L'huile d'olive, matière première et aliment

Bac S 2015 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 À quelle famille de fonction appartiennent les TAG ?

La formule de l'oléine montre trois fois le groupe caractéristique $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}-\mathrm{C}$ (un carbone doublement lié à un oxygène et simplement lié à un autre oxygène, lui-même lié à un carbone).

Les TAG appartiennent à la famille des **esters** (ce sont des triesters).

PIÈGE
Répondre « acide carboxylique » à cause du nom « acide gras ». Dans un TAG, l'oxygène du groupe $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}^-$ est lié à un carbone du glycérol, pas à un hydrogène.

1.2 Compléter le protocole avec les étapes permettant d'obtenir un « pain » de savon utilisable en cosmétique.

À la fin du protocole, le savon solide est en suspension dans un liquide qui contient encore de la soude en excès, de l'éthanol, du glycérol et de l'eau salée. Étapes à ajouter :

- **filtrer** le mélange sous pression réduite (filtre Büchner) pour récupérer le savon solide ;
- **rincer** le solide avec un peu d'eau salée froide, jusqu'à éliminer la soude, corrosive pour la peau (le pH de l'eau de rinçage peut être contrôlé au papier pH) ;
- **sécher** le savon, puis le **mouler** en pain et le laisser durcir.

Filtration, rinçage pour éliminer la soude, séchage puis moulage.

COMPRENDRE
Le savon est très peu soluble dans l'eau salée : c'est pour cela qu'il précipite à la dernière étape du protocole (relargage) et qu'on le rince à l'eau salée froide plutôt qu'à l'eau pure.

1.3 Quel est le rendement de la synthèse du savon au laboratoire, sachant que 6,6 g de savon ont été obtenus ?

Données utiles $m_{\text{oléine}} = 13{,}6$ g ; $M_{\text{oléine}} = 884\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{savon}} = 304\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $m_{\text{exp}} = 6{,}6$ g ; soude en excès

La soude est en excès : l'oléine est le réactif limitant.

D'après l'équation, une mole d'oléine donne trois moles d'oléate de sodium :

$$n_{\text{max}} = 3\,n_{\text{oléine}} = 3 \times \frac{m_{\text{oléine}}}{M_{\text{oléine}}} = 3 \times \frac{13{,}6}{884} = 4{,}62 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Masse maximale de savon : $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M_{\text{savon}} = 4{,}62 \times 10^{-2} \times 304 = 14{,}0$ g.

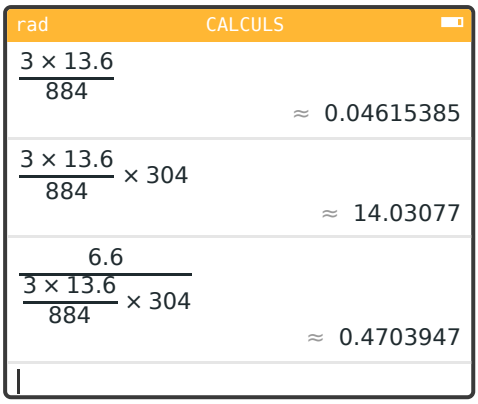
Rendement : $\eta = \dfrac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \dfrac{6{,}6}{14{,}0} = 0{,}47$

$\eta = 0{,}47$, soit un rendement de 47 %.

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 devant l'oléate de sodium : le rendement calculé dépasserait alors 100 %, ce qui est impossible.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise (6,6 g). Les valeurs intermédiaires sont gardées dans la calculatrice sans être arrondies.

À LA CALCULATRICE



1.4.1 Représenter, sur l'annexe, les flèches courbes rendant compte du mécanisme des trois étapes. Justifier précisément l'orientation de ces flèches.

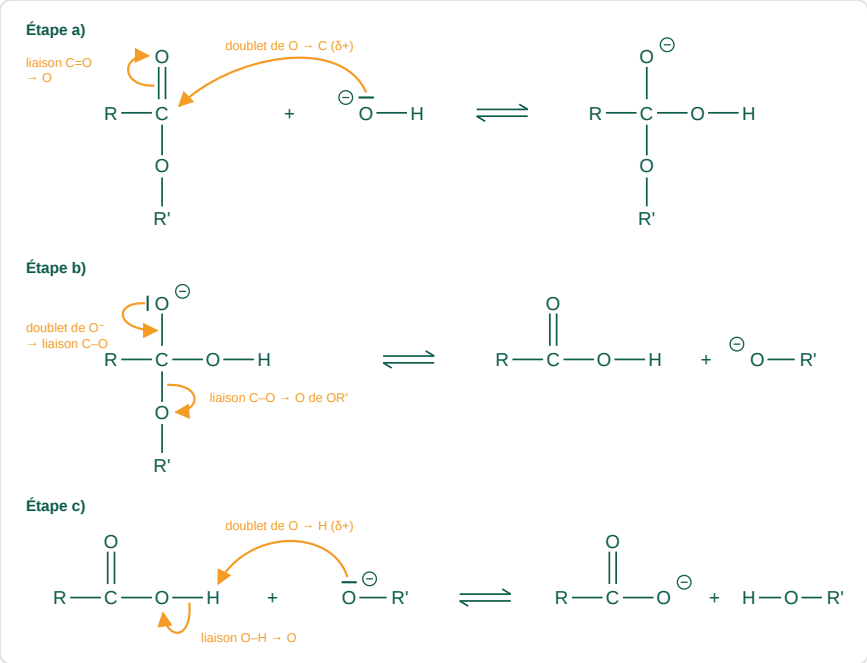
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part d'un **site donneur** (doublet non liant ou doublet de liaison) et pointe vers un **site accepteur** (atome pauvre en électrons).

