



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE

EAI PHC 2

SESSION 2018

**AGREGATION  
CONCOURS INTERNE  
ET CAER**

**Section : PHYSIQUE - CHIMIE**

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT  
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

► **Concours interne de l'Agrégation de l'enseignement public :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAI	1500C	102	0386

► **Concours interne du CAER / Agrégation de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAH	1500C	102	0386

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

Ce sujet comporte trois parties indépendantes. La première partie sera consacrée à une rapide présentation des huiles végétales puis à l'étude de quelques étapes du procédé menant à leur obtention. La deuxième partie aborde la détermination de l'indice d'iode d'un lipide puis l'hydrogénation d'une huile végétale. Enfin, la troisième partie porte sur la synthèse de la vitamine E et l'étude de son activité anti-oxydante.

Le sujet comprend cinq questions pédagogiques qui nécessitent des développements substantiels et sont comptabilisées pour environ un tiers du barème.

Sans que cela ne soit précisé, la résolution de certaines questions peut nécessiter une prise d'initiative et faire appel à des données qui sont regroupées en fin de sujet dans les annexes.

### Plan

1. Obtention des huiles végétales
  - 1.1. Généralités sur les huiles végétales
  - 1.2. Obtention d'une huile végétale : trituration et raffinage
2. Les lipides saturés, insaturés et polyinsaturés
  - 2.1. Détermination de l'indice d'iode d'un lipide
  - 2.2. Hydrogénation catalytique des huiles végétales
3. Les huiles végétales, source de vitamine E
  - 3.1. Présentation
  - 3.2. Synthèse de la vitamine E
  - 3.3. Activité anti-oxydante des vitamines E et C

### ANNEXES

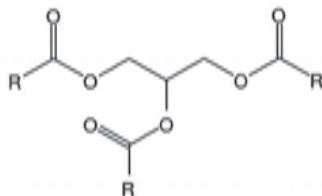
- A. Données et tables
  - A.1. Classification périodique des éléments
  - A.2. Données générales
  - A.3. Abaque pression – température d'ébullition
  - A.4. Structures de quelques espèces chimiques intervenant dans le sujet
  - A.5. Informations figurant sur une fiole jaugée et une burette graduée
  - A.6. Extraits des valeurs nutritionnelles de trois types de matière grasse
  - A.7. Les douze principes de la chimie verte
- B. Données utiles pour les questions pédagogiques et textes officiels
  - B.1. Extrait d'une intervention de M. F. Thollon, IGEN, en séminaire du plan national de formation 2015–2016
  - B.2. Extrait d'un sujet d'épreuve de physique-chimie du baccalauréat général série S
  - B.3. Les grands domaines de la chimie vus en classe de terminale S
  - B.4. Spécificités des cycles 3 et 4
  - B.5. Ressource "fil rouge" disponible sur un site académique
  - B.6. Extrait des programmes de sciences et technologie au cycle 3 et physique-chimie au cycle 4
  - B.7. Cadre de rédaction
  - B.8. Extrait d'un document de l'ITERG concernant les différentes étapes de raffinage

### Document réponse à rendre avec la copie

# 1 Obtention des huiles végétales

## 1.1 Généralités sur les huiles végétales

Les huiles végétales sont principalement constituées d'un mélange de triglycérides, espèces chimiques dont la formule générique est donnée ci-dessous.



**Q1.** Identifier la ou les fonction(s) chimique(s) présente(s).

**Q2.** Donner la formule topologique du polyol dont dérivent les triglycérides. Le nommer en nomenclature officielle. Donner son nom usuel.

**Q3.** Justifier le nom d'“acide gras” donné aux espèces chimiques dont la structure est fournie dans la figure 5 en annexe A.4.

**QP4.** Soucieux d'intégrer l'évaluation aux apprentissages (voir annexe B.1.), un professeur propose à sa classe de terminale S des documents (voir annexe B.2.) inspirés du sujet de l'épreuve de physique-chimie du baccalauréat général de la série S proposé en 2014 pour la métropole. L'ensemble de la partie “Observer – Ondes et matières” a été traité, en particulier le paragraphe “Analyse spectrale : spectres UV-visible, spectres IR, spectres de RMN du proton”. Ces documents sont utilisés pour une situation d'évaluation, à laquelle le professeur consacre une heure. Dans ce cadre, proposer :

- un scénario de séance qui réponde aux principes défendus dans l'annexe B.1. ;
- des compléments aux documents fournis aux élèves en termes de différenciation, y compris pour les élèves qui réalisent rapidement et correctement les tâches demandées ;
- des éléments de correction qui s'intègrent dans les priorités retenues par le candidat.

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

**QP5.** À partir des documents joints en annexes B.4. à B.7., proposer deux situations d'apprentissage qui peuvent ponctuer la construction progressive des notions de corps pur et de mélange au cycle 3 (une situation) et au cycle 4 (une situation).

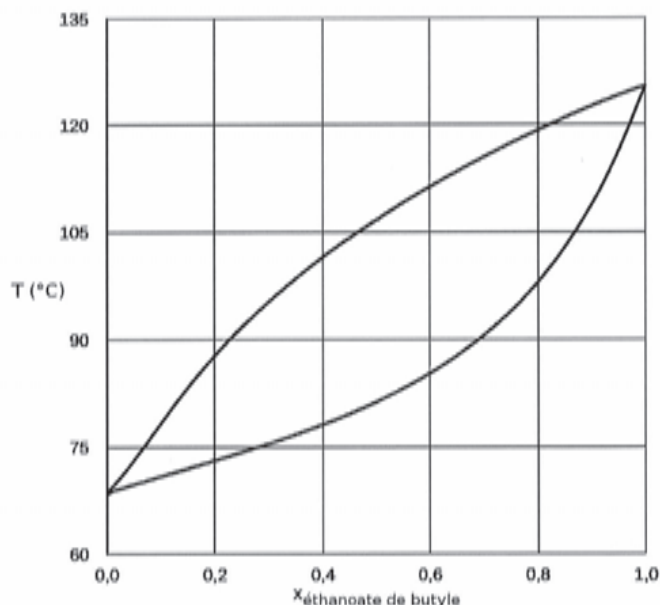
Conseils de réalisation :

- la ressource proposée en tant que fil rouge pourra être complétée et/ou remplacée par d'autres ressources, qui seront alors succinctement décrites ;
- en revanche, la réponse s'inscrira impérativement dans le cadre de rédaction donné en annexe B.7. ; cette réponse tiendra compte des spécificités des cycles concernés et des attendus de fin de cycle.

La première étape du procédé d'obtention d'une huile végétale est appelée trituration : après préparation des graines, le processus de trituration diffère selon la nature des graines traitées. Pour les graines riches en huile (tournesol, colza, par exemple), on procède d'abord à une étape de pression qui permet de récupérer une partie de l'huile, on extrait ensuite l'huile résiduelle grâce à un solvant organique, généralement de l'hexane. Pour les graines pauvres en huile (soja, par exemple), l'huile est directement extraite grâce à un solvant organique. Le miscella désigne le mélange d'huile et de solvant obtenu à l'issue de l'extraction, il renferme 20 à 25 % d'huile. Après filtration, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite.

**Q6.** Dessiner et annoter le montage à mettre en œuvre au laboratoire pour réaliser cette opération de distillation sous pression réduite.

Le miscella est un mélange complexe; on le modélise par un mélange d'hexane et d'éthanoate de butyle dont le diagramme binaire isobare ( $P = 1$  bar) d'équilibre liquide-vapeur est donné ci-dessous ( $x_{\text{éthanoate de butyle}}$  représente la fraction molaire en éthanoate de butyle).



**Q7.** Donner l'allure de ce diagramme pour une pression inférieure à 1 bar. On s'appuiera sur l'abaque pression – température d'ébullition fournie en annexe A.3.

**Q8.** Citer au moins deux avantages à réaliser l'élimination de l'hexane en opérant sous pression réduite. Viennent ensuite des étapes de raffinage décrites dans un document de l'ITERG (Institut des Corps Gras) dont on trouvera un extrait en annexe B.8.

