

Durée : 2 heures Coefficient: 3

Les calculatrices de poche sont autorisées conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

Tout autre document est interdit.

La clarté du raisonnement et la qualité de la rédaction interviennent pour une part importante dans l'appréciation des copies.

L'huile d'olive est connue et fait l'objet d'échanges commerciaux depuis des millénaires comme en témoignent les amphores, servant à transporter le liquide doré, retrouvées autour du bassin méditerranéen. Apparaissant initialement en Syrie et en Palestine, les oliveraies sont présentes de nos jours dans le monde entier.

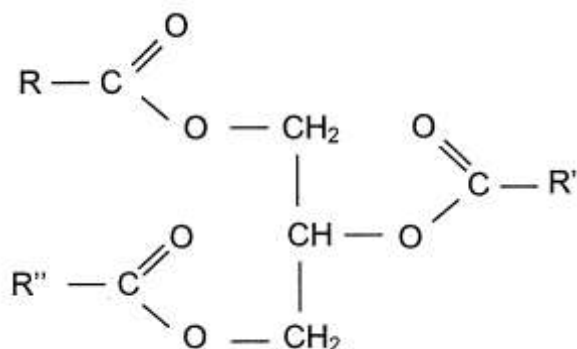
L'organisme qui sert actuellement de référence en ce qui concerne la description et la qualité de l'huile d'olive pour sa commercialisation est le Conseil Oléicole international.

L'huile d'olive, comme toutes les huiles végétales, contient de nombreuses espèces chimiques et fait l'objet de contrôles. Deux d'entre eux, l'indice d'acide (ou acidité libre) et l'indice d'iode, sont étudiés ci-dessous.

1. Indice d'acide d'une huile d'olive vierge (9 points)

Les acides gras sont des acides carboxyliques dont la chaîne carbonée est longue: elle comporte plus d'une dizaine d'atomes de carbone. Ils proviennent des corps gras naturels, d'où leur nom.

Les corps gras sont principalement constitués de triglycérides, c'est-à-dire de triesters d'acides gras et du glycérol. La formule générale d'un triglycéride est :



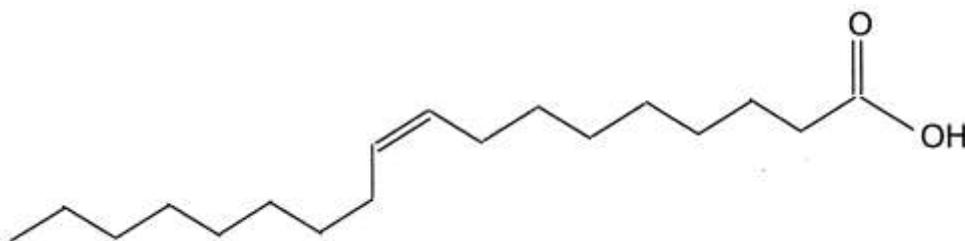
1.1. Le glycérol est le propan-1,2,3-triol.

a- En utilisant le nom systématique du glycérol et/ou la formule générale d'un triglycéride, donner la formule semi-développée du glycérol.

b- En notant R₁ et R₂ les groupements alkyles nécessaires, donner la formule générale d'un ester.

c- Justifier le terme de triester du glycérol donné à un triglycéride.

1.2. La formule topologique d'un acide gras, l'acide oléique, est représentée ci-dessous.



Le nom de l'acide oléique est l'acide (Z)-octadéc-9-énoïque.

a- L'acide oléique présente une stéréoisomérisation. Quelle est l'origine de l'existence de cette stéréoisomérisation?

b- Donner la formule topologique du stéréoisomère de l'acide oléique, ainsi que son nom.

c- Une énergie d'au moins 200 kJ.mol^{-1} est nécessaire pour passer d'un stéréoisomère à un autre. L'énergie moyenne d'agitation thermique d'une mole d'acide oléique est d'environ $3.R.T$, où R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Pourquoi le passage d'un stéréoisomère à l'autre est-il impossible à la température de 25°C ?