- **Étape a)** L'oxygène est plus électronégatif que le carbone : le carbone du groupe ester porte une charge partielle $\delta+$, c'est un site accepteur. L'oxygène de $\mathrm{HO^-}$, chargé négativement, est donneur : une flèche part d'un de ses doublets non liants vers ce carbone. Le carbone ne pouvant pas avoir plus de quatre liaisons, un doublet de la liaison $\mathrm{C{=}O}$ bascule sur l'oxygène.
- **Étape b)** Un doublet non liant de l'oxygène chargé négativement se rabat entre O et C pour reformer la liaison double ; le doublet de la liaison $\mathrm{C{-}OR'}$ bascule sur l'oxygène de $\mathrm{OR'}$, plus électronégatif que le carbone.
- **Étape c)** L'hydrogène du groupe carboxyle, lié à un oxygène plus électronégatif, porte une charge $\delta+$: un doublet non liant de l'oxygène de $\mathrm{R'O^-}$ l'attaque, et le doublet de la liaison $\mathrm{O{-}H}$ bascule sur l'oxygène.

Deux flèches par étape, toujours du site donneur de doublet vers le site accepteur (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
Faire partir une flèche d'un atome pauvre en électrons, d'une charge $\delta+$ ou d'un H. Une flèche courbe suit les électrons : elle part toujours d'un doublet, jamais d'un atome qui en manque.

MÉTHODE
Pour vérifier : chaque liaison formée dans le produit correspond à une flèche qui arrive entre deux atomes ; chaque liaison rompue, à une flèche qui en part. La charge totale se conserve à chaque étape.



1.4.1 · Annexe complétée : les flèches courbes (en orange) partent d'un doublet et pointent vers le site accepteur

1.4.2 Pour chacune des trois étapes, indiquer la catégorie de la réaction.

- Étape a) : deux réactifs s'assemblent en un seul produit, et la double liaison $\mathrm{C{=}O}$ devient simple : c'est une **addition**.
- Étape b) : un seul réactif donne deux produits, et une double liaison $\mathrm{C{=}O}$ se forme : c'est une **élimination**.
- Étape c) : un ion $\mathrm{H^+}$ est transféré de l'acide RCOOH à la base $\mathrm{R'O^-}$: c'est une **réaction acide-base**.

a) addition ; b) élimination ; c) réaction acide-base.

COMPRENDRE
Le bilan des étapes a) et b) est une substitution : le groupe $\mathrm{OR'}$ de l'ester est remplacé par OH. Mais prise séparément, aucune des trois étapes n'est une substitution.

2.1.1 Pourquoi le technicien utilise-t-il comme solvant un mélange d'éthanol et d'éther alors qu'aucune de ces espèces n'intervient dans la réaction du titrage ?

D'après les données, l'huile d'olive n'est pas miscible à l'eau mais elle est miscible au mélange éthanol-éther. La solution titrante est elle aussi préparée dans l'éthanol.

Ce solvant permet d'obtenir un mélange homogène : l'acide oléique de l'huile et les ions hydroxyde sont dans une même phase et peuvent réagir.

COMPRENDRE
Avec deux phases non miscibles, les réactifs ne se rencontreraient qu'à l'interface : la réaction serait lente et le virage de l'indicateur impossible à repérer précisément.

2.1.2 Les volumes d'huile et d'éthanol ont-ils été prélevés avec la même verrerie ? Justifier.

Données utiles $V_{\text{huile}} = (20{,}0 \pm 0{,}1)$ mL ; $V_{\text{éthanol}} = (40 \pm 1)$ mL

Les incertitudes sont très différentes : 0,1 mL sur le volume d'huile, 1 mL sur le volume d'éthanol.

- L'huile contient l'espèce titrée : son volume doit être connu précisément, il est prélevé à la **pipette jaugée** de 20,0 mL.
- L'éthanol n'est qu'un solvant : son volume n'intervient pas dans le calcul, une **éprouvette graduée** suffit.

Non : pipette jaugée pour l'huile, éprouvette graduée pour l'éthanol.

MÉTHODE
L'incertitude annoncée renseigne sur la verrerie : environ 0,1 mL ou moins pour une pipette jaugée, une burette ou une fiole jaugée ; environ 1 mL pour une éprouvette graduée.

2.1.3 Le technicien du laboratoire doit-il prendre des mesures de précautions particulières ?

Oui.

- La potasse (ions HO^-) est corrosive : port de la blouse, de lunettes de protection et de gants.
- L'éthanol et l'éther sont volatils et très inflammables, et leurs vapeurs sont nocives : travail sous hotte, loin de toute flamme et de toute source de chaleur.