**Q9.** La lécithine de soja, utilisée comme additif alimentaire (code E322), est un sous-produit de l'étape de dégommage de l'huile de soja; il s'agit principalement d'un mélange de phosphatidylcholines dont on trouvera un exemple ci-dessous. Une phosphatidylcholine est une espèce dite zwitterionique. Que signifie ce terme ?

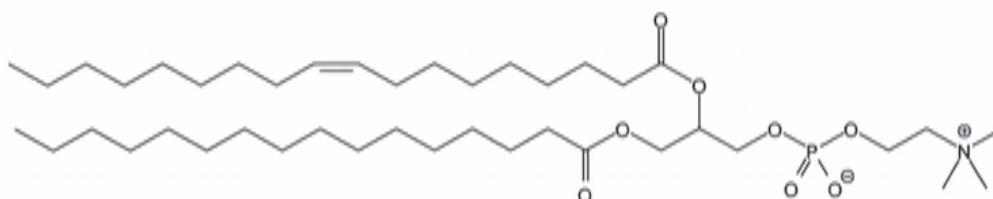


FIGURE 1 – Un exemple de phosphatidylcholine

**Q10.** Dans l'industrie agroalimentaire, la lécithine de soja est utilisée comme émulsifiant. À quelle propriété des phosphatidylcholines cette utilisation est-elle liée ? Relier cette propriété à la structure des phosphatidylcholines.

**Q11.** Quel sous-produit obtient-on lors de l'étape de neutralisation alcaline ? Quelle valorisation peut-on envisager pour les pâtes de neutralisation ?

**QP12.** Un groupe de quatre élèves de terminale S en spécialité physique-chimie a eu comme tâche de vérifier la valeur de la masse de soude indiquée par le document en annexe B.8., nécessaire à la neutralisation d'une tonne d'huile d'acidité oléique de 1 %. Leur production est reproduite dans le document réponse à rendre avec la copie. En complétant ce document réponse à rendre avec la copie, proposer une correction et une évaluation de cette production en utilisant la grille de compétences fournie inspirée de l'épreuve d'évaluation des compétences expérimentales (ECE) du baccalauréat.

## 2 Les lipides saturés, insaturés et polyinsaturés

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

Les huiles végétales constituent une source importante d'acides gras insaturés et polyinsaturés bénéfiques à la santé. L'indice d'iode d'un lipide est défini comme étant la masse, en grammes, de diiode pouvant réagir avec 100 g de l'échantillon considéré, il s'agit d'une grandeur qui est présentée sans unité et qui permet de caractériser la présence d'insaturations dans l'échantillon de lipide étudié.

**Q13.** Nommer la grande famille de réactions à laquelle appartient la réaction du diiode avec un lipide insaturé.

Pour déterminer l'indice d'iode d'un lipide, on peut utiliser la méthode de Wijs : on prépare une solution d'une masse connue du lipide à tester dans un solvant comme le tétrachlorure de carbone, on ajoute alors un excès connu d'une solution de monochlorure d'iode dans l'acide acétique glacial et la solution est agitée durant environ 30 minutes à l'abri de la lumière. Un fort excès d'iodure de potassium est ensuite ajouté et on titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium.

**Q14.** Commenter cette méthode relativement à une mise en œuvre au lycée.

Une autre méthode, plus aisée à mettre en œuvre et qui sera décrite par la suite, fait intervenir le tribromure de pyridinium qui se comporte comme un donneur de dibrome, l'ion tribromure étant engagé dans l'équilibre :



**Q15.** Proposer un schéma de Lewis pour l'anion tribromure et justifier qu'il s'agit d'une entité linéaire.

**Q16.** Justifier que l'indice d'iode d'un lipide puisse être déterminé à l'aide d'autres réactifs que le diiode.

On souhaite déterminer l'indice d'iode de l'acide oléique. Pour cela on procède de la manière suivante : dans un erlenmeyer, on introduit 0,23 g d'acide oléique ( $8,1 \times 10^{-4}$  mol) puis environ 20 mL d'éthanol absolu. L'erlenmeyer est placé sous agitation magnétique et on ajoute au milieu 0,55 g de tribromure de pyridinium pur à 92,8 %. Le contenu de l'erlenmeyer prend alors une légère teinte brunâtre. On ajoute alors environ 25 mL d'eau distillée puis 1,5 g d'iodure de potassium ( $9,0 \times 10^{-3}$  mol), le milieu réactionnel prend une teinte brun foncé. Le contenu de l'erlenmeyer est enfin titré grâce à une solution aqueuse de thiosulfate de sodium obtenue en introduisant 1,58 g de thiosulfate de sodium dans une fiole jaugée de 100 mL. L'équivalence est observée pour un volume de la solution de thiosulfate de sodium versé de 15,9 mL.

À 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  $88 \pm 3$  (valeur expérimentale) alors que la valeur attendue est de 90. La balance utilisée avait une précision d'affichage de 0,01 g."

**Q17.** Retrouver ces deux valeurs (valeur attendue et valeur expérimentale) et justifier la valeur de l'incertitude élargie au niveau de confiance de 95 % associée à la valeur expérimentale.

**QP18.** Un groupe d'élèves de terminale STL-SPCL, impliqué dans un projet traitant des huiles végétales, souhaite exploiter le protocole expérimental utilisé dans la question précédente. Proposer un questionnaire que le professeur peut construire pour les aider à mener à bien ce travail puis justifier en quoi cette proposition d'accompagnement est transposable à d'autres exploitations de dosage.

**Q19.** Justifier l'utilisation du tribromure de pyridinium dans cette méthode de détermination de l'indice d'iode bien que l'équilibre (E) soit peu favorable à la formation du dibrome.

**Q20.** Justifier l'introduction d'un excès d'iodure de potassium.

## 2.2 Hydrogénation catalytique des huiles végétales

L'hydrogénation catalytique des huiles végétales est une transformation couramment réalisée dans l'industrie agroalimentaire. Pour la réaliser au laboratoire et en déterminer le rendement, on peut suivre le protocole suivant. Un bécher de 250 mL rempli d'eau est placé sur un agitateur magnétique chauffant de manière à maintenir l'eau qu'il contient entre 40 et 60 °C. On réalise le montage représenté sur la figure 2, le tube conique n'étant pas encore attaché à l'ensemble.

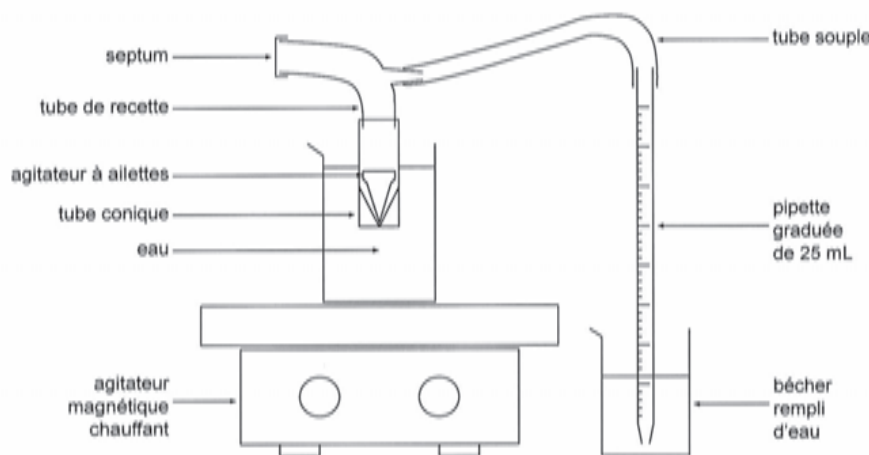


FIGURE 2 – Montage utilisé pour réaliser une hydrogénation catalytique au laboratoire

Dans le tube conique de 5 mL, on introduit 0,106 g d'huile végétale, 3,0 mL d'isopropanol et un agitateur à ailettes. Une petite quantité de palladium sur charbon (environ 15 mg, la quantité de palladium étant comprise entre 5 % et 10 % en masse) est ajoutée dans le tube conique qui est alors attaché au tube de recette sans être immergé dans l'eau.

