 0,55}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{\sqrt{3} \times 0,23}\right)^2} = 1,20$$

Pour un intervalle de confiance de 95 %, l'incertitude élargie est donnée par  $2 \times 1,20 = 2,4$ , l'indice d'iode vaut donc bien, en ne gardant qu'un chiffre significatif pour l'incertitude élargie (qui doit être majorée),  $\underline{88 \pm 3}$ .

**QP18.** Éléments de correction en trois items

**ITEM 1 :** Problématique

Il s'agit d'une détermination d'une valeur expérimentale par un titrage indirect de réactif restant suite à une transformation inconnue des élèves. La valeur est accompagnée d'une incertitude, qui sera aussi à évaluer. Les élèves doivent mobiliser les capacités suivantes :

- traduire le protocole en équations de réaction ;
- distinguer ce qui relève de la transformation principale de ce qui relève du titrage ;
- identifier la grandeur à évaluer ;
- exploiter les résultats d'un titrage ;
- identifier et quantifier les incertitudes prédominantes.

## ITEM 2 : points de vigilance

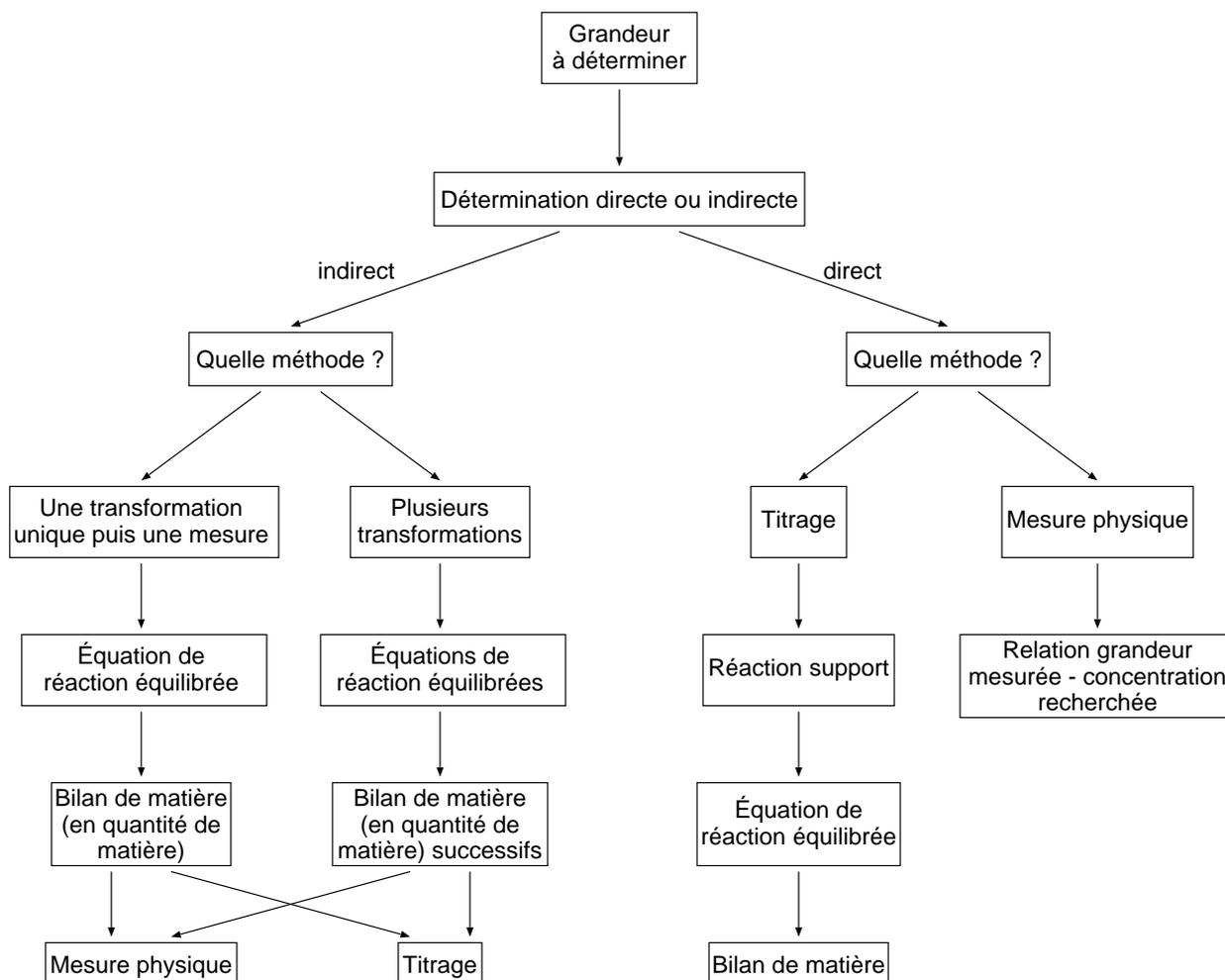
- savoir comment repérer l'équivalence ;
- écrire des équations de réaction équilibrées (des recherches sur les réactivités peuvent être nécessaires – quantitatives ou qualitatives) ;
- réaliser des bilans de matière en quantité de matière et non en concentration ;
- nommer les grandeurs manipulées avec précision ( $n_i$  formé/restant/consommé) ;
- évaluer une incertitude quantitativement ;

## ITEM 3 : questionnement transposable

On peut proposer à l'élève :

- recherche sur la réactivité du tribromure de pyridinium ;
- écriture de l'équation de réaction de cette transformation principale ;
- utilisation du logigramme ci-dessous, transposable à d'autres analyses de protocole ;
- écriture des équations des réactions suivantes ;
- réalisation de bilans de matière pour les transformations quantitatives (transformation principale puis consommation du tribromure restant par l'iodure) puis pour le titrage du diiode formé par le thiosulfate et écriture des relations littérales entre quantités de matière impliquées ;
- application numérique et analyse critique ;
- évaluation de l'incertitude : identification des sources, comparaison des contributions, calcul par formule de propagation fournie.

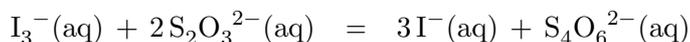
Logigramme possible :



On peut imaginer une stratégie qui impliquerait les élèves dans le choix du niveau d'autonomie de l'aide (ou joker) demandée. Cette stratégie est tout à fait transposable à une autre situation : elle met en jeu la métacognition et engage les élèves à convenir si le groupe doit mobiliser une aide ou pas.

