



Epreuve pratique de sélection de CHIMIE

***EUROPEAN OLYMPIAD OF EXPERIMENTAL
SCIENCE***

Feuille d'activité

Faculté des Sciences et Technologies,

Vandoeuvre-Lès-Nancy,

03 février 2022

Instructions générales



Tous les papiers, y compris les feuilles de brouillon, doivent être rendus à la fin de l'épreuve pratique.

Tous les résultats doivent être transcrits sur la **feuille de réponses**.

Vous êtes responsables de la gestion du temps, de l'organisation de votre travail et de l'utilisation des différents documents donnés en annexe.

Seule la feuille de réponses sera notée.

L'évaluation portera sur la qualité de votre manipulation, de l'exploitation des résultats expérimentaux, de votre esprit critique et de votre réflexion.

Votre raisonnement doit être soumis à votre examinateur lors de chaque appel.

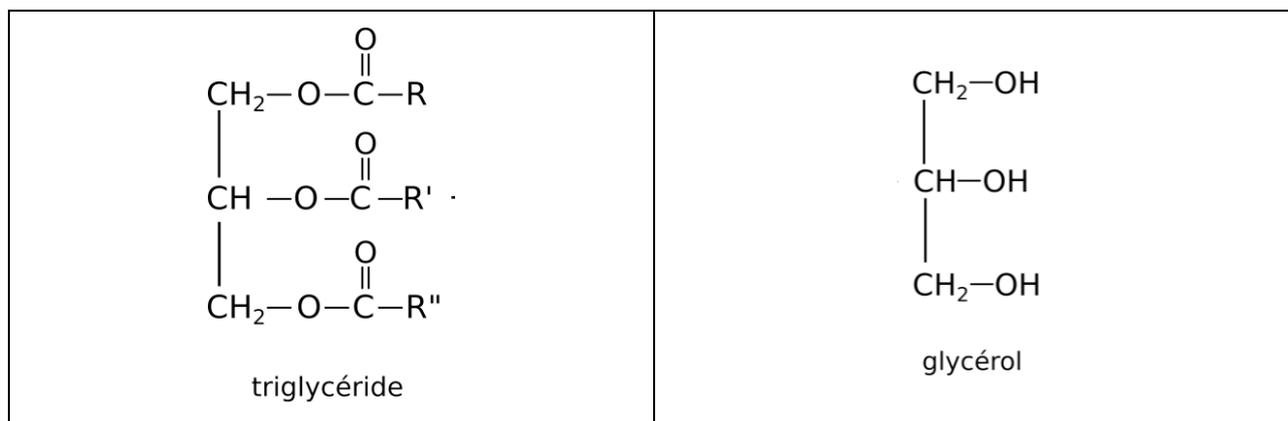
Vous avez **3 heures** pour terminer l'épreuve

A la fin de l'épreuve laissez TOUT en place sur votre paillasse.

Vous ne pouvez rien emporter hors de la salle de travaux pratiques !

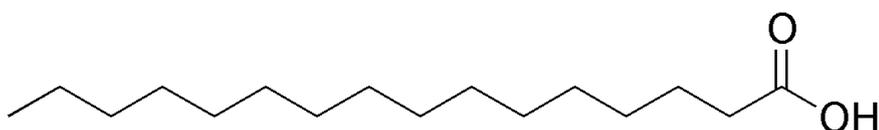
Le beurre est un produit 100 % naturel, issu de la crème, la fraction grasse du lait. La législation n'autorise aucun additif, sauf l'ajout de bêta-carotène pour colorer le beurre en jaune. Le beurre doit contenir (poucentages massiques) 82 % de matières grasses, le reste étant composé d'eau (16 % maximum), de caséine (protéines du lait), de lactose et de sels minéraux.

Ces matières grasses sont des **triglycérides** c'est à dire des **triesters** formés entre le glycérol et des acides gras qui sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée (notée R, R' ou R'').