Grâce à une seringue munie d'une aiguille, on perce le septum placé sur le tube de recette et on retire assez d'air pour que l'eau arrive à la graduation 0 mL de la pipette graduée. Le montage est ensuite chargé en dihydrogène en utilisant un ballon, rempli de dihydrogène, muni d'un robinet et d'une aiguille. On perce le septum grâce à cette aiguille et on ouvre alors le robinet. Le flux de gaz chasse alors l'eau contenue dans la pipette et on attend encore environ 20 secondes avant de fermer le robinet pour s'assurer que le montage est totalement rempli de dihydrogène. Grâce à la seringue, du dihydrogène est retiré du montage de manière à ce que l'eau arrive à la graduation 22,0 mL de la pipette graduée.

Le tube conique est alors plongé dans l'eau tiède et le mélange réactionnel soumis à une agitation modérée. Le niveau d'eau dans la pipette graduée est mesuré toutes les 5 minutes et on considère que le niveau final est atteint lorsqu'une évolution inférieure à 0,2 mL sur une période de 5 minutes est constatée.

Cette expérience est menée sur de l'huile de maïs. On introduit 0,106 g de cette huile dans le réacteur et, une fois la réaction terminée, le niveau d'eau atteint la graduation 7,2 mL de la pipette graduée. La température de la pièce dans laquelle l'expérience est conduite est de 25 °C et la pression est égale à 1 bar.

**Q21.** Expliquer le but recherché par les industriels lorsqu'ils réalisent l'hydrogénation d'une huile végétale.

**Q22.** Le palladium est considéré comme un métal noble. Définir ce terme.

Le catalyseur ici utilisé est le palladium sur charbon. La production de ce catalyseur met en jeu le chlorure de palladium (II) qui peut être obtenu en réalisant la dissolution du palladium métallique dans l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique).

**Q23.** Expliquer que le palladium se dissout aisément dans l'eau régale à froid. On proposera une analyse qualitative et une approche quantitative.

**Q24.** Nommer le type de catalyse auquel appartient la transformation décrite précédemment.

**Q25.** Citer un autre catalyseur couramment utilisé au laboratoire pour réaliser une réaction d'hydrogénation. Comment est-il obtenu ?

**Q26.** Quelle grandeur – caractéristique d'un catalyseur solide – cherche-t-on à augmenter lors de sa préparation ?

Les informations nutritionnelles inscrites sur la bouteille d'huile de maïs étudiée indiquent qu'une portion de 14 g d'huile apporte 2 g d'acide gras saturé, 4 g d'acide gras monoinsaturé et 8 g d'acide gras polyinsaturé. On considérera que l'acide gras monoinsaturé est l'acide oléique et que le seul acide gras polyinsaturé est l'acide linoléique.

**Q27.** Calculer la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour réaliser l'hydrogénation totale de l'échantillon introduit dans le réacteur.

**Q28.** Déterminer le rendement de la réaction d'hydrogénation. Commenter.

*Pour les deux questions suivantes, un raisonnement s'appuyant sur un résultat quantitatif est attendu.*

**Q29.** Discuter d'une interprétation du résultat précédent en s'appuyant notamment sur l'hypothèse que des atomes d'hydrogène occupent tout ou partie des sites cristallographiques du réseau hôte cubique à faces centrées constitué par le palladium.

**Q30.** Discuter de l'effet thermique de la réaction d'hydrogénation et commenter les conditions expérimentales.

### 3 Les huiles végétales, source de vitamine E

#### 3.1 Présentation

La vitamine C et la vitamine E possèdent, entre autres, des propriétés anti-oxydantes. On désigne en réalité par vitamine E un ensemble de huit molécules, quatre appartenant à la famille des tocophérols et les quatre autres à celle des tocotriénols. De nombreuses huiles végétales sont riches en vitamine E.

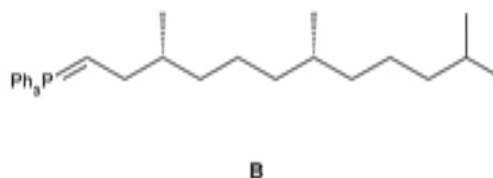
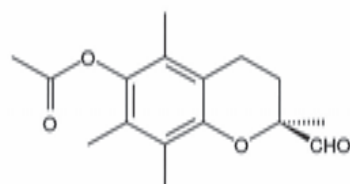
**Q31.** L' $\alpha$ -tocophérol est-il chiral ? Justifier.

**Q32.** Combien l' $\alpha$ -tocophérol possède-t-il de stéréoisomères ?

**Q33.** En justifiant soigneusement la réponse, donner le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone stéréogène inclus dans le cycle de l' $\alpha$ -tocophérol.

#### 3.2 Synthèse de la vitamine E

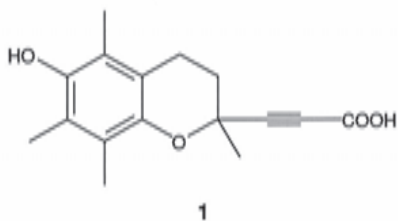
La première synthèse de l'acétate d' $\alpha$ -tocophérol a été réalisée par Mayer *et al.* en 1963, elle met en jeu les deux intermédiaires **A** et **B** dont les structures sont données ci-dessous.



**Q34.** Donner l'ensemble de la séquence réactionnelle menant, à partir de **A** et **B**, à la formation de l'acétate d' $\alpha$ -tocophérol. On précisera, pour chaque étape, les conditions expérimentales à mettre en œuvre.



L'obtention de l'intermédiaire **A** est envisagée à partir de l'acide carboxylique **1** qui se présente sous la forme d'un mélange racémique. Un dédoublement de ce mélange est d'abord réalisé grâce à de la quinine.

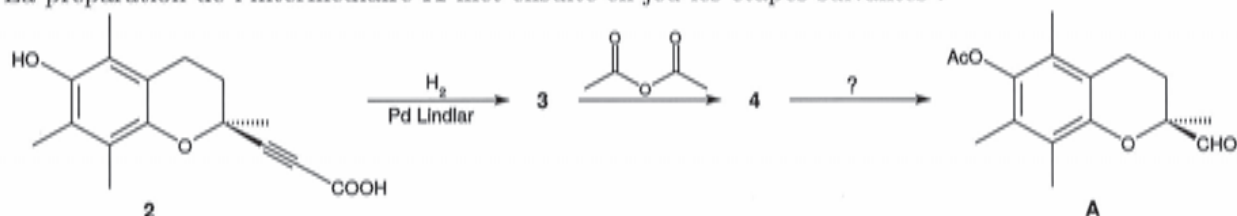


**Q35.** Définir l'expression mélange racémique.

**Q36.** Indiquer quelles sont les grandes étapes à mettre en œuvre pour réaliser le dédoublement racémique de l'acide carboxylique **1**. Lorsque cela est pertinent, on pourra écrire les équations des réactions mises en jeu.

**Q37.** Expliquer quelles caractéristiques des différents couples de stéréoisomères sont exploitées dans un tel procédé.

La préparation de l'intermédiaire **A** met ensuite en jeu les étapes suivantes :



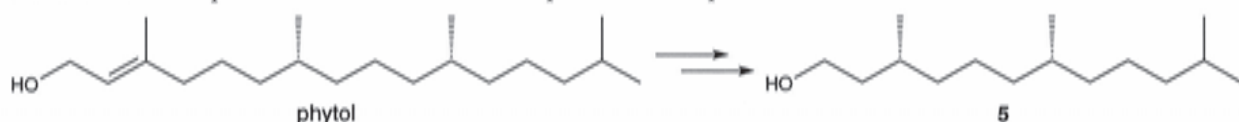
**Q38.** Donner la structure de **3** en précisant sa stéréochimie.

**Q39.** Préciser la structure de **4** et détailler le mécanisme de sa formation.

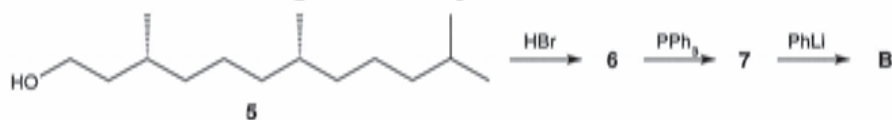
**Q40.** Proposer des conditions opératoires à mettre en œuvre pour mener à bien la transformation  $4 \rightarrow \mathbf{A}$ .