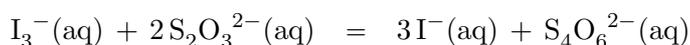
**Retrouver les valeurs :**

- Joker 1. Écrire l'équation support du dosage permettant de déterminer la quantité de diiode produite. Niveau d'autonomie : B
- Joker 2. Retrouver que l'équation support du dosage permettant de déterminer la quantité de diiode produite est :



Niveau d'autonomie : C

- Alors que l'équation support du dosage permettant de déterminer la quantité de diiode produite est :



la quantité de diiode ainsi dosé est de 0,795 mmol. Niveau d'autonomie : D

**Retrouver les valeurs :**

- Joker 1. La propagation des incertitudes est à étudier. Niveau d'autonomie : A
- Joker 2. Si une balance d'analyse de laboratoire permet de peser à  $\pm 0,1$  mg près, retrouver que les pesées ne contribue pas de façon significative à la propagation des incertitudes. Niveau d'autonomie : B
- Joker 3. A partir des informations fournies, une équipe de professeurs a déterminé et consigné dans le cahier du laboratoire deux valeurs de l'indice d'iode de l'acide oléique : "Le dosage permet de déterminer un indice d'iode de  $88 \pm 3$  alors que la valeur attendue est de 90." Niveau d'autonomie : D

**Q19.** La réaction d'addition du dibrome sur la double liaison carbone-carbone étant thermodynamiquement favorisée, elle consomme le dibrome, produit de la réaction



déplaçant ainsi cet équilibre dans le sens direct.

**Q20.** Les ions iode introduits ont pour rôle de consommer la totalité du dibrome restant, le titrage du diiode formé au cours de la réaction permettant d'accéder à cette quantité de matière. La quantité de matière d'ions iode introduite doit donc être au moins trois fois (en prenant en compte la formation des ions triiode) supérieure à celle du dibrome restant. La quantité de matière de tribromure de pyridinium introduit vaut :

$$n_{\text{HPyrBr}_3} = 0,928 \times \frac{0,55}{319,8} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

il pourra donc rester, au maximum,  $1,6 \times 10^{-3}$  mol de dibrome à consommer et la quantité de matière d'ions iode à introduire serait donc de  $4,8 \times 10^{-3}$  mol. Ici, on a introduit  $9,0 \times 10^{-3}$  mol d'ions iode qui sont donc bien en excès.

## 2.2 Hydrogénation catalytique des huiles végétales

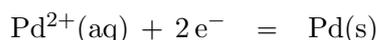
**Q21.** Lorsque l'on compare les informations nutritionnelles de l'huile de tournesol (liquide à température ambiante) et de la margarine (solide à température ambiante) fournies, on remarque que ce changement

de propriété est à attribuer, en particulier, à l'augmentation de la proportion d'acides gras saturés. Par comparaison le beurre, moins tendre à température ambiante, est lui encore plus riche en acides gras saturés. Le but recherché par les industriels est donc d'obtenir, à partir d'huiles végétales facilement accessibles et peu coûteuses, des matières grasses solides à température ambiante.

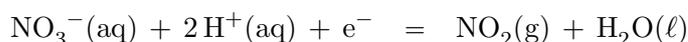
**Q22.** Un métal noble est un métal qui est résistant à l'oxydation et à la corrosion.

**Q23.** D'après les potentiels standard d'oxydoréduction des couples mis en jeu, l'oxydation du palladium par les ions nitrate pour donner des ions palladium (II) n'est pas thermodynamiquement favorisée puisque l'on a  $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) > E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2)$ . Elle forme toutefois une très faible quantité d'ions  $\text{Pd}^{2+}$  qui seront consommés par complexation avec les ions chlorure au cours d'une réaction thermodynamiquement très favorisée, déplaçant ainsi dans le sens direct l'équilibre d'oxydation du palladium.

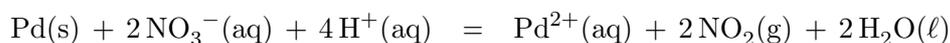
Les demi-équations d'oxydoréduction associées aux couples oxydant/réducteur sont :



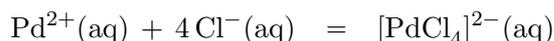
et



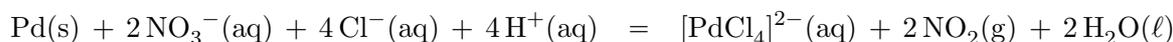
La réaction d'oxydation du palladium par les ions nitrate a donc pour équation :



La réaction de complexation du palladium (II) par les ions chlorure a pour équation :



L'équation de la réaction expliquant la dissolution aisée du palladium métallique dans l'eau régale s'écrit :



Déterminons la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction précédente :

$$-RT \ln K^\circ = 2FE^\circ(\text{Pd}^{2+}(\text{aq})/\text{Pd}(\text{s})) - 2FE^\circ(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})) - RT \ln \beta_4$$

d'où

$$\ln K^\circ = \frac{2F}{RT} [E^\circ(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})) - E^\circ(\text{Pd}^{2+}(\text{aq})/\text{Pd}(\text{s}))] + \ln \beta_4$$

Numériquement, on obtient :

$$\ln K^\circ = 20,8 \quad \text{soit} \quad K^\circ = 8,6 \times 10^8$$

La réaction précédente peut donc bien être considérée comme étant quasi quantitative.

**Q24.** Catalyseur et réactifs ne se trouvant pas dans la même phase, la transformation décrite appartient à la catalyse de type hétérogène.

**Q25.** Un autre catalyseur couramment utilisé au laboratoire pour réaliser une hydrogénation est le nickel de Raney. Il s'agit d'un alliage de nickel et d'aluminium finement divisé puis activé par une lixiviation basique (traitement par une solution d'hydroxyde de sodium très concentrée). La lixiviation a pour effet de consommer une grande partie de l'aluminium, transformé en ions complexes tétrahydroxoaluminate (III)  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq), il reste alors un solide très poreux constitué en majorité de nickel.

**Q26.** Lors de la préparation du catalyseur, on cherche à augmenter sa surface spécifique (rapport de la superficie réelle du solide et de sa masse).

**Q27.** L'échantillon de 0,106 g d'huile de maïs apporterait :

- $4 \times 0,106/14 = 3,03 \times 10^{-2}$  g d'acide oléique ;
- $8 \times 0,106/14 = 6,06 \times 10^{-2}$  g d'acide linoléique.

Cela correspondrait à une quantité de matière de :

- $3,03 \times 10^{-2}/282,47 = 1,07 \times 10^{-4}$  mol d'acide oléique ;
- $6,06 \times 10^{-2}/280,46 = 2,16 \times 10^{-4}$  mol d'acide linoléique.

La quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour réaliser l'hydrogénation totale de l'échantillon est donc donnée par :

$$n_{\text{H}_2, \text{max}} = 1,07 \times 10^{-4} + 2 \times 2,16 \times 10^{-4} = 5,39 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

**Q28.** Déterminons la quantité de matière consommée lors de l'expérience réalisée, pour cela, utilisons la loi du gaz parfait :

$$PV_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}RT \quad \text{d'où} \quad n_{\text{H}_2} = \frac{PV_{\text{H}_2}}{RT}$$

On obtient :

$$n_{\text{H}_2, \text{exp}} = \frac{1,0 \times 10^5 \times 14,8 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} = 5,97 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Le rendement de la réaction d'hydrogénation est donc donné par :

$$\rho = \frac{n_{\text{H}_2, \text{exp}}}{n_{\text{H}_2, \text{max}}} = \frac{5,97 \times 10^{-4}}{5,39 \times 10^{-4}} = 111 \%$$

Le rendement est donc supérieur à 100 % ce qui n'est pas possible ; pour expliquer ce résultat surprenant, on peut par exemple envisager un problème d'étanchéité du montage (fuite de dihydrogène), une adsorption ou une absorption du dihydrogène par le palladium (voir question suivante), etc.

**Q29.** Déterminons l'habitabilité des sites octaédriques et tétraédriques de la structure cubique à faces centrées formée par le palladium. Pour cela, on commence d'abord par déterminer le paramètre  $a$  de la maille conventionnelle. La masse volumique du solide est donnée par :

$$\rho = \frac{Zm_{\text{Pd}}}{a^3} = \frac{ZM_{\text{Pd}}}{N_A a^3}$$

avec  $Z$  la population de la maille. Le paramètre  $a$  de la maille est donc donné par :

$$a = \sqrt[3]{\frac{ZM_{\text{Pd}}}{N_A \rho}}$$

Pour une maille cubique à faces centrées on a :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

et on obtient finalement

$$a = 389 \text{ pm}$$

De plus, en supposant une structure compacte pour le réseau hôte constitué par les atomes de palladium, on a contact entre ces atomes suivant les diagonales des faces du cube donc :

$$4R_{\text{Pd}} = a\sqrt{2} \quad \text{d'où} \quad R_{\text{Pd}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Les sites octaédriques sont situés au milieu des arêtes du cube et au centre du cube, on a donc :

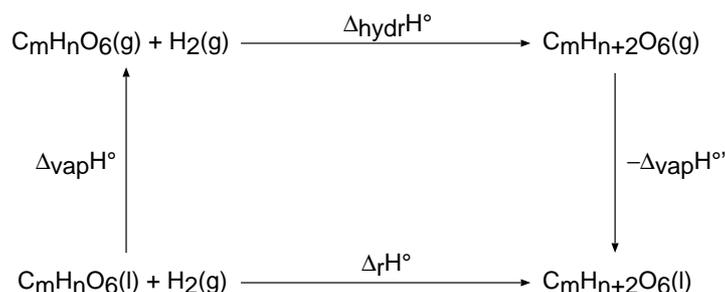
$$2R_{\text{Pd}} + 2r_{\text{O}} = a \quad \text{d'où} \quad r_{\text{O}} = \frac{a}{2} - R_{\text{Pd}} = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{(2 - \sqrt{2})a}{4}$$

Le calcul donne  $r_{\text{O}} = 57$  pm. Les sites tétraédriques sont quant à eux situés au centre de chaque petit cube d'arête  $a/2$ , on a donc :

$$R_{\text{Pd}} + r_{\text{T}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad \text{d'où} \quad r_{\text{T}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{\text{Pd}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})a}{4}$$

On obtient numériquement  $r_{\text{T}} = 31$  pm. Le rayon de l'atome d'hydrogène étant de 37 pm, on peut supposer que les atomes d'hydrogène occupent tous les sites octaédriques du réseau cubiques à faces centrées constitué par le palladium. On a utilisé 15 mg de palladium sur charbon à 10 % de palladium ce qui représente  $n_{\text{Pd}} = 1,5 \times 10^{-3} / 106,42 = 1,4 \times 10^{-5}$  mol ; pour occuper tous les sites octaédriques, il faut donc  $n_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{Pd}}}{2} = 7,0 \times 10^{-6}$  mol. Cette hypothèse, ne permet pas d'expliquer, à elle seule, le résultat précédent puisque  $n_{\text{H}_2, \text{exp}} - n_{\text{H}_2, \text{max}} = 5,8 \times 10^{-5}$  mol  $>$   $7,0 \times 10^{-6}$  mol. On peut donc supposer que le dihydrogène restant est adsorbé à la surface du métal ou que certains sites tétraédriques sont occupés, si la structure obtenue n'est pas compacte. On peut aussi remarquer que la masse volumique du palladium utilisée pour mener ce raisonnement n'est peut-être pas la bonne à considérer pour ce catalyseur.

**Q30.** Cherchons à déterminer l'enthalpie standard de la réaction de dihydrogénation d'un triglycéride insaturé de formule brute  $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_6$ , pour cela, réalisons le cycle thermodynamique suivant :



On a donc :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ + \Delta_{\text{hydr}}H^\circ - \Delta_{\text{vap}}H^\circ$$

avec

$$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ = - [2\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-C}) - \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C=C}) - \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H-H})]$$

En considérant que  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ \approx \Delta_{\text{vap}}H^\circ$ , on obtient :

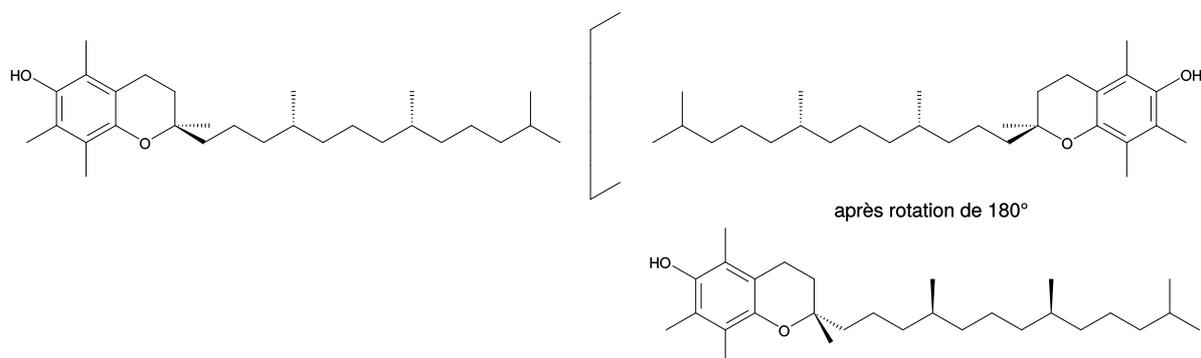
$$\Delta_r H^\circ = -124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction d'hydrogénation est donc exothermique, elle s'accompagnera donc d'une augmentation de température du milieu réactionnel. Dans l'expérience présentée, le tube conique est plongé dans un bain d'eau maintenu entre 40 et 60 °C, l'objectif est vraisemblablement de diminuer la viscosité du milieu pour en faciliter l'agitation mais aussi d'accélérer la réaction.