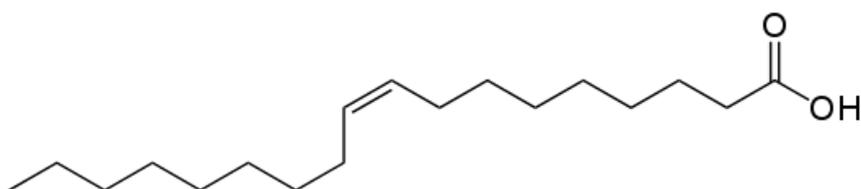


Ces acides gras peuvent être des:

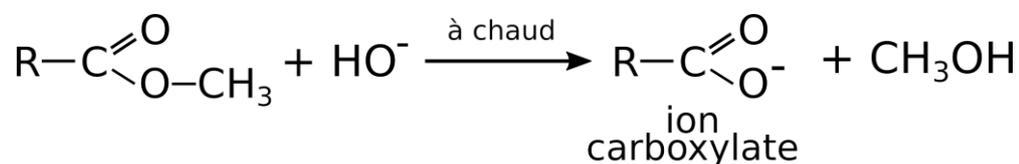
- Acides gras saturés (pour 60 à 65 % de matières grasses du beurre) comme l'acide palmitique



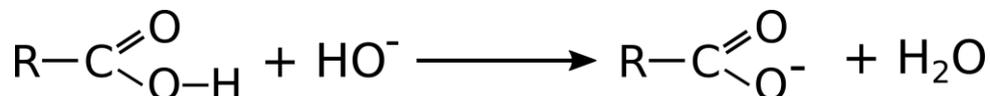
- Acides gras insaturés (pour 35 à 40 % des matières grasses du beurre) comme l'acide oléique



En milieu basique et à chaud, un ester subit une **réaction de saponification (I)** pour donner un alcool et un ion carboxylate comme par exemple dans le cas de cet ester :



Par ailleurs, les triglycérides d'un beurre peuvent subir une hydrolyse au cours du temps (rancissement) pour donner des acides gras et du glycérol. En présence d'ions hydroxyde, dès la température ambiante, ces acides gras subissent une **réaction de type acide-base (II)** :



Vos tâches consisteront à :

- déterminer l'indice de saponification I_S d'un beurre
- mettre en évidence par CCM les deux principaux glucides contenus dans un lait demi-écrémé et différencier ce lait d'un lait sans lactose

Produits et matériel à disposition

Matériel (verrerie rincée à l'eau distillée puis séchée)

- lunettes de sécurité et gants ;
- un chronomètre ;
- un marqueur, des feuilles de brouillon, une feuille de papier millimétré et un chronomètre ;
- propipette ou poire ;
- 1 pipette de 5 mL en plastique ;
- 1 pipette jaugée de 25,00 mL ;
- 1 grand bécher de 400 mL ou plus, étiqueté bécher poubelle ;
- 2 béchers de 50 mL ;
- 1 bécher haut de 150 mL ;
- 1 erlemeyer à col rôdé de 100 mL
- une burette graduée de 25,0 mL qui contient de l'eau distillée ;
- 1 spatule ;
- 1 éprouvette graduée de 50 mL ;
- papier essuie-tout ;
- un agitateur magnétique et son barreau aimanté ;
- un agitateur magnétique chauffant et son barreau aimanté ;
- un réfrigérant droit avec tuyaux d'alimentation ou un réfrigérant à boules avec tuyaux d'alimentation (le réfrigérant est fourni avec le rodage graissé) ;
- un élévateur-boy ;
- des barres de fixation ;
- des noix de fixation et des pinces à 2 ou 3 doigts ;
- une tige magnétique ;
- un pH-mètre + sonde (une électrode combinée verre - chlorure d'argent ou 2 électrodes verre et chlorure d'argent) ;
- une cuve de CCM ;
- 1 plaque de CCM + 4 capillaires ;
- 1 balance à 0,01 g près ;
- sèche-cheveux ;

- étuve réglée sur 105°C ;
- 1 boîte de pétri numérotée selon la paillasse ;
- pince ;
- bidon de récupération des solutions aqueuses et alcooliques ;
- bidon de récupération de l'éluant.

Produits

- de l'eau distillée ;
- environ 3 g de beurre ;
- environ 150 mL d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration C_A connue fournie par le laboratoire, voisine de 0,600 mol.L⁻¹ ;
- environ 150 mL d'une solution B de potasse alcoolique (hydroxyde de potassium dissous dans de l'éthanol) de concentration C_B égale à environ 0,5 mol.L⁻¹ ;
- indicateur coloré : phénolphtaléine en flacon compte-gouttes (phénolphtaléine dissoute en solution alcoolique à raison de 0,1 g de phénolphtaléine pour 100 mL d'éthanol) ;
- environ 10 mL de lait demi-écrémé déféqué ;
- environ 10 mL de lait demi-écrémé sans lactose déféqué ;
- environ 10 mL d'une solution à 6,00 g.L⁻¹ de lactose ;
- environ 10 mL d'une solution à 6,00 g.L⁻¹ de glucose ;
- éluant pour la CCM : mélange acide acétique/ butan-2-one/ méthanol dans les proportions volumiques 1/3/1 ;
- révélateur pour les glucides : réactif de Molisch en vaporisateur.