**Q41.** Commenter, en termes de chimie verte, la voie de synthèse de l'intermédiaire **A** proposée ici.

L'obtention de l'intermédiaire **B** est réalisée à partir du phytol que l'on peut facilement produire à partir de la chlorophylle abondamment présente dans le règne végétal. Le phytol est tout d'abord transformé en **5** par une suite de réactions qui ne seront pas détaillées.



L'intermédiaire **B** est ensuite obtenu grâce aux étapes suivantes :



**QP42.** Le programme de chimie de la classe de PCSI indique les deux capacités exigibles suivantes :

- Exploiter les notions de polarité et de polarisabilité pour analyser ou comparer la réactivité de différents substrats.
- Justifier le choix d'un mécanisme limite  $S_N1$  ou  $S_N2$  par des facteurs structuraux des substrats ou par des informations stéréochimiques sur le produit.

Montrer en quoi une discussion sur les étapes  $5 \rightarrow 6$  et  $6 \rightarrow 7$  peut constituer une occasion de réactivation de ces capacités en deuxième année en classe de PC dans le cadre d'une séance sur la réaction de Wittig.

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

L'oxydation des acides gras insaturés par le dioxygène est responsable du phénomène de rancissement des aliments mais également, lorsque ce phénomène a lieu au sein des tissus des organismes vivants, d'un endommagement de la membrane cellulaire principalement constituée de lipides. La vitamine E possède la propriété d'inhiber cette oxydation et est d'ailleurs utilisée comme additif alimentaire (codes E306 à E309) pour éviter le rancissement des aliments.

De manière à étudier cette propriété, Kamiya *et al.* ont réalisé une série d'expériences portant sur l'oxydation du linoléate de méthyle par le dioxygène, initiée par l'AIBN (azobisisobutyronitrile) ou par l'AMVN (azobis(2,4-diméthylvaléronitrile)), en absence ou en présence de vitamine(s) E et/ou C.

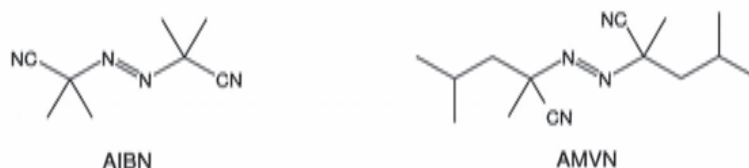


FIGURE 3 – Initiateurs de radicaux utilisés dans les travaux de Kamiya *et al.*

La réaction a été suivie en mesurant la concentration en dioxygène grâce à un capteur mettant en jeu une électrode de Clark (voir schéma figure 4). Dans ce capteur, une tension constante positive est imposée entre les électrodes de platine et d'argent et la valeur de la concentration en dioxygène est reliée à la valeur de l'intensité du courant traversant le dispositif.

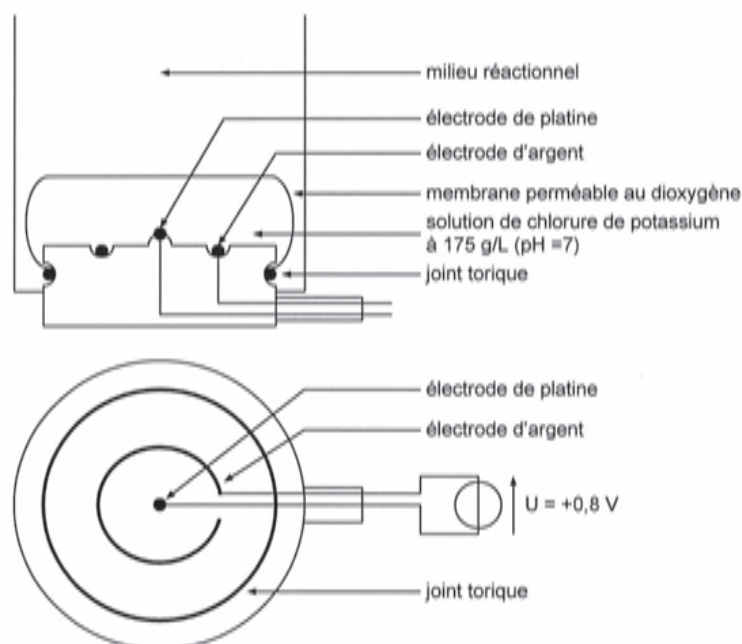


FIGURE 4 – Schéma d'une électrode de Clark vue de face (en haut) et vue de dessus (en bas).

**Q43.** Préciser la nature, anode ou cathode, des électrodes de platine et d'argent.

**Q44.** Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire à chaque électrode.

**Q45.** En utilisant les données thermodynamiques et cinétiques fournies en annexe, proposer l'allure des courbes courant-potential permettant de décrire le fonctionnement de ce dispositif.

**Q46.** Estimer la valeur minimale de la tension à imposer pour qu'un courant non nul soit détecté.

Dans la notice de l'appareil utilisé par les auteurs de l'étude, on peut lire :

“La relation entre le courant de sortie et la tension appliquée est une caractéristique importante pour évaluer la performance du capteur. Un large palier donne des résultats indépendants de la tension appliquée et une réponse linéaire du signal de sortie pour un large intervalle de pression en dioxygène.”

“Le capteur est utilisé en le soumettant à une tension de 0,8 V. [...]”

**Q47.** Commenter la valeur de la tension utilisée pour faire fonctionner la cellule en mettant cette information en relation avec l'affirmation selon laquelle le dispositif donne “une réponse linéaire du signal de sortie pour un large intervalle de pression en dioxygène.”

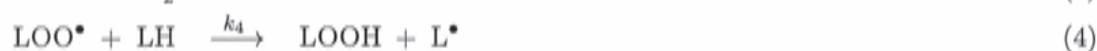
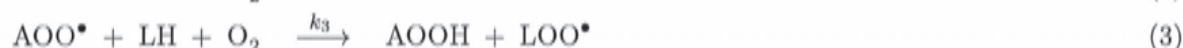
**Q48.** Expliquer, en traçant l'allure des courbes courant-potentiel que l'on obtiendrait pour deux concentrations en dioxygène différentes, en quoi la mesure de l'intensité du courant traversant le dispositif pour une tension constante peut être reliée linéairement à la concentration en dioxygène.

La notice de l'appareil comporte également l'indication suivante :

“Si le courant traversant la sonde est de  $1 \mu\text{A}$ , la sonde consomme  $8 \times 10^{-11}$  g de dioxygène par seconde.”

**Q49.** Vérifier cette affirmation du constructeur.

Dans les conditions de l'étude réalisée, le mécanisme de l'oxydation des acides gras insaturés par le dioxygène met en jeu les actes élémentaires suivants :



où  $\text{A-N=N-A}$  représente l'initiateur de radicaux et  $\text{LH}$  représente le linoléate de méthyle.

**Q50.** Dans le cas où l'initiateur de radicaux utilisé est l'AIBN, donner le schéma de Lewis de l'entité  $\text{A}^\bullet$ .

**Q51.** Dans le mécanisme proposé, identifier la ou les étape(s) d'amorçage (ou d'initiation), de propagation et de terminaison.

**Q52.** Justifier en quoi le suivi temporel de la concentration en dioxygène est une mesure indirecte de la consommation de linoléate de méthyle au cours du temps.

**Q53.** Les auteurs de l'étude indiquent que la vitesse  $v$  de la réaction, définie comme la vitesse de disparition du dioxygène, est imposée par la propagation. Montrer que  $v$  peut se mettre sous la forme :

$$v = k[\text{LH}][\text{A-N=N-A}]^{1/2}$$

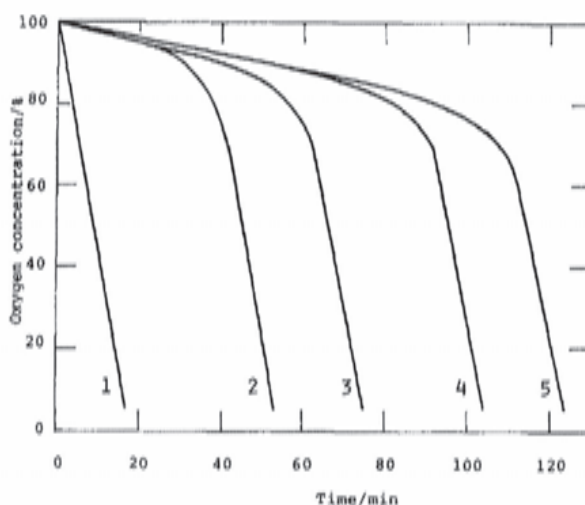
et donner l'expression de  $k$ .