### 3 Les huiles végétales source de vitamine E

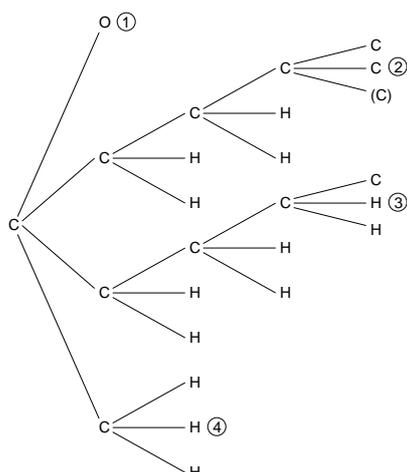
#### 3.1 Présentation

**Q31.** L' $\alpha$ -tocophérol est chiral car il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan, en effet :



**Q32.** L' $\alpha$ -tocophérol présentant trois atomes de carbone stéréogènes dont les configurations sont indépendantes et sans symétrie, il possède donc  $2^3 - 1 = 7$  stéréoisomères de configuration.

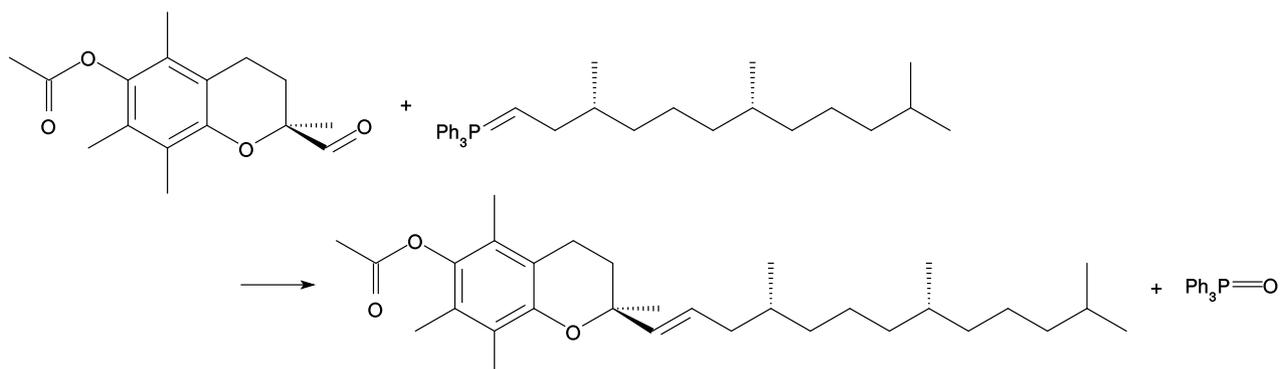
**Q33.** Déterminons le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone stéréogène inclus dans le cycle. Classons ses substituants par ordre de priorité selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog :



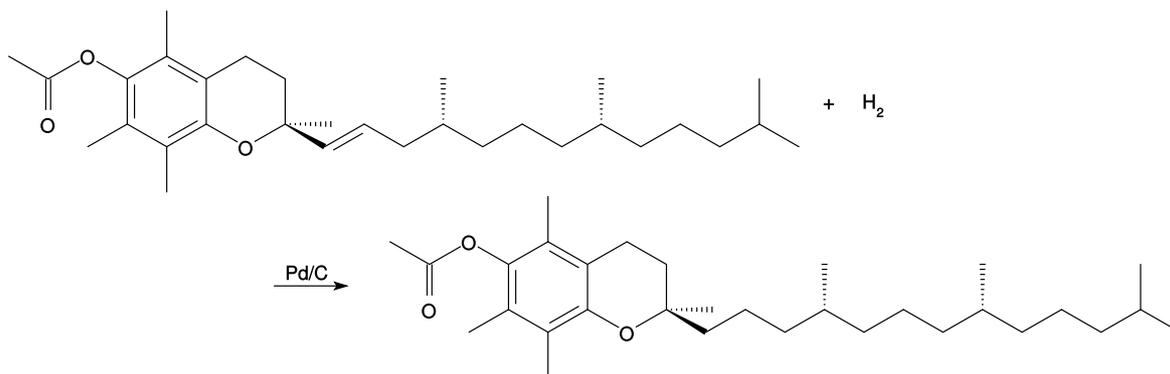
La rotation ①  $\longrightarrow$  ②  $\longrightarrow$  ③ s'effectue dans le sens horaire alors que le substituant de plus faible priorité se trouve en arrière du plan, le descripteur stéréochimique de cet atome de carbone stéréogène est donc (*R*).

#### 3.2 Synthèse de la vitamine E

**Q34.** On réalise d'abord une réaction de Wittig :



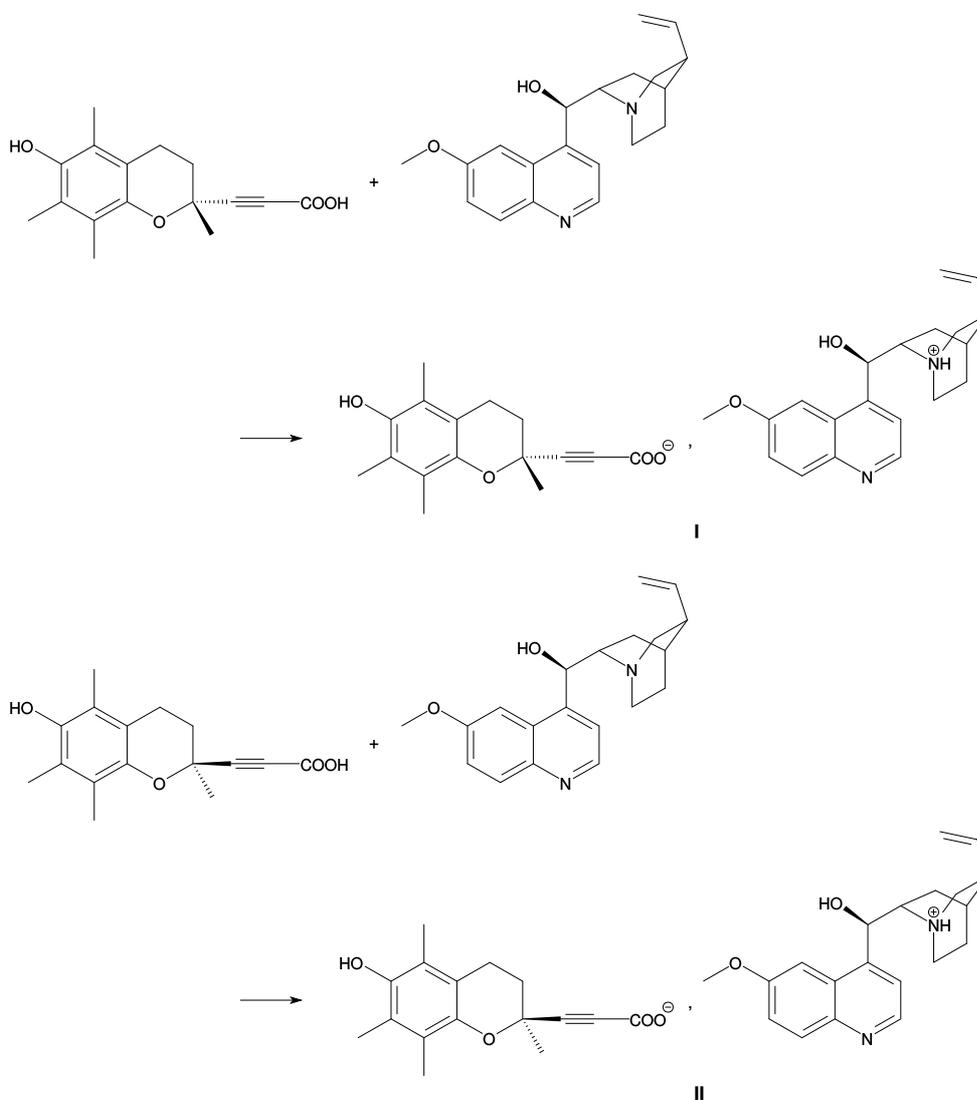
puis l'hydrogénation catalytique de la double liaison carbone-carbone obtenue :