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

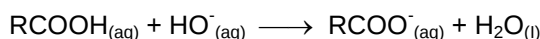
$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

1.3. Dans une huile végétale, telle que l'huile d'olive, une partie des acides gras n'est pas estérifiée: elle est dite libre. L'indice d'acide d'une huile est une mesure de cette fraction d'acides libres. Il doit être déterminé selon la norme ISO 660.

L'indice d'acide est le pourcentage en masse d'acides libres dans une huile, pourcentage calculé comme si tous les acides libres étaient l'acide oléique de masse molaire $M = 282 \text{ g.mol}^{-1}$. Pour une huile d'olive vierge, les normes imposent que l'indice d'acide soit inférieur à 3,3%.

Les acides libres présents dans un volume $V_h = 20 \text{ mL}$ d'une huile d'olive vierge sont dosés par une solution d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol. Toute la suite sera traitée en considérant que le milieu est aqueux.

L'équation de la réaction de dosage s'écrit donc:



a- Rappeler l'expression de la constante d'acidité K_A d'un couple acido-basique noté R-COOH/R-COO^{-} .

b- On donne à 25°C :

$$\text{p}K_A = \text{p}K_A (\text{R-COOH/R-COO}^{-}) = 5$$

$$\text{p}K_e = \text{p}K_A (\text{H}_2\text{O/ HO}^{-}) = 14$$

Exprimer la constante d'équilibre K de la réaction de dosage puis calculer sa valeur à 25°C .

c- Cette réaction peut-elle effectivement servir de support à un dosage ? Justifier.

d- À l'équivalence du dosage, quelle est l'espèce majoritairement présente (en dehors de l'eau et des ions spectateurs potassium K^{+}) ? Justifier. Que pouvez-vous en déduire concernant la valeur du pH?

e- Parmi les deux indicateurs colorés figurant dans le tableau ci-dessous, lequel vous semble approprié pour effectuer le dosage ? Justifier.

Indicateur	Zone de virage (pH)
Hélianthine	3,1-4,4
Rouge de crésol	7,2-8,8

f- La quantité de matière d'ions hydroxyde versée à l'équivalence, et donc la quantité de matière d'acides gras libres présente dans le volume V_h d'huile est $n_{\text{AL}} = 1,74 \text{ mmol}$.

En déduire l'indice d'acide de l'huile d'olive vierge étudiée.

Sa valeur est-elle conforme aux normes-?

Donnée :

Masse volumique de l'huile d'olive $\rho_h = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$

Dans le cas d'acides gras insaturés, comme c'est le cas pour l'acide oléique, une grande partie des molécules présentes dans une huile comporte des doubles liaisons: l'action du dioxygène de l'air sur ces liaisons doubles donne naissance à des peroxydes, à l'origine du rancissement de l'huile. Toutes les huiles végétales ne sont pas égales face à ce rancissement : plus la composition initiale d'une huile fait intervenir de molécules insaturées, plus l'huile sera sujette au rancissement. Pour quantifier cela, l'indice d'iode d'une huile est déterminé.

2. Indice d'iode d'une huile d'olive (5,5 points)

Pour déterminer l'indice d'iode d'une huile, une masse $m = 0,20 \text{ g}$ d'huile est mélangée, dans un solvant approprié, à 20 mL d'un réactif W contenant du diiode I_2 . En notant R-CH=CH-R' , une molécule insaturée présente dans l'huile, l'équation de la réaction chimique ayant lieu s'écrit :



2.1. Donner, en justifiant brièvement, la nature de cette réaction, en choisissant parmi les propositions suivantes:

- addition nucléophile;
- addition électrophile;
- substitution nucléophile ;
- substitution électrophile.

Après avoir laissé reposer le mélange 40 minutes à l'obscurité en remuant de temps en temps, le diiode restant est extrait de la phase organique et dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_{\text{thio}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions thiosulfate.

Le volume équivalent obtenu est: $V_E = 8,1 \text{ mL}$.

La concentration en diiode du réactif W n'étant pas connue, un témoin est réalisé, dans les mêmes conditions, mais sans introduire d'huile.

Le dosage du diiode introduit dans le témoin donne un volume équivalent $V_T = 21,8 \text{ mL}$.

Les couples mis en jeu dans la réaction de dosage sont: $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$.

2.2. Établir, en passant par les demi-équations électroniques, l'équation chimique de la réaction de dosage du diiode.