Description de la tâche n°1 : détermination de l'indice de saponification d'un beurre

L'indice de saponification I_s d'un beurre est la masse d'hydroxyde de potassium ou potasse KOH(s), exprimée en milligrammes, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres (selon la réaction (II)) et saponifier les triglycérides (selon la réaction (I)) contenus dans un gramme de beurre.

Pour déterminer cet indice de saponification, on portera à reflux pendant 40 min une quantité connue de beurre en présence d'une quantité connue et excédentaire d'une solution B de potasse alcoolique (il s'agit d'une solution obtenue en dissolvant la potasse KOH(s) dans un solvant qui est l'éthanol).

On titrera l'excès d'hydroxyde de potassium par une solution A d'acide chlorhydrique de concentration connue, l'équivalence étant repérée par le virage d'un indicateur acido-basique.

La concentration de la solution B de potasse alcoolique n'étant pas connue avec précision, il sera nécessaire de faire un "essai à blanc".

Il est particulièrement important de bien gérer vos activités et en particulier de mettre à profit le temps de chauffage à reflux pour réaliser d'autres activités et pour répondre aux questions de la feuille de réponses.

Activité 1 : préparation du dispositif expérimental

Voici le protocole à suivre après avoir répondu aux questions du a) pour effectuer la saponification :

- Peser dans un **erlenmeyer à col rôdé** avec précision (au centigramme) une masse m comprise entre **1,4 et 1,7 g** de beurre.
- Ajouter dans cet erlenmeyer $V_B = 25,0 \text{ mL}$ de la solution B de potasse alcoolique puis installer un dispositif permettant un **chauffage à reflux pendant 40 minutes**.

a) Répondre aux questions suivantes sur la feuille de réponses :

- *Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever le volume de 25,0 mL ?*
- *Quelles sont les précautions à prendre compte-tenu des informations de sécurité disponibles ?*
- *Quel est le matériel nécessaire pour réaliser ce chauffage à reflux ?*
- *Appeler le professeur pour faire valider vos réponses*

b) Réaliser la pesée comme indiqué dans le protocole.

- *Appeler le professeur lors de la mesure de la masse.*
- *Noter la masse pesée sur la feuille de résultats.*

c) Réaliser l'ajout de V_B dans l'erlenmeyer puis installer le dispositif de chauffage à reflux.

- *Mettre en œuvre le dispositif retenu (faire vérifier le montage avant de commencer le chauffage) puis régler la température à 250 °C et dès que l'ébullition est atteinte, baisser à 200 °C.*
- *Noter l'heure de début du reflux.*
- *Répondre aux questions de la partie théorique pour ne pas perdre de temps.*
- *Appel facultatif tout au long de la manipulation ou en cas de difficulté possible.*

Après **40 minutes de chauffage à reflux**, retirer le dispositif de chauffage tout en maintenant la circulation d'eau pendant 5 minutes, puis couper la circulation d'eau et retirer le dispositif de reflux.

Activité 2 : essai à blanc permettant de déterminer la concentration exacte de la solution B de potasse alcoolique

Dans cette partie, nous voulons titrer la solution B de potasse alcoolique, par une solution A d'acide chlorhydrique, par suivi pH-métrique. Le pH-mètre a préalablement été étalonné.

Placer dans un bécher de 150 mL, un volume $V_B = 25,0 \text{ mL}$ de la solution B de potasse alcoolique, un barreau aimanté et propre, et environ 25 mL d'eau distillée permettant d'immerger la partie active de la sonde et d'être en milieu aqueux. Placer la sonde pH-métrique propre et sèche dans le bécher. Réaliser le titrage à l'aide de la solution A d'acide chlorhydrique. Soit $V_{\theta,E}$ le volume versé à l'équivalence.