**Q35.** Un mélange racémique est un mélange, en proportions égales, de deux énantiomères.

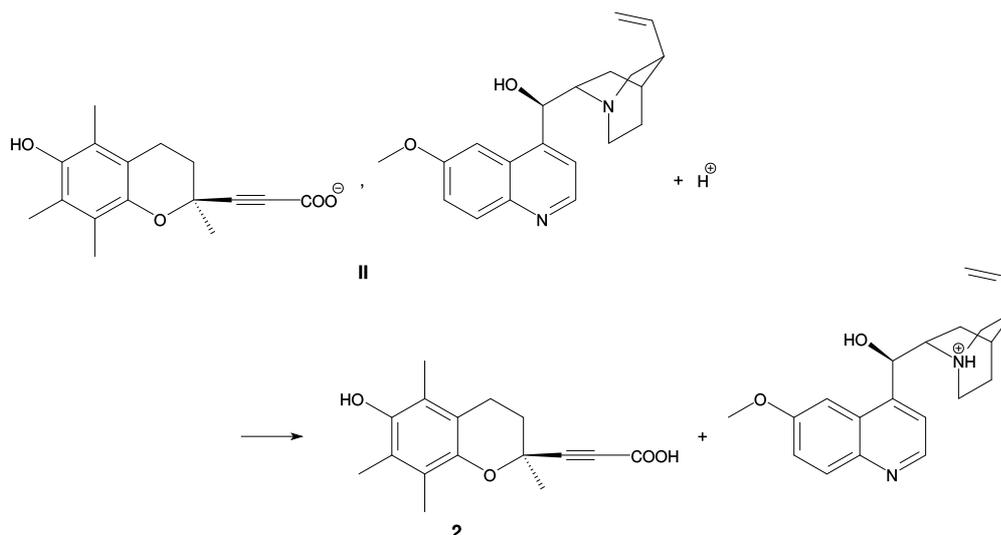
**Q36.** Les étapes à mettre en œuvre pour réaliser le dédoublement racémique de l'acide carboxylique **1** sont :

- réaction de l'acide carboxylique **1** (sous forme de mélange racémique) avec la quinine :



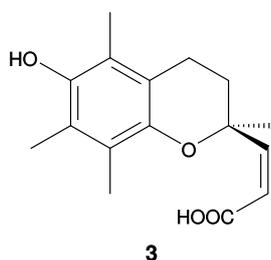
- séparation des sels diastéréoisomères **I** et **II** obtenus ;

- obtention de **2** par traitement en milieu acide du sel II :



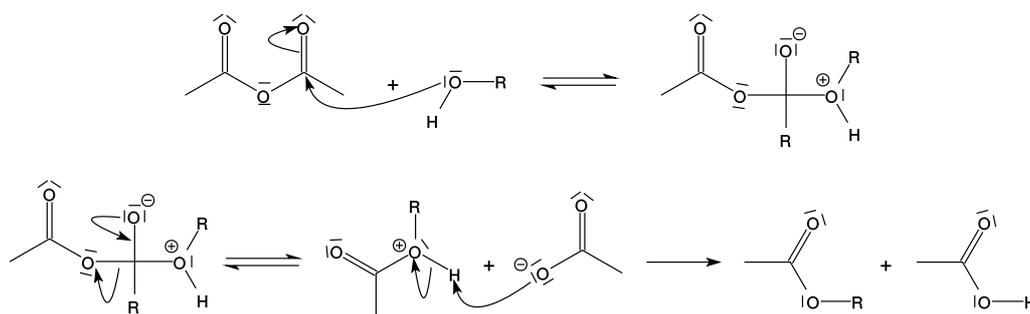
**Q37.** Des énantiomères ont des propriétés physiques (sauf vis-à-vis d'une onde lumineuse polarisée rectilignement) et chimiques (sauf vis-à-vis d'espèces chimiques elles-mêmes chirales) identiques et ne peuvent pas être séparés par des méthodes classiques. Des diastéréoisomères ont, au contraire, des propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullitions, solubilité, par exemple) différentes, il est donc aisé de les séparer.

**Q38.** **3** est obtenu par dihydrogénation catalytique en présence de palladium de Lindlar (catalyseur empoisonné), on obtient :

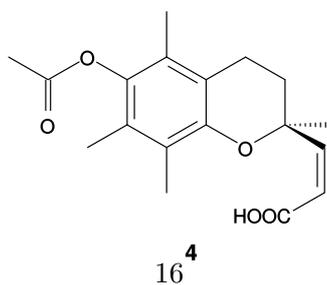


L'alcène obtenu est de stéréochimie (*Z*) puisque la réaction est stéréospécifique *syn*.

**Q39.** En notant R'-OH l'intermédiaire **3**, le mécanisme de la formation de **4** s'écrit :



La structure de **4** est donc :



**Q40.** La transformation  $4 \rightarrow \mathbf{A}$  est un clivage oxydant de la double liaison carbone-carbone de  $4$ , pour la mener à bien on peut réaliser une réaction de Lemieux-Johnson :  $4$  est mis à réagir en présence d'une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium avec 2 équivalents de periodate de sodium dont le rôle est double :

- réaliser le clivage oxydant du diol formé par action du tétraoxyde d'osmium sur l'alcène ;
- régénérer le tétraoxyde d'osmium.

Cette étape peut également être réalisée grâce à une ozonolyse en milieu réducteur (ozonation suivie d'une hydrolyse en présence de zinc, par exemple).