**Q54.** Au contraire des lipides saturés, les lipides insaturés sont particulièrement sensibles à cette oxydation. Proposer une explication en considérant la structure de l'espèce  $\text{L}^\bullet$ .

En présence d'une espèce inhibitrice (comme la vitamine E ou la vitamine C), ci-dessous notée  $\text{IH}$ , le mécanisme fait intervenir les deux étapes supplémentaires suivantes :



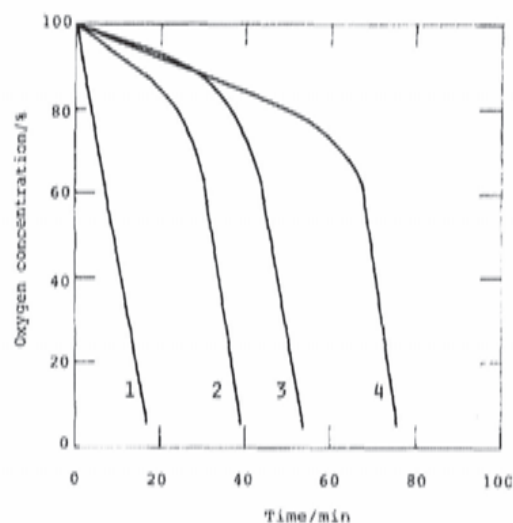
Les courbes ci-dessous donnent l'évolution de la concentration en dioxygène au cours du temps lors de l'oxydation du linoléate de méthyle dans le 2-méthylpropan-2-ol à 37 °C pour différentes concentrations initiales de vitamine E (courbe 1 : absence de vitamine E; courbes 2 à 5 concentrations initiales croissantes en vitamine E, de 22 à 112  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et pour  $[\text{AMVN}] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Q55.** Expliquer l'allure des courbes obtenues en présence de vitamine E.

Les courbes ci-dessous donnent l'évolution de la concentration en dioxygène au cours du temps lors de l'oxydation du linoléate de méthyle dans un mélange de 2-méthylpropan-2-ol et de méthanol (3/1 en volume) à 37 °C pour différentes concentrations initiales de vitamine E et de vitamine C (voir tableau ci-dessous à gauche) et pour  $[\text{AMVN}] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

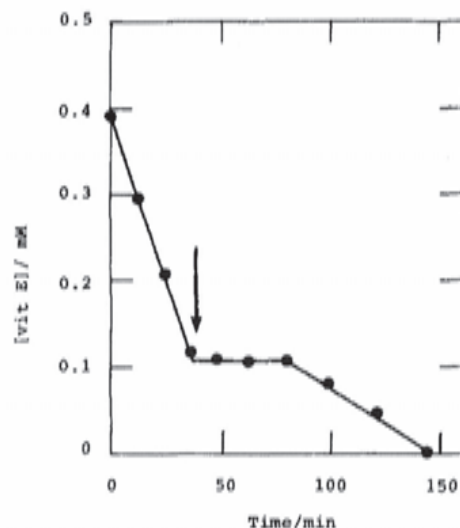
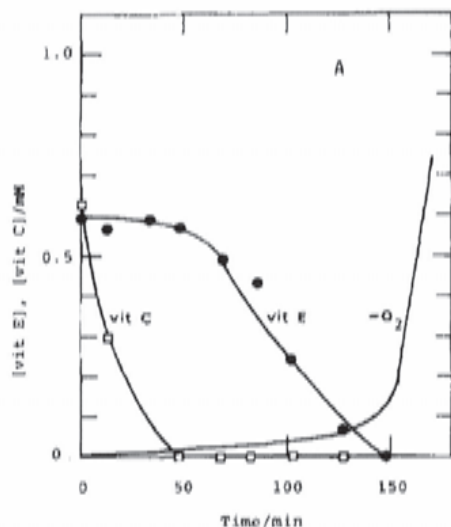
Courbe	1	2	3	4
$[\text{vitE}]_0 \text{ (}\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	0	0	30	30
$[\text{vitC}]_0 \text{ (}\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	0	55	0	55



**Q56.** Dans l'expérience décrite précédemment, le solvant utilisé était le 2-méthylpropan-2-ol alors que pour cette expérience, le solvant est un mélange de 2-méthylpropan-2-ol et de méthanol. Justifier ce choix.

**Q57.** Identifier la vitamine qui semble être la plus efficace pour ralentir l'oxydation du linoléate de méthyle.

Afin de mieux comprendre le rôle joué par les deux vitamines, d'autres mesures sont réalisées. Les courbes ci-dessous à gauche donnent l'évolution de la concentration en vitamine E et en vitamine C ainsi que l'opposé de la concentration en dioxygène (courbe notée " $-O_2$ ") au cours du temps lors de l'oxydation du linoléate de méthyle dans un mélange de 2-méthylpropan-2-ol et de méthanol (3/1 en volume) à 37 °C. La courbe ci-dessous à droite donne l'évolution de la concentration en vitamine E au cours du temps lors de l'oxydation du linoléate de méthyle, la flèche indiquant un ajout de vitamine C.



**Q58.** Les auteurs de l'étude résument les résultats de leur travail en indiquant qu'il existe une synergie dans l'effet anti-oxydant des vitamines C et E. Expliquer ce terme en concluant quant au rôle joué par les vitamines E et C dans l'inhibition de l'oxydation du linoléate de méthyle.

**Q59.** Discuter de la transférabilité de cette étude au cas des systèmes biologiques.



## A.2. Données générales

- potentiels standard d'oxydoréduction donnés à 298 K et à pH = 0 :

Couples	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$
$E^\circ$ (V)	0,00	0,08	0,22	0,54

Couples	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Pd}^{2+}(\text{aq})/\text{Pd}(\text{s})$	$\text{Br}_3^-(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$
$E^\circ$ (V)	0,78	0,80	0,98	1,05

Couples	$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$
$E^\circ$ (V)	1,06	1,23	1,36

- surtensions :

— sur le platine :

	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$
$\eta_a$ (V)	0,3	rapide	rapide	1	rapide
$\eta_c$ (V)	-0,3	rapide	rapide	-1	rapide

— sur l'argent :

	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$
$\eta_a$ (V)	0,5	rapide	rapide	1	rapide
$\eta_c$ (V)	-0,5	rapide	rapide	-1	rapide

- constantes globales de formation à 298 K :  $\log \beta_1([\text{PdCl}]^+) = 6,1$  ;  $\log \beta_2([\text{PdCl}_2]) = 10,7$  ;  $\log \beta_3([\text{PdCl}_3]^-) = 13,1$  ;  $\log \beta_4([\text{PdCl}_4]^{2-}) = 15,7$  ;

- masse volumique du palladium métallique à 293 K :  $12,02 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ;

- rayon atomique de l'hydrogène : 37 pm ;

- constantes :

- constante d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- constante du gaz parfait :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