- *Appeler le professeur lorsque le montage du titrage pH-métrique est prêt.*
- *Réaliser le titrage en versant progressivement la solution A dans le bécher et en notant vos valeurs de pH dans un tableau (le volume équivalent attendu étant voisin de 20 mL, on ajoutera la solution d'acide chlorhydrique par fractions de 2 mL jusqu'à 16 mL (on suivra les conseils de l'annexe 5) .*
- *Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{A,\text{versé}})$ sur papier millimétré et déterminer les coordonnées du point équivalent E.*
- *Noter la valeur du volume équivalent $V_{0,E}$ sur la feuille de réponses.*
- *Appeler le professeur pour faire vérifier la valeur du volume équivalent $V_{0,E}$.*
- *Joindre la courbe pH-métrique tracée sur papier millimétré à votre feuille de réponses.*
- *Répondre aux questions correspondant à la tâche n°1 (Activité 1).*
- *Appel facultatif tout au long du titrage ou en cas de difficulté.*

Activité 3 : titrage du contenu de l'erenmeyer

Après **40 minutes de chauffage à reflux**, retirer le dispositif de chauffage tout en maintenant la circulation d'eau pendant 5 minutes, puis couper la circulation d'eau et retirer le dispositif de reflux.

Ajouter dans l'erenmeyer (la solution peut être tiède) environ 10 gouttes de la solution de phénolphaléine puis titrer à l'aide de la solution A d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur change au point d'équivalence. Soit $V_{L,E}$ le volume versé à l'équivalence.

- *Appeler le professeur lorsque le montage est prêt.*
- *Appel facultatif tout au long du titrage en cas de difficultés.*
- *Noter la valeur du volume équivalent $V_{L,E}$ sur la feuille de réponses.*
- *Appeler le professeur pour faire vérifier la valeur du volume équivalent $V_{L,E}$ lue sur la burette.*
- *Répondre aux questions de la partie théorique pour ne pas perdre de temps.*

Description de la tâche n° 2 : analyse par CCM des glucides du lait

Pour analyser par CCM les glucides du lait, il est nécessaire auparavant d'éliminer les matières en suspension (**défécation**). Vous disposez d'un lait demi-écrémé déféqué et d'un lait sans lactose déféqué. Par chromatographie sur couche mince (CCM), sur plaque de silice, en utilisant comme éluant un mélange (déjà préparé) acide acétique/ butan-2-one/ méthanol, on peut séparer les glucides du lait. La révélation des taches correspondant à la présence de glucide se fera à l'aide du réactif de Molisch qui donne une coloration violette en présence de glucide.

Activité 1 : préparation du matériel pour la CCM

On souhaite mettre en évidence par CCM les deux principaux glucides contenus dans un lait demi-écrémé et distinguer un lait demi-écrémé d'un lait sans lactose.

- *Indiquer dans la feuille de réponses la nature des dépôts à effectuer et les précautions à prendre pour cette manipulation.*
- *Faire valider vos réponses par le professeur.*

Activité 2 : analyse par CCM

Placer les dépôts nécessaires à l'aide de capillaires (1 dépôt par solution retenue) sur la plaque de silice préalablement préparée puis placer cette plaque dans la cuve de CCM préalablement mise en place et procéder à l'élution.

- *Appeler le professeur lors d'un dépôt puis lors de la mise en place de la plaque dans la cuve (le professeur pourra vous montrer l'utilisation d'un capillaire).*
- *Noter sur la feuille de réponses l'ordre dans lequel les dépôts ont été faits sur la plaque*

A la fin de l'élution, marquer au crayon le front de l'éluant, sécher la plaque au sèche-cheveux.

Sous la hotte, vaporiser sur la plaque du réactif de Molisch puis placer la plaque dans une boîte de pétri portant le numéro de la paillasse. Puis, placer l'ensemble à l'étuve (à 105°C) jusqu'à l'apparition de taches de coloration violette (15 minutes environ). Cercler au crayon les taches obtenues.