2.3. Donner la relation existant entre:

la quantité de matière n_r de diiode ayant réagi avec les molécules insaturées de l'huile

la quantité de matière n_d de diiode dosée pour le mélange ayant contenu l'huile

la quantité de matière t de diiode introduite.

2.4. Exprimer, en fonction de C_{thio} et des volumes appropriés, les quantités de matière n_d et n_t . Justifier.

2.5. En déduire que : $n_r = c_{\text{thio}} \cdot \frac{V_T - V_E}{2}$

2.6. En déduire la masse m_r de diiode ayant réagi.

Donnée : Masse molaire atomique de l'élément iode $M(\text{I}) = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$

L'indice d'iode est la masse de diiode (exprimée en grammes) capable de se fixer sur les insaturations présentes dans 100 g d'huile.

2.7. Déterminer l'indice d'iode de l'huile d'olive.

3. Acheminement des crus jusqu'à la cuve d'assemblage (5,5 points)

Données : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

On rappelle le théorème de Bernoulli généralisé pour un fluide s'écoulant de M_1 vers M_2 :

$$\left(\frac{v_{M_2}^2}{2.g} + Z_{M_2} + \frac{P_{M_2}}{\rho.g} \right) - \left(\frac{v_{M_1}^2}{2.g} + Z_{M_1} + \frac{P_{M_1}}{\rho.g} \right) = h_{MT} - J$$

où

g est l'intensité de la pesanteur terrestre: $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$

ρ est la masse volumique du fluide : pour l'huile, $\rho_h = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$

v désigne les vitesses d'écoulement,

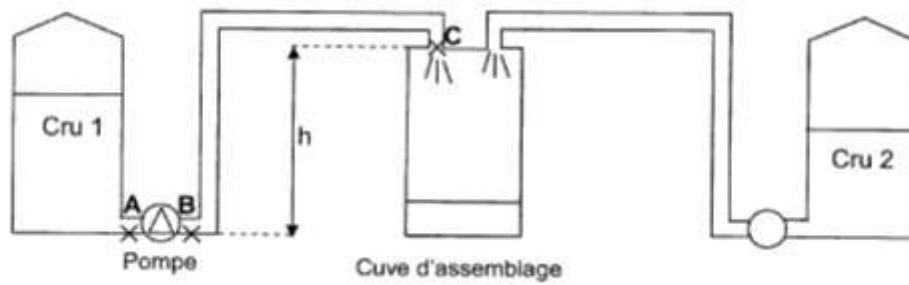
P les pressions aux points considérés

z désigne les altitudes de ces points

h_{MT} est la hauteur manométrique d'une éventuelle pompe se situant entre ces points

J est la perte de charge globale entre ces points

L'huile d'olive d'un des crus est acheminée vers la cuve d'assemblage par une canalisation de diamètre constant $D = 10,0 \text{ cm}$ et de longueur $L = AC \approx BC = 20,0 \text{ m}$. Les cuves ont une hauteur h de $8,0 \text{ m}$.



On se place en régime stationnaire et l'huile est considérée comme un fluide incompressible. À la vitesse d'écoulement $y = 0,50 \text{ m.s}^{-1}$, les pertes de charge entre B et C sont estimées à $2,0 \text{ cm}$ par mètre de canalisation.

- 3.1. Donner l'origine physique de ces pertes de charge entre B et C.
- 3.2.
 - a- Le régime étant stationnaire, que pouvez-vous dire du débit volumique Q_v de l'écoulement?
 - b- Rappeler l'expression du débit volumique dans le cas d'un fluide incompressible. En déduire que la vitesse de l'écoulement le long de la canalisation est constante.
 - c- Calculer la valeur du débit volumique Q_v .
- 3.3.
 - a- Déterminer, en mètres, la valeur des pertes de charge J entre B et C.
 - b- Donner l'expression du théorème de Bernoulli entre B et C. Simplifier cette expression, notamment compte tenu de la réponse apportée à la question 3.2.a.
 - c- Rappeler le nom de l'unité du système international de pression.
 - d- Sachant que $P_C = P_{\text{atm}} = 1,01 \text{ bar}$, calculer la pression en B.