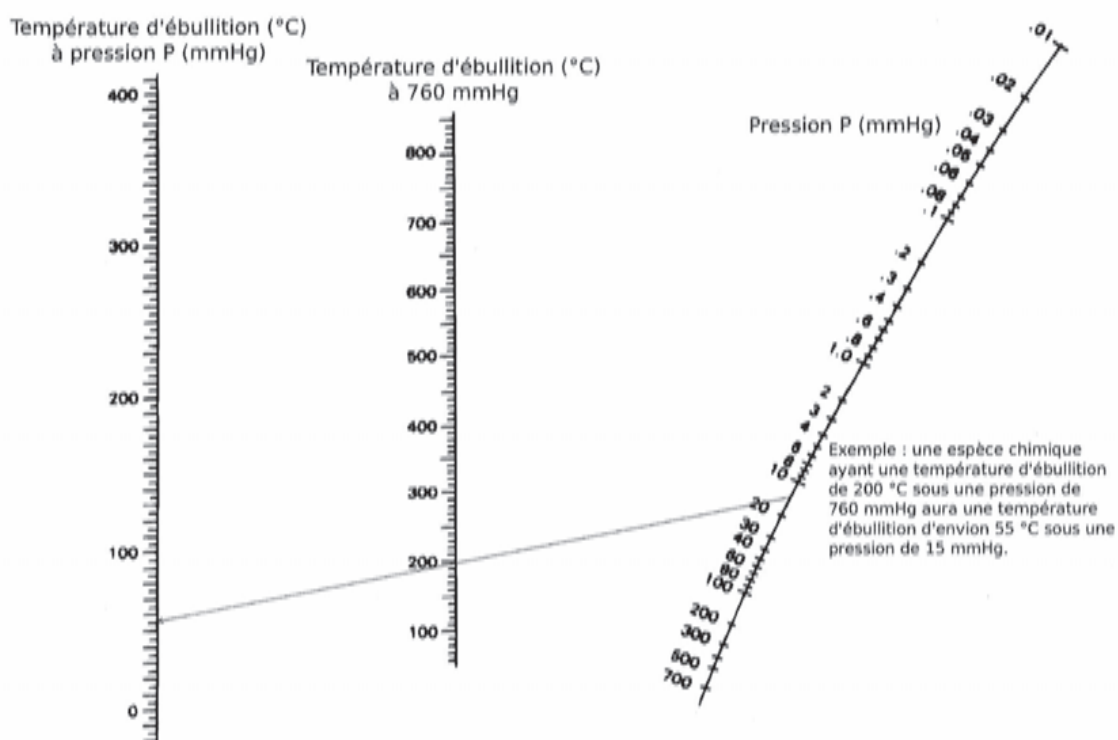
- enthalpies standard de dissociation :

Liaison	H-H	C-H	C-C	C=C	C-O	C=O
$\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	436	415	345	615	356	743

- le degré Baumé, noté °Bé, est une ancienne unité de densité. À 20 °C, la densité  $d$  d'un liquide à  $x$  °Bé se calcule de la manière suivante :

- pour un liquide plus dense que l'eau :  $d = 145/(145 - x)$  ;
- pour un liquide moins dense que l'eau :  $d = 140/(x + 130)$ .

A.3. Abaque pression – température d'ébullition (1 mmHg correspond à 133,322 Pa)



A.4. Structures de quelques espèces chimiques intervenant dans le sujet

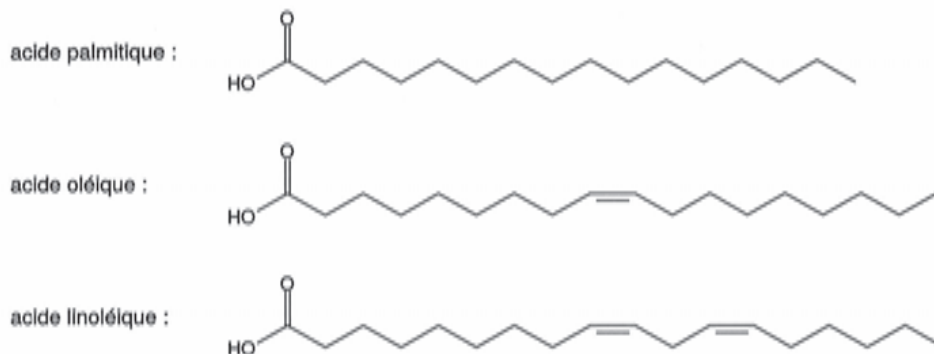


FIGURE 5 – Structure des acides palmitique ( $M = 256,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), oléique ( $M = 282,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et linoléique ( $M = 280,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

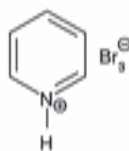


FIGURE 6 – Structure du tribromure de pyridinium ( $M = 319,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



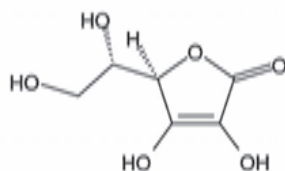


FIGURE 7 – Structure de l'acide L-ascorbique.

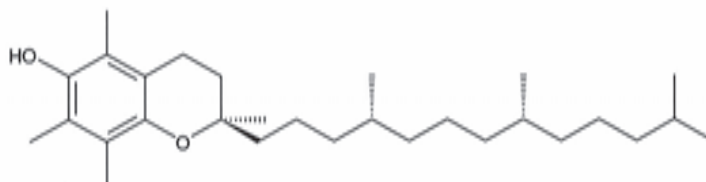


FIGURE 8 – Structure de l' $\alpha$ -tocophérol.

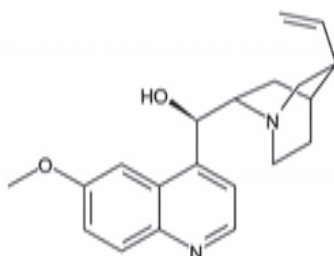
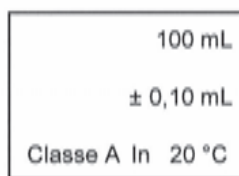
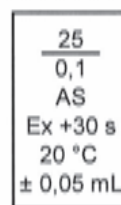


FIGURE 9 – Structure de la quinine.

A.5. Informations figurant sur une fiole jaugée (à gauche) et une burette graduée (à droite)



Fiole jaugée



Burette graduée

A.6. Extraits des valeurs nutritionnelles de trois types de matière grasse

	Huile de tournesol pour 100 g	Margarine 80 % de MG pour 100 g	Beurre pour 100 g
Protéines	0 g	0,05 g	0,7 g
Glucides	0 g	0,2 g	1 g
Lipides	100 g	81,6 g	82,2 g
- dont acides gras saturés	10,4 g	16,1 g	54,9 g
- dont acides gras monoinsaturés	28,2 g	16,7 g	18,2 g
- dont acides gras polyinsaturés	57,5 g	45,6 g	2,91 g
Eau	0 g	17,5 g	12,6 g

#### A.7. Les douze principes de la chimie verte

Le concept de "chimie verte" a été introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'EPA (Environmental Protection Agency), il repose sur les douze principes suivants :

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'Homme et l'environnement.
4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.
6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles.
8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).
10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).
12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

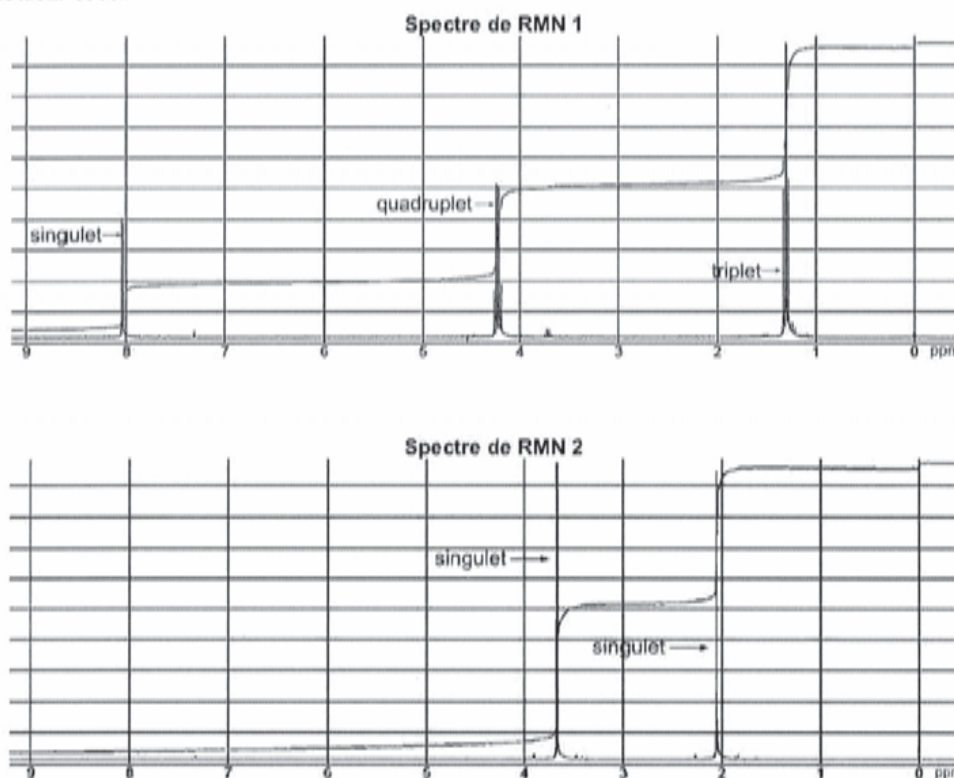
B.1. Extrait de l'intervention de M. F. Thollon, inspecteur général de l'éducation nationale lors d'un séminaire d'inspecteurs et de formateurs à Paris au cours de l'année 2015-2016 :