- *Répondre aux questions de la feuille de réponses*
- *Laisser la plaque de CCM sur votre poste de travail en fin d'épreuve.*
- *Répondre aux questions de la partie théorique pour ne pas perdre de temps.*

Ranger la pailasse :

- *Jeter les contenus des béchers, des erlenmeyers dans le bidon de récupération des solutions aqueuses et alcooliques en prenant soin d'enlever auparavant les barreaux magnétiques avec la tige aimantée.*
- *Jeter le contenu de la cuve de CCM dans le bidon de récupération de l'éluant de CCM.*
- *Rincer la verrerie à l'eau du robinet puis à l'eau distillée.*
- *Vider la burette (la solution d'acide chlorhydrique est versée dans le bidon de récupération des solutions aqueuses et alcooliques) et la rincer à l'eau distillée.*

ANNEXES

Annexe 1 : données de sécurité

Produit	Pictogrammes	Mentions de danger
Solution de potasse alcoolique à environ 0,5 mol.L ⁻¹		H225 Liquide et vapeurs très inflammables. H290 Peut être corrosif pour les métaux. H314 Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
Réactif de Molisch		H225 Liquide et vapeurs très inflammables. H314 Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
Acide acétique		H314 Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
Butan-2-one		H225 Liquide et vapeurs très inflammables. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges. EUH066 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.
Méthanol		H225 Liquide et vapeurs très inflammables. H301 + H311 + H331 Toxique par ingestion, par contact cutané ou par inhalation. H370 Risque avéré d'effets graves pour les organes (yeux).
Solution alcoolique de phénolphtaléine à 0,1 %		H225 Liquide et vapeurs très inflammables. H319 Provoque une sévère irritation des yeux

Annexe 2 : masses molaires atomiques en g.mol⁻¹

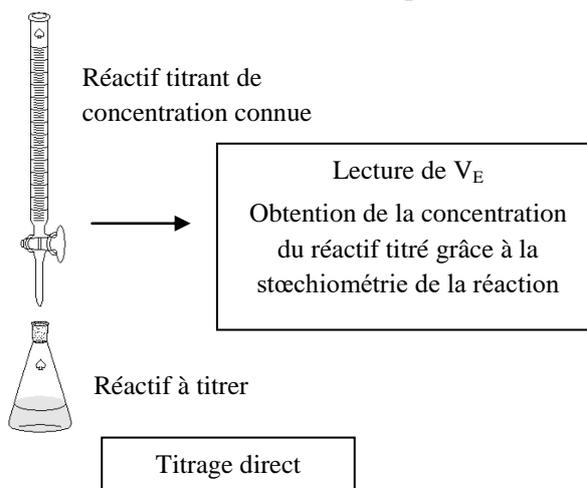
H : 1,0 C: 12,0 O : 16,0 K : 39,1

Annexe 3 : dosages par titrage direct et titrage indirect par excès

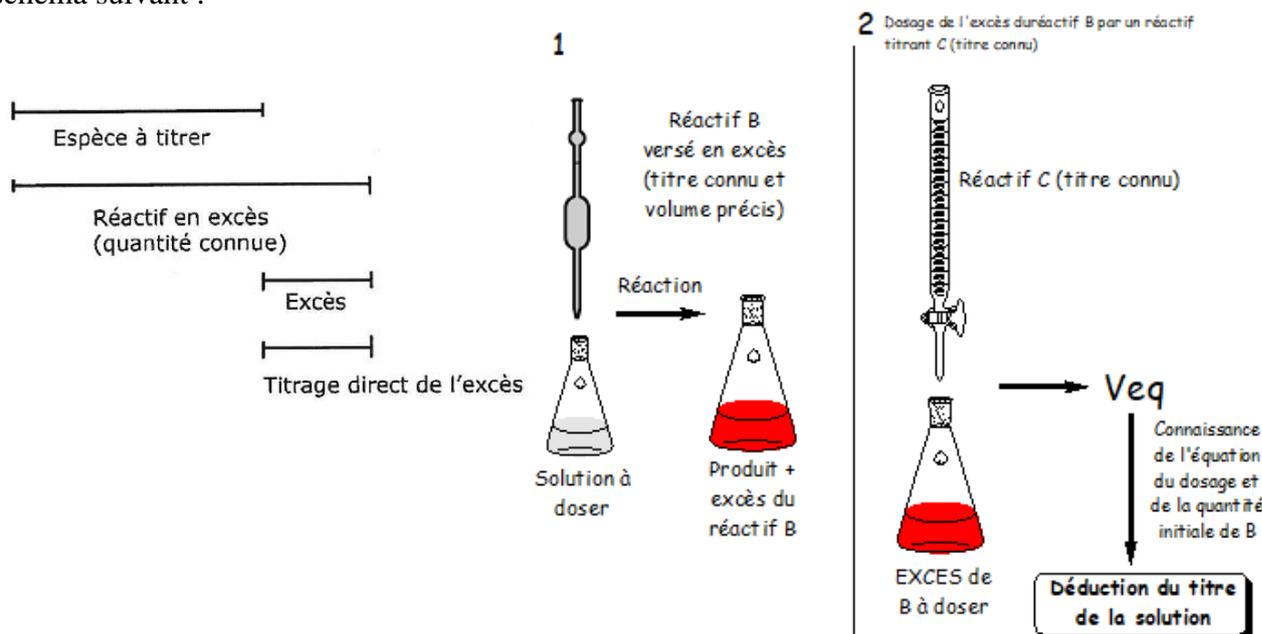
Doser, c'est déterminer avec la plus grande précision possible, la quantité ou/et la concentration d'une espèce chimique. La réaction chimique support du dosage doit être rapide, totale et spécifique (il ne doit pas y avoir de réaction parasite).