**Q41.** Commentons, en termes de chimie verte, la voie de synthèse de l'intermédiaire  $\mathbf{A}$  :

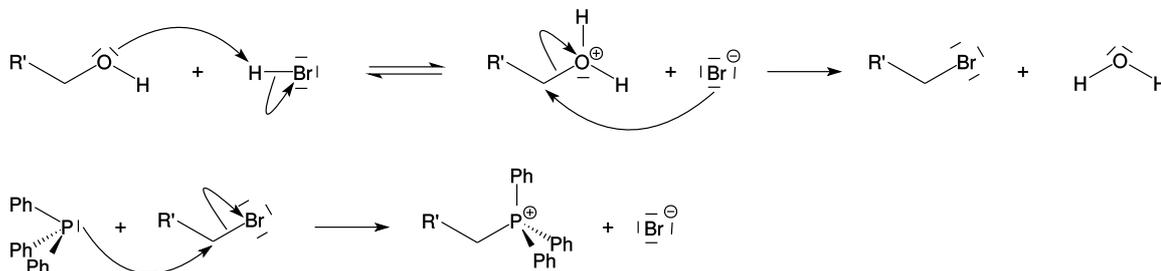
- principe 2 : ce principe n'est ici pas respecté puisque
  - $\mathbf{A}$  est obtenu après un dédoublement racémique de l'acide carboxylique  $\mathbf{1}$  ;
  - la transformation  $4 \rightarrow \mathbf{A}$  implique une coupure oxydante qui gaspille deux atomes ;
- principe 9 : on utilise pour l'obtention de  $\mathbf{A}$  à partir de  $4$  du tétraoxyde d'osmium en quantité catalytique, ce principe est donc satisfait.

**QP42.** De manière à faire réinvestir les notions de première année à ses étudiants, l'enseignant peut, dans le cadre d'une séance sur la réaction de Wittig, leur proposer les questions suivantes :

1. Détailler, en justifiant les choix réalisés, le mécanisme des étapes  $5 \rightarrow 6$  et  $6 \rightarrow 7$ .
2. Commenter cet enchaînement réactionnel en vous appuyant sur la notion d'activation des groupes fonctionnels.

Les réponses attendues sont les suivantes :

1. Le mécanisme des étapes  $5 \rightarrow 6$  et  $6 \rightarrow 7$  est le suivant :



Dans les deux cas, le mécanisme limite majoritaire sera une substitution nucléophile bimoléculaire  $S_N2$  car tant l'ion alkyloxonium  $R'-CH_2-OH_2^+$  que le dérivé bromé  $R'-CH_2-Br$  sont des substrats primaires et qu'aucune stabilisation par conjugaison du carbocation  $R'-CH_2^+$  ne peut être envisagée.

2. Cet enchaînement réactionnel peut appeler les commentaires suivants :

- malgré le caractère polarisé de la liaison C-O, l'alcool  $5$  ne peut pas subir directement de réaction de substitution nucléophile car le groupe hydroxyle est un mauvais groupe partant ; sa protonation préalable permet d'obtenir un bon groupe partant, la molécule d'eau, on réalise donc ici une activation *in situ* du caractère électrophile de l'alcool  $5$ .
- en considérant la transformation  $5 \rightarrow 7$  plus globalement, le passage de  $5$  à  $6$  peut être vu comme une activation *ex situ* de l'alcool  $5$ , puisqu'il s'agit de transformer préalablement l'alcool  $5$ , qui serait peu réactif vis-à-vis de la triphénylphosphine, en un dérivé bromé plus réactif.

### 3.3 Activité anti-oxydante des vitamines E et C

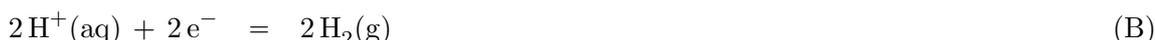
**Q43.** D'après la description du fonctionnement de l'électrode de Clark, le courant circule de l'électrode de platine vers l'électrode d'argent, les électrons circulent donc de l'électrode d'argent qui est donc siège d'une oxydation et joue le rôle d'anode à l'électrode de platine qui est donc siège d'une réduction et joue le rôle de cathode.

**Q44.** À la cathode de platine les réactions susceptibles de se produire sont :

- réduction du dioxygène selon :



- réduction de l'eau selon :



À l'anode d'argent les réactions susceptibles de se produire sont :

- oxydation de l'argent constituant l'électrode selon :



- oxydation des anions chlorure selon :



- oxydation de l'eau selon :



**Q45.** Calculons le potentiel d'oxydoréduction associé à chaque couple mis en jeu

$$E_A = E_E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{p(\text{O}_2)}{P^\circ} - 0,06\text{pH}$$

en prenant  $p(\text{O}_2) = 0,2$  bar et  $\text{pH} = 7,0$ , on obtient  $E_A = 0,80$  V.

$$E_B = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06\text{pH}$$

où on a pris  $p(\text{H}_2) = 1$  bar, ce qui donne  $E_B = -0,42$  V.

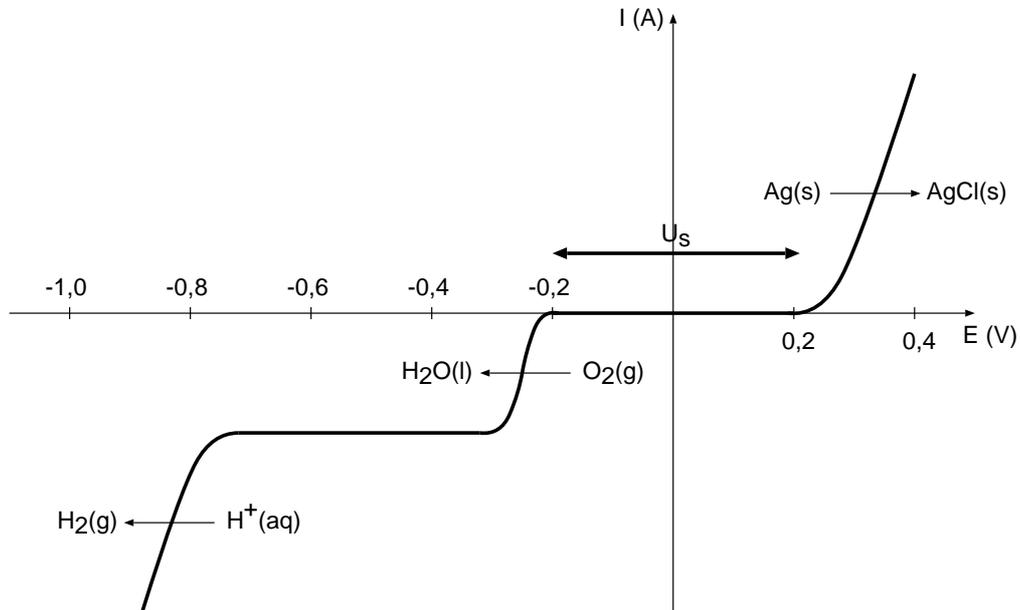
$$E_C = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

avec  $[\text{Cl}^-] = \frac{175}{74,6} = 2,35$  mol·L<sup>-1</sup>, le calcul donne  $E_C = 0,20$  V.

$$E_D = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{p(\text{Cl}_2)}{P^\circ [\text{Cl}^-]^2}$$

en prenant  $p(\text{Cl}_2) = 1$  bar et avec  $[\text{Cl}^-] = 2,35$  mol·L<sup>-1</sup>, on a  $E_D = 1,34$  V.