**L'évaluation en tant qu'apprentissage : rôle du professeur**

- aider les élèves à trouver des mécanismes de rétroaction interne ou d'autoévaluation pour qu'ils confirment et remettent en question leur raisonnement, et pour qu'ils s'habituent à l'ambiguïté et à l'incertitude qui accompagnent inévitablement l'apprentissage de quelque chose de nouveau ;
- fournir des occasions régulières et stimulantes de s'exercer pour que les élèves deviennent confiants et compétents en autoévaluation ;
- veiller au processus métacognitif des élèves ainsi qu'à leur apprentissage et fournir des commentaires descriptifs ;
- créer une atmosphère où les élèves ne craignent pas de prendre des risques et où ils peuvent facilement compter sur un soutien.

B.2. Extrait d'un sujet d'épreuve de physique-chimie du baccalauréat général série S

Les deux spectres ci-dessous sont ceux de molécules de formule brute  $C_3H_6O_2$  et qui comportent une fonction ester :



B.3. Les grands domaines de la chimie vus en classe de terminale S

- **Analyse spectrale.** Spectres UV-visible. Spectres IR. Spectres de RMN du proton.
- **Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse.** Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique. Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps. Temps de demi-réaction. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.
- **Représentation spatiale des molécules.** Chiralité : définition, approche historique. Représentation de Cram. Atome de carbone asymétrique. Chiralité des acides  $\alpha$ -aminés. Énantio-mérie, mélange racémique, diastéréoisomérisation (Z/E, deux atomes de carbone asymétriques). Conformation : rotation autour d'une liaison simple ; conformation la plus stable. Formule topologique des molécules organiques. Propriétés biologiques et stéréoisomérisation.

- **Transformation en chimie organique.** Aspect macroscopique : modification de chaîne, modification de groupe caractéristique. Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination. Aspect microscopique : liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons. Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.
- **Réaction chimique par échange de proton.** Le pH : définition, mesure. Théorie de Brønsted : acides faibles, bases faibles ; notion d'équilibre ; couple acide-base ; constante d'acidité  $K_a$ . Échelle des  $pK_a$  dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides  $\alpha$ -aminés). Réactions quasi-totales en faveur des produits : acide fort, base forte dans l'eau ; mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau. Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité. Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.
- **Du macroscopique au microscopique.** Constante d'Avogadro.
- **Apport de la chimie au respect de l'environnement.** Chimie durable : économie d'atomes ; limitation des déchets ; agroressources ; chimie douce ; choix des solvants ; recyclage. Valorisation du dioxyde de carbone.
- **Contrôle de la qualité par dosage.** Dosages par étalonnage : spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert ; conductimétrie ; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert. Dosages par titrage direct. Réaction support de titrage ; caractère quantitatif. Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.
- **Stratégie de la synthèse organique.** Protocole de synthèse organique : identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; calcul d'un rendement ; aspects liés à la sécurité ; coûts.
- **Sélectivité en chimie organique.** Composé polyfonctionnel : réactif chimiosélectif, protection de fonctions.
- **Culture scientifique et technique.** Relation science-société. Métiers de l'activité scientifique (partenariat avec une institution de recherche, une entreprise, etc.).

#### B.4. Spécificités des cycles 3 et 4

##### **Extraits du volet 1 – les spécificités du cycle de consolidation – cycle 3.**

Le cycle 2 a permis l'acquisition des outils de la lecture et de l'écriture de la langue française. Le cycle 3 doit consolider ces acquisitions afin de les mettre au service des autres apprentissages dans une utilisation large et diversifiée de la lecture et de l'écriture.

L'enseignement des sciences et de la technologie au cycle 3 a pour objectif de faire acquérir aux élèves une première culture scientifique et technique indispensable à la description et la compréhension du monde et des grands défis de l'humanité. Les élèves apprennent à adopter une approche rationnelle du monde en proposant des explications et des solutions à des problèmes d'ordre scientifique et technique. Les situations où ils mobilisent savoir et savoir-faire pour mener une tâche complexe sont introduites progressivement puis privilégiées.

##### **Extraits du volet 1 – les spécificités du cycle des approfondissements – cycle 4.**

L'élève œuvre au développement de ses compétences, par la confrontation à des tâches plus complexes où il s'agit de réfléchir davantage aux ressources qu'il mobilise, que ce soit des connaissances, des savoir-faire ou des attitudes. Il est amené à faire des choix, à adopter des procédures adaptées pour résoudre un problème ou mener un projet dans des situations nouvelles et parfois inattendues.

L'abstraction et la modélisation sont bien plus présentes désormais, ce qui n'empêche pas de rechercher les chemins concrets qui permettent de les atteindre. Toutes les disciplines y concourent : il s'agit de former des élèves capables de dépasser le cas individuel, de savoir disposer d'outils efficaces de modélisation valables pour de multiples situations et d'en comprendre les limites.

B.5. Ressource "fil rouge" disponible sur un site académique

Document 1. L'acidification des océans



Document 2. La coquille des mollusques. La coquille des mollusques est constituée d'un assemblage de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, appelé calcaire, et de matière organique. L'étude de la croissance des coquilles permet de reconstituer les variations de température de l'eau de mer ou d'un autre paramètre environnemental.

B.6. Extrait des programmes de sciences et technologie au cycle 3 et physique-chimie au cycle 4

**Extraits du volet 3 : les enseignements de sciences et technologie du cycle 3.**

**Matière – Attendu de fin de cycle :**

- Décrire les états et la constitution de la matière à l'échelle macroscopique.

Connaissances et compétences associées	Exemples de situations, d'activités et de ressources pour l'élève
<b>Décrire les états et la constitution de la matière à l'échelle macroscopique</b>	
<p>Mettre en œuvre des observations et des expériences pour caractériser un échantillon de matière.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diversité de la matière : métaux, minéraux, verres, plastiques, matière organique sous différentes formes. . .</li> <li>• L'état physique d'un échantillon de matière dépend de conditions externes, notamment de sa température.</li> <li>• Quelques propriétés de la matière solide ou liquide (par exemple : densité, solubilité, élasticité. . .).</li> <li>• La matière à grande échelle : Terre, planètes, Univers.</li> <li>• La masse est une grandeur physique qui caractérise un échantillon de matière.</li> </ul> <p>Identifier à partir de ressources documentaires les différents constituants d'un mélange.</p>	<p>Observer la diversité de la matière, à différentes échelles, dans la nature et dans la vie courante (matière inerte – naturelle ou fabriquée, matière vivante).</p> <p>La distinction entre différents matériaux peut se faire à partir de leurs propriétés physiques (par exemple : densité, conductivité thermique ou électrique, magnétisme, solubilité dans l'eau, miscibilité avec l'eau. . .) ou de leurs caractéristiques (matériaux bruts, conditions de mise en forme, procédés. . .).</p> <p>L'utilisation de la loupe et du microscope permet : l'observation de structures géométriques de cristaux naturels et de cellules.</p> <p>Des activités de séparation de constituants peuvent être conduites : décantation, filtration, évaporation.</p> <p>Observation qualitative d'effets à distances (aimants, électricité statique).</p>
<p>Mettre en œuvre un protocole de séparation de constituants d'un mélange.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaliser des mélanges peut provoquer des transformations de la matière (dissolution, réaction).</li> <li>• La matière qui nous entoure (à l'état solide, liquide ou gazeux), résultat d'un mélange de différents constituants.</li> </ul>	<p>Richesse et diversité des usages possibles de la matière : se déplacer, se nourrir, construire, se vêtir, faire une œuvre d'art.</p> <p>Le domaine du tri et du recyclage des matériaux est un support d'activité à privilégier.</p> <p>Les mélanges gazeux pourront être abordés à partir du cas de l'air.</p> <p>L'eau et les solutions aqueuses courantes (eau minérale, eau du robinet, boissons, mélanges issus de dissolution d'espèces solides ou gazeuses dans l'eau. . .) représentent un champ d'expérimentation très riche.</p> <p>Détachants, dissolvants, produits domestiques permettent d'aborder d'autres mélanges et d'introduire la notion de mélange de constituants pouvant conduire à une réaction (transformation chimique).</p> <p>Informier l'élève du danger de mélanger des produits domestiques sans s'informer</p>

**Extraits du volet 3 : les enseignements de physique-chimie du cycle 4.**

**Organisation et transformations de la matière – Attendu de fin de cycle :**

- Décrire la constitution et les états de la matière.