L'équivalence d'un dosage par titrage direct est atteinte lorsque l'espèce titrante a consommé la totalité de l'espèce à titrer : les réactifs de la réaction chimique support du dosage ont alors été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Dosage par titrage direct : c'est une technique mettant en jeu une réaction chimique entre l'espèce à titrer (celle dont on veut déterminer la concentration) et une espèce, dite titrante, de concentration (encore appelée titre) connue.



Un dosage par titrage indirect par excès se déroule en plusieurs étapes et peut se résumer selon le schéma suivant :



1. On fait réagir l'espèce à titrer avec un réactif en excès.
2. On dose par titrage direct l'excès de réactif utilisé lors de la première réaction.

Dans ce cas, les réactions chimiques mises en jeu lors des deux étapes doivent être totales et spécifiques, mais seule la seconde (titrage de l'excès) doit être rapide.

Annexe 4 : Réactions acido-basiques et indicateur coloré

Un **acide** est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ . Ex : $H_3O^+(aq)$, $NH_4^+(aq)$, $CH_3COOH(aq)$...

Une **base** est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ . Ex : $HO^-(aq)$, $NH_3(aq)$, $CH_3COO^-(aq)$...

Deux espèces chimiques forment un **couple acido-basique** si l'on peut passer de l'une à l'autre par transfert d'un ou de plusieurs protons H^+ .

L'ensemble constitué par un acide $HA(aq)$ et sa base conjuguée $A^-(aq)$ est appelé couple acide/base ou couple acido-basique, noté $HA(aq)/A^-(aq)$.

On associe à un couple acido-basique une demi-équation acido-basique : $HA(aq) = A^-(aq) + H^+$

Une **réaction acido-basique** est un transfert de proton H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Pour repérer l'équivalence, on peut utiliser un indicateur coloré, ici la **phénolphtaléine**, qui change de couleur à l'équivalence :

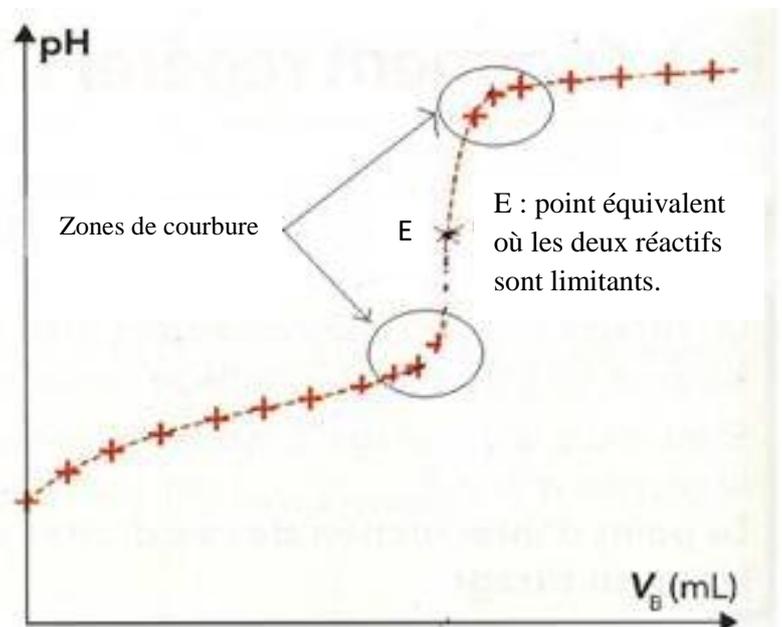
- coloration rose en milieu fortement basique ($pH > 10$) ;
- incolore à $pH < 8$.