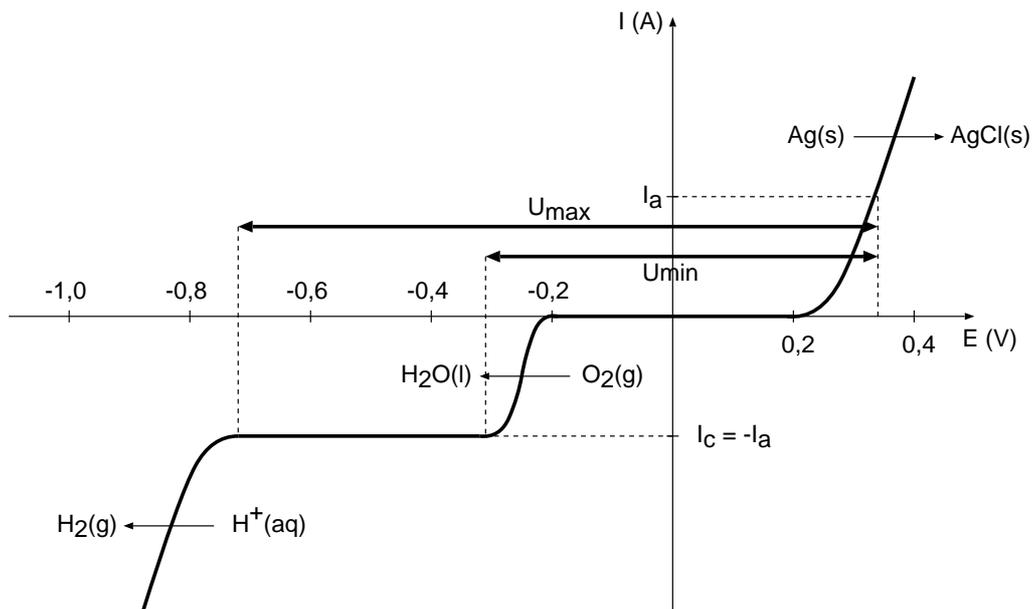
L'oxydation des ions chlorure et de l'eau aura lieu à des potentiels supérieurs à l'oxydation de l'argent constituant l'électrode (pas de limitation du courant par diffusion) et ne sera pas observée. La réduction du dioxygène aura lieu, en tenant compte des surtensions, pour des potentiels inférieurs à  $0,80 - 1 = -0,2$  V et le courant mesuré sera limité par la diffusion du dioxygène alors que la réduction de l'eau aura lieu pour des potentiels inférieurs à  $-0,42 - 0,3 = -0,72$  V. Les courbes courant-potential permettant de décrire le fonctionnement de l'électrode de Clark ont donc pour allure :



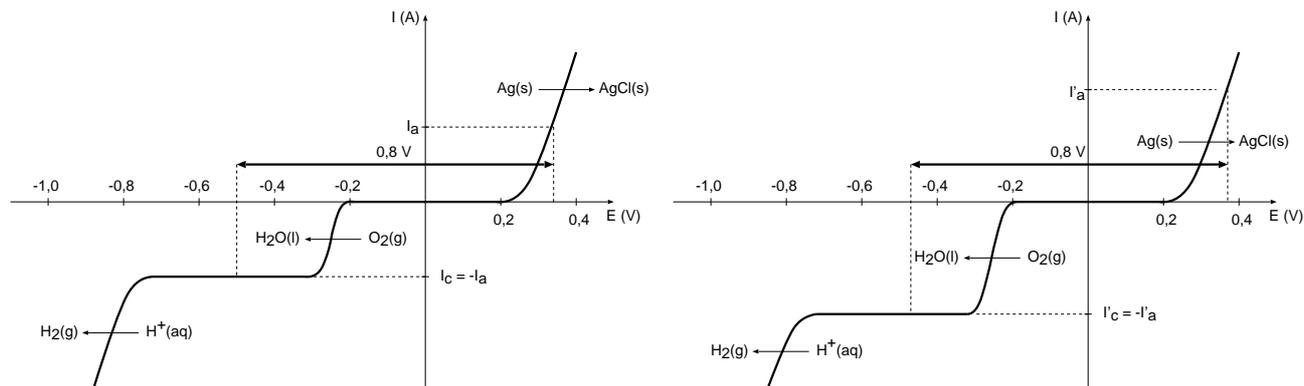
**Q46.** La valeur minimale de la tension, notée  $U_s$  sur le schéma précédent, à imposer pour qu'un courant non nul soit détecté est d'environ :

$$U_s = 0,21 - (0,80 - 1) = 0,41 \text{ V}$$

**Q47.** D'après les courbes courant-potential, pour une concentration donnée en dioxygène, le dispositif sera traversé par un courant sensiblement constant pour une tension comprise entre  $U_{\min} \approx 0,6$  V et  $U_{\max} \approx 1,0$  V (voir ci-dessous).



**Q48.** La valeur absolue du courant limite de diffusion étant proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique consommée, ici le dioxygène, les courbes courant-potential obtenues pour deux concentrations différentes en dioxygène (supérieure dans le cas de droite) ont pour allure :



L'intensité du courant traversant le dispositif est donc proportionnelle à la concentration en dioxygène.

**Q49.** En supposant que le dispositif soit traversé par un courant constant de  $I = 1 \mu\text{A}$ , la charge traversant le circuit durant la durée  $\Delta t$  est donnée par :

$$Q = I\Delta t$$

La quantité d'électrons, en mol,  $n_{e^-}$  est alors donnée par :

$$n_{e^-} = \frac{Q}{F} = \frac{I\Delta t}{F}$$

et, d'après l'équation de la réaction de réduction du dioxygène, on a :

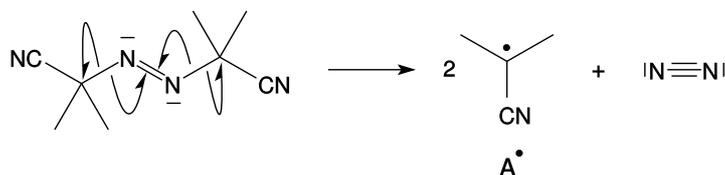
$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_{e^-}}{4} = \frac{I\Delta t}{4F}$$

Finalement la masse de dioxygène consommée est donnée par :

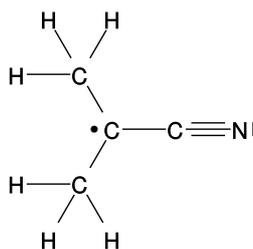
$$m_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} = \frac{I\Delta t M_{\text{O}_2}}{4F}$$

Le calcul donne  $m_{\text{O}_2} = 8,3 \times 10^{-11} \text{ g}$  ce qui est cohérent avec l'information donnée par le constructeur.