Connaissances et compétences associées	Exemples de situations, d'activités et de ressources pour l'élève
<b>Décrire la constitution et les états de la matière</b>	
<p>Caractériser les différents états de la matière (solide, liquide et gaz).</p> <p>Proposer et mettre en œuvre un protocole expérimental pour étudier les propriétés des changements d'état.</p> <p>Caractériser les différents changements d'état d'un corps pur.</p> <p>Interpréter les changements d'état au niveau microscopique.</p> <p>Proposer et mettre en œuvre un protocole expérimental pour déterminer une masse volumique d'un liquide ou d'un solide.</p> <p>Exploiter des mesures de masse volumique pour différencier des espèces chimiques.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Espèce chimique et mélange.</li> <li>• Notion de corps pur.</li> <li>• Changements d'états de la matière.</li> <li>• Conservation de la masse, variation du volume, température de changement d'état.</li> <li>• Masse volumique : relation <math>m = \rho \cdot V</math></li> </ul>	<p>Dans la continuité du cycle 2 au cours duquel l'élève s'est initié aux différents états de la matière, ce thème a pour but de lui faire découvrir la nature microscopique de la matière et le passage de l'état physique aux constituants chimiques.</p> <p>Mise en œuvre d'expériences simples montrant la conservation de la masse (mais non conservation du volume) d'une substance lors d'un changement d'état.</p> <p>Si l'eau est le principal support expérimental – sans en exclure d'autres – pour l'étude des changements d'état, on pourra exploiter des données pour connaître l'état d'un corps dans un contexte fixé et exploiter la température de changement d'état pour identifier des corps purs.</p> <p>L'étude expérimentale sera l'occasion de mettre l'accent sur les transferts d'énergie lors des changements d'état.</p> <p>L'intérêt de la masse volumique est présenté pour mesurer un volume ou une masse quand on connaît l'autre grandeur mais aussi pour distinguer différents matériaux. Un travail avec les mathématiques sur les relations de proportionnalité et les grandeurs-quotients peut être proposé.</p>

Concevoir et réaliser des expériences pour caractériser des mélanges. Estimer expérimentalement une valeur de solubilité dans l'eau. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solubilité.</li> <li>• Miscibilité.</li> <li>• Composition de l'air.</li> </ul>	Ces études seront l'occasion d'aborder la dissolution de gaz dans l'eau au regard de problématiques liées à la santé et l'environnement. Ces études peuvent prendre appui ou illustrer les différentes méthodes de traitement des eaux (purification, désalinisation... ).
---	---

### B.7. Cadre de rédaction

Cycle	Situations d'apprentissages			Connaissances et compétences associées
	Consignes(s) donnée(s) aux élèves et actions des élèves	Actions du professeur et conditions d'utilisation des ressources proposées	Trace écrite finale	

### B.8. Extrait d'un document de l'ITERG (Institut des Corps Gras) concernant les différentes étapes de raffinage :

Le raffinage des huiles brutes a pour but de séparer de la matière noble, différentes "impuretés" ou composés "indésirables" afin d'obtenir une huile de la qualité requise pour un bon usage et une bonne conservation et permettre sa transformation ultérieure éventuelle dans l'industrie agroalimentaire.

Il s'agit de fournir, d'une part au consommateur une huile raffinée répondant à ses attentes (huile limpide, peu colorée, plate de goût et stable) et d'autre part, de garantir à l'industriel utilisateur une huile dont les spécifications sont conformes à un cahier des charges précis et complet.

Le raffinage est défini par la réglementation nationale : il a pour but de maintenir ou d'améliorer les caractères organoleptiques et la stabilité des corps gras alimentaires et constitue un traitement licite des graisses et huiles comestibles à l'exception des huiles vendues sous la dénomination "huile vierge de ...".

Pour atteindre cet objectif, différentes opérations physico-chimiques sont nécessaires, elles-mêmes définies par la réglementation qui précise les substances autorisées (auxiliaires technologiques) pour leur mise en œuvre et, pour certaines d'entre elles, une limite maximale de résidu dans les corps gras raffinés.

Le raffinage se compose classiquement des opérations de dégommage ou conditionnement acide, neutralisation chimique, décoloration, désodorisation et dans certains cas, frigidation ou "winterisation".

#### **Dégommage ou conditionnement acide**

Cette opération permet l'élimination des phospholipides, facteurs d'instabilité qui tendent à troubler l'huile et induisent des colorations lors de son chauffage.

Pour certaines huiles, un premier dégommage (ou démulcination) peut être préalablement réalisé à l'eau. L'huile brute chauffée à 80 °C reçoit un ajout d'environ 3 % d'eau avant de passer dans un mélangeur rapide suivi d'un contacteur lent avant centrifugation : cette technique est employée en particulier pour l'huile de soja. Les gommes sont récupérées à la centrifugation et peuvent ainsi être valorisées après séchage ; on obtient ainsi la "lécithine" brute.

Pour des huiles brutes moins riches en phospholipides (colza, tournesol, arachide), on ne cherche pas à les récupérer spécifiquement par centrifugation ; on parle dans ce cas d'une étape de condi-

tionnement des mucilages qui se fait généralement par chauffage de l'huile à 60 – 80 °C, addition de 0,1 à 0,3 % d'acide phosphorique à 75 %, passage dans un mélangeur rapide puis dans un contacteur lent ; le mélange est ensuite envoyé à l'étape de neutralisation.

L'acide phosphorique est de loin l'acide le plus employé industriellement à cette étape.

#### **Neutralisation alcaline**

Cette étape permet essentiellement d'éliminer les acides gras libres [...] ainsi que divers composés résiduels (phospholipides, composés de nature protéique, etc.).

Le procédé traditionnel comprend les phases suivantes : addition d'une solution de soude, mélange, séparation par centrifugation, lavages à l'eau, séparation puis séchage sous vide.

Le procédé génère des pâtes de neutralisation [...] et des eaux de lavage qu'il faut pré-traiter avant rejet. La quantité de soude à employer est calculée à partir de l'acidité de l'huile exprimée le plus souvent en acidité oléique ou palmitique ; ainsi par exemple, pour une tonne d'huile d'acidité oléique de 1 % (qualité moyenne), il faut environ 10 kg de lessive de soude à 20 °Bé (soit une solution de soude de 166,7 g/litre).





**NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE**

## Document réponse à rendre avec la copie

Dans le tableau, le professeur a indiqué quelques pistes (en gras) pour aider le travail des élèves. Exposés depuis la classe de première à traiter la notion d'incertitudes, ces élèves disposent de données identiques à celles disponibles dans les annexes A.2. et A.4. et le professeur attend éventuellement des commentaires au moins qualitatifs des valeurs déterminées.

Les commentaires du professeur doivent explicitement éclairer les élèves sur leurs réussites et leurs erreurs, qui doivent être alors corrigées. Les compétences principalement travaillées dans les différentes parties doivent être repérées. Enfin, le niveau d'expertise confirmée est de A alors que la non-maîtrise de la compétence est repérée par la lettre D.

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><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><b>Information à rechercher :</b> Formule développée de l'huile concernée pour déterminer sa formule brute et donc sa masse molaire. Nous pourrons ensuite déterminer la quantité de matière d'huile contenue dans l'échantillon</p>						
<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><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>						

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><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><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><b>Communication :</b></p>						
Appréciation globale du professeur :						