Annexe 5 : Réalisation d'un titrage pH-métrique

Allure de la courbe de titrage pH-métrique :

Pour réaliser un titrage pH-métrique :

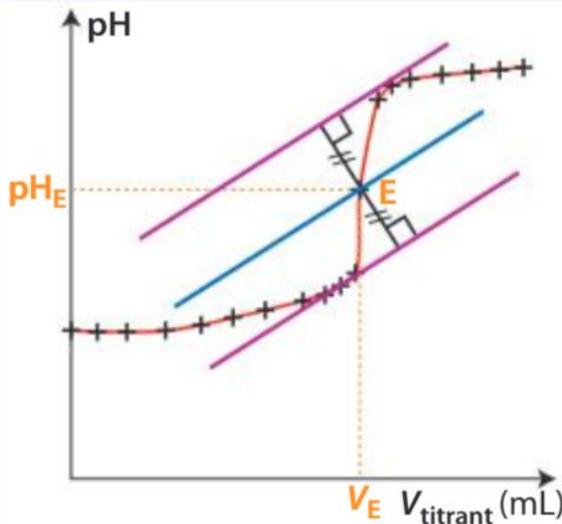
- Ajouter la solution titrante mL par mL dans le bécher.
- Avant l'équivalence et après l'équivalence, au niveau de la zone de courbure, diminuer les incréments de volume et ajouter la solution titrante de 0,2 mL en 0,2 mL.
- Après l'équivalence, lorsque le pH se stabilise ajouter la solution titrante tous les 0,5 mL et ensuite tous les 1 mL jusqu'à dépasser de 4 mL environ le volume versé à l'équivalence.



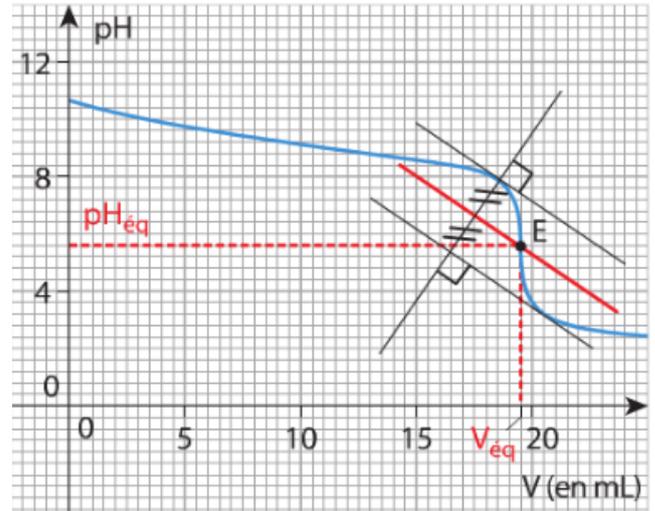
Annexe 6 : Détermination du volume équivalent

Méthode des tangentes :

Tracer deux tangentes à la courbe $\text{pH} = V(\text{titrant})$ parallèles, avant et après le saut de pH. Tracer une troisième parallèle équidistante des deux autres. L'intersection de la parallèle équidistante et de la courbe détermine le point équivalent E.



Titration d'un acide par une base



Titration d'une base par un acide

Annexe 7 : critère quantitatif de validation de la mesure de l'indice de saponification

La qualité de la valeur obtenue pour l'indice de saponification I_S peut être caractérisée par le calcul du score Z calculé ainsi :

$$Z = \frac{I_S - I_{S(ref)}}{s}$$

Dans cette formule :

- I_S est la valeur obtenue lors de la tâche n° 1 de ce concours
- $I_{S(ref)}$ est la valeur prise comme référence pour l'indice de saponification du beurre: c'est la moyenne des indices de saponification du beurre, ci-dessous qui ont été obtenus par 15 laboratoires :

219	227	225	229	206	211	250	229
228	211	209	226	227	237	239	

- s est l'écart-type d'échantillon calculé sur les valeurs des indices de saponification des 15 laboratoires

Ce score Z est interprété de la façon suivante:

- si $|Z| \leq 2$: résultat acceptable
- si $2 < |Z| \leq 3$: résultat douteux
- si $|Z| > 3$: résultat non acceptable

Par ailleurs, la valeur de l'indice de saponification du beurre varie en fonction de la race des vaches et de leur alimentation.