**Q50.** L'entité  $\text{A}^\bullet$  est formée au cours de la réaction :

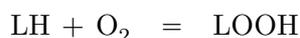


et a pour schéma de Lewis :



**Q51.** Le radical porteur de chaîne est l'espèce  $\text{LOO}^\bullet$  qui est consommée dans l'étape (4) puis régénérée dans l'étape (5). Les étapes (1), (2) et (3) sont donc les étapes d'amorçage, les étapes (4) et (5) sont les étapes de propagation, enfin, l'étape (6) est l'étape de terminaison.

**Q52.** Usuellement, dans ce type de mécanisme, lorsque le radical porteur de chaîne est formé, il peut donner lieu à un grand nombre de répétitions de la boucle de propagation avant d'être consommé par la réaction de terminaison, on pourra donc négliger la consommation du dioxygène et du linoléate de méthyle par les étapes d'amorçage devant la consommation du dioxygène et du linoléate de méthyle par les étapes de propagation. De plus, en faisant la somme des deux étapes de propagation, on obtient :



on a donc

$$v_{\text{disp,LH}} = v_{\text{disp,O}_2}$$

le suivi temporel de la concentration en dioxygène est donc bien une mesure indirecte de la consommation de linoléate de méthyle au cours du temps.

**Q53.** D'après le mécanisme proposé, on a :

$$v = v_{\text{disp,O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 + v_3 + v_5$$

La vitesse  $v$  étant imposée par la propagation, cela signifie que  $v_5$  est grande devant  $v_2$  et  $v_3$ , l'expression précédente se simplifie sous la forme :

$$v \approx v_5$$

Appliquons l'approximation de l'état quasi stationnaire aux radicaux  $\text{A}^\bullet$ ,  $\text{AOO}^\bullet$ ,  $\text{LOO}^\bullet$  et  $\text{L}^\bullet$ , intermédiaires réactionnels qui sont formés au cours d'actes élémentaires cinétiquement difficiles et consommés au cours d'actes élémentaires cinétiquement faciles :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} &= 2v_1 - v_2 = 0 \\ \frac{d[\text{AOO}^\bullet]}{dt} &= v_2 - v_3 = 0 \\ \frac{d[\text{LOO}^\bullet]}{dt} &= v_3 - v_4 + v_5 - 2v_6 = 0 \\ \frac{d[\text{L}^\bullet]}{dt} &= v_4 - v_5 = 0 \end{aligned}$$

En faisant la somme des expressions obtenues, on a :

$$2v_1 - 2v_6 = 0 \quad \text{soit} \quad k_1[\text{A-N=N-A}] = k_6[\text{LOO}^\bullet]^2$$

ce qui permet d'exprimer la concentration en radical  $[\text{LOO}^\bullet]$  :

$$[\text{LOO}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[\text{A-N=N-A}]}{k_6}}$$

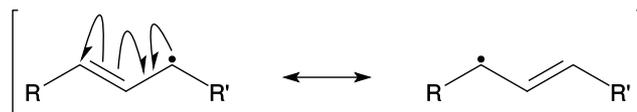
Finalement :

$$v = v_5 = v_4 = k_4[\text{LOO}^\bullet][\text{LH}] = k_4\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{LH}][\text{A-N=N-A}]^{1/2}$$

soit :

$$v = k[\text{LH}][\text{A-N=N-A}]^{1/2} \quad \text{avec} \quad k = k_4\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$$

**Q54.** Pour un lipide insaturé, l'espèce  $L^\bullet$  est stabilisée par conjugaison :



ce qui n'est pas le cas pour un lipide saturé. Le radical  $L^\bullet$  est donc plus facile à former dans le cas d'un lipide insaturé qui est donc plus facile à oxyder qu'un lipide saturé.

**Q55.** En présence de vitamine E, les courbes montrant l'évolution de la concentration en dioxygène au cours du temps présentent deux régimes :

- dans une première phase, la concentration en dioxygène diminue relativement lentement, la durée de cette première phase étant d'autant plus grande que la concentration en vitamine E est grande ;
- puis, dans une seconde phase, la concentration en dioxygène diminue rapidement, la courbe obtenue ayant la même pente qu'en absence de vitamine E.

La vitamine E introduite est susceptible de réagir avec le radical  $LOO^\bullet$  selon les réactions (7) et (8) ; en présence de cette espèce inhibitrice, le nombre de boucles de propagation pouvant être engendrées par un radical  $LOO^\bullet$  formé lors de l'étape (3) est donc bien plus faible qu'en son absence, la concentration du dioxygène diminue donc lentement. Une fois toute la vitamine E consommée, le radical  $LOO^\bullet$  ne peut plus être consommé que par l'étape de terminaison (6), la concentration en dioxygène diminue alors plus rapidement car la boucle de propagation principale (4-5) reprend.

**Q56.** La vitamine C est une petite molécule qui présente de nombreux groupes hydroxyle, elle sera donc bien soluble dans les solvants protiques polaires, comme l'eau ou les alcools à courte chaîne (la vitamine C fait d'ailleurs partie de la famille des vitamines hydrosolubles). Au contraire, la vitamine E possède une longue chaîne carbonée et sera donc bien soluble dans les solvants peu polaires (la vitamine E fait partie de la famille des vitamines liposolubles). Le mélange de solvants utilisé dans cette série d'expériences permet donc qu'y soient solubles à la fois la vitamine C et la vitamine E.

**Q57.** En présence de vitamine C seule, on note que la concentration en dioxygène diminue plus rapidement qu'en présence de vitamine E seule, on peut donc en conclure que la vitamine E semble plus efficace pour ralentir l'oxydation de linoléate de méthyle. De plus, on note qu'en présence d'un mélange des deux vitamines, la phase durant laquelle la concentration en dioxygène diminue lentement est allongée et que la pente est identique à celle obtenue en présence de vitamine E uniquement, et ce, durant toute la durée de la phase. Cette dernière observation sera expliquée à la question suivante.

**Q58.** Les deux dernières figures montrent que, tant qu'il y a encore de la vitamine C dans le mélange réactionnel, la concentration en vitamine E est sensiblement constante. Pourtant, on a vu à la question précédente que la vitamine la plus efficace pour inhiber l'oxydation du linoléate de méthyle est la vitamine E. En présence d'un mélange de vitamines E et C, c'est donc bien la vitamine E qui intervient en tant qu'inhibiteur dans les étapes (7) et (8), la vitamine C ayant pour rôle de régénérer la vitamine E.

**Q59.** L'étude a été réalisée avec un mélange de solvants permettant aux vitamines E et C d'être bien solubles. Dans les milieux biologiques, on peut penser que vitamine C (hydrosoluble) et vitamine E (liposoluble) se trouvent dans des phases différentes, ce qui peut limiter la transférabilité des conclusions de l'étude aux systèmes biologiques.