Annexe 8 : pouvoir sucrant (Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Pouvoir_sucrant)

Le **pouvoir sucrant** (PS), ou pouvoir sucrant relatif, représente la valeur sucrante par unité de masse ou par unité de concentration en quantité de matière d'un composé chimique par rapport à un autre. Ce rapport entre deux quantités est évalué entre deux solutions qui développent la même intensité sucrée. Cette évaluation est réalisée par un panel de goûteurs donnant leur impression de sucré après avoir goûté le composé.

Le pouvoir sucrant est déterminé, par rapport à une référence, en général une solution de saccharose (sucre de table), dont le pouvoir sucrant est égal par définition à 1. C'est un nombre sans unité car obtenu via le rapport de deux grandeurs exprimées dans la même unité (masse ou concentration).

Les valeurs de pouvoir sucrant indiquées ci-dessous sont le rapport de la concentration en quantité de matière du sucre étudié sur celle de la solution de saccharose donnant la même saveur sucrée.

Sucre	PS
Glucose	0,25
Galactose	0,20
Lactose	0,30

Annexe 9 : les principaux types de réaction en chimie organique

A partir de l'examen des réactifs et des produits, on distingue essentiellement trois catégories de réaction en chimie organique : la **substitution**, l'**addition** et l'**élimination**.

Au cours d'une réaction de substitution, un atome ou groupe d'atomes de la molécule étudiée est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.

Au cours d'une réaction d'addition, des atomes ou groupes d'atomes se lient à la molécule étudiée sans que celle-ci ne perde d'atomes.

Au cours d'une réaction d'élimination, des atomes ou groupes d'atomes sont ôtés à la molécule étudiée sans que celle-ci ne gagne d'atomes. Il y a alors formation de liaisons multiples.

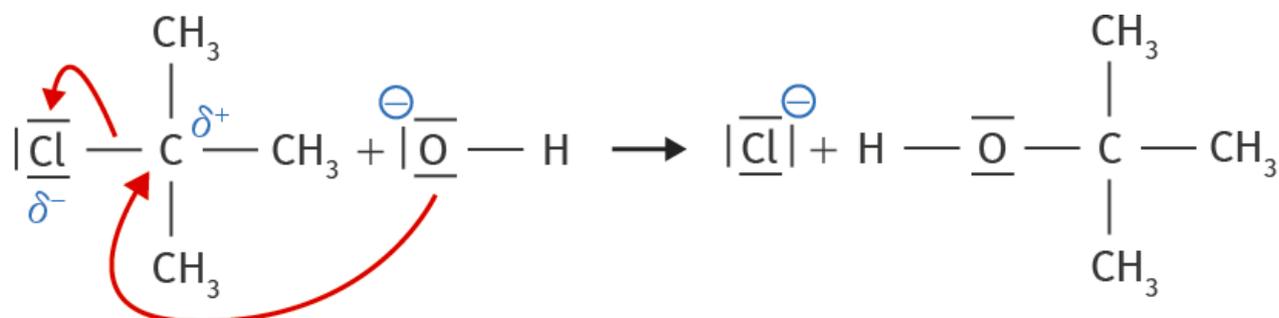
Annexe 10 : mécanisme réactionnel et flèches courbes

Un mécanisme réactionnel décrit en détail ce qui se passe exactement au **niveau microscopique** lors d'une transformation chimique.

Un mécanisme réactionnel est la **succession d'étapes**, appelées actes élémentaires, constituant une transformation chimique. Ce mécanisme peut faire apparaître des intermédiaires réactionnels, c'est-à-dire des espèces chimiques très instables ne participant pas à l'équation globale de la réaction.

Pour représenter les interactions s'établissant à l'échelle microscopique lors des actes élémentaires, on trace des **flèches courbes, orientées d'un site donneur d'électrons (un doublet d'électrons) vers un site accepteur d'électrons (un atome portant une charge partielle ou entière positive)**. Chaque flèche courbe modélise le déplacement d'un doublet d'électrons de valence au cours de l'acte élémentaire

Par exemple :



Source : d'après <https://www.livrescolaire.fr/page/13410839>