Blouse, lunettes et gants ; manipulation sous hotte, loin de toute flamme.

2.1.4 Quel type d'analyse le technicien a-t-il mis en œuvre ?

Il verse progressivement une solution de concentration connue jusqu'au virage d'un indicateur coloré, qui repère l'équivalence.

C'est un **titrage** (dosage par titrage direct) acido-basique **colorimétrique** ; il sert ici de contrôle de qualité de l'huile.

COMPRENDRE
Un titrage est une méthode destructive : l'acide oléique dosé est consommé par la réaction. Un dosage par étalonnage, lui, ne met en jeu aucune réaction chimique.

2.2.1 Déterminer la masse m_a d'acide oléique contenu dans le volume d'huile prélevé.

Données utiles $C_b = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_e = 10{,}4$ mL ; $M_{\text{acide oléique}} = 282\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. D'après l'équation $\text{RCOOH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (une mole pour une mole) :

$$n_a = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_b\, V_e$$

$$m_a = n_a\, M_{\text{acide oléique}} = C_b\, V_e\, M_{\text{acide oléique}}$$

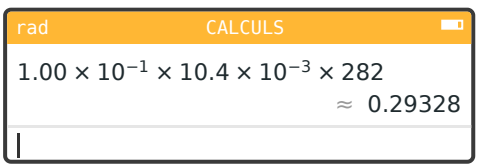
$$m_a = 1{,}00 \times 10^{-1} \times 10{,}4 \times 10^{-3} \times 282 = 0{,}293\ \text{g}$$

$m_a = 0{,}293$ g

PIÈGE
Laisser V_e en millilitres : on trouverait 293 g d'acide dans 20 mL d'huile. Le volume d'huile, lui, n'intervient pas dans ce calcul.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_b, V_e et M. Le résultat est cohérent avec l'ordre de grandeur de 0,3 g annoncé à la question 2.2.3.

À LA CALCULATRICE



2.2.2 Donner un encadrement de la masse m_a, l'incertitude $U(m_a)$ étant donnée par la relation $\left(\frac{U(m_a)}{m_a}\right)^2 = \left(\frac{U(V_e)}{V_e}\right)^2 + \left(\frac{U(c_b)}{c_b}\right)^2$.

Données utiles $m_a = 0{,}293$ g (2.2.1) ; $V_e = (10{,}4 \pm 0{,}1)$ mL ; $C_b = (1{,}00 \pm 0{,}02) \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}

$$U(m_a) = m_a\sqrt{\left(\frac{U(V_e)}{V_e}\right)^2 + \left(\frac{U(C_b)}{C_b}\right)^2}$$

$$U(m_a) = 0{,}293 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{10{,}4}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2} = 6{,}5 \times 10^{-3} \text{ g}$$

L'incertitude est arrondie par excès à un chiffre significatif : $U(m_a) = 0{,}007$ g, d'où $m_a = (0{,}293 \pm 0{,}007)$ g.

$0{,}286 \text{ g} \leqslant m_a \leqslant 0{,}300 \text{ g}$

PIÈGE
Oublier la racine carrée, ou oublier de multiplier par m_a : la relation donne le carré de l'incertitude relative, pas $U(m_a)$.

COMPRENDRE
Les rapports sont sans unité : on peut garder V_e en mL et simplifier le facteur 10^{-1} de C_b. C'est la concentration (2 %) qui pèse le plus dans l'incertitude, devant le volume (1 %).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.293 \times \sqrt{\left(\frac{0.1}{10.4}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{1.00}\right)^2} \approx 0.006502063$

$0.293 - 0.007 \approx 0.286$

$0.293 + 0.007 \approx 0.3$

2.2.3 En admettant que m_a soit de l'ordre de 0,3 g, déterminer à quelle catégorie d'huile d'olive cette huile appartient. Présente-t-elle des atouts nutritionnels et diététiques ?

Données utiles $m_a \approx 0{,}3$ g ; $V_{\text{huile}} = 20{,}0$ mL ; $\rho_{\text{huile}} = 0{,}92$ g · mL^{-1} ; tableau des taux d'acidité

Masse de l'échantillon d'huile titré : $m_{\text{huile}} = \rho_{\text{huile}} \times V_{\text{huile}} = 0{,}92 \times 20{,}0 = 18{,}4$ g.

Le taux d'acidité est la masse d'acide libre pour 100 g d'huile :

$$\text{taux} = \frac{m_a}{m_{\text{huile}}} \times 100 = \frac{0{,}3}{18{,}4} \times 100 = 1{,}6\ \%$$

Ce taux est supérieur à 0,8 % (l'huile n'est pas « extra vierge ») et inférieur à 2 % : c'est une huile d'olive **vierge**.

D'après le texte, les qualités nutritionnelles et diététiques sont avérées pour les huiles « vierge » ou « extra vierge ».

Taux d'acidité d'environ 1,6 % : huile d'olive « vierge », qui présente donc des atouts nutritionnels et diététiques.

PIÈGE
Diviser 0,3 g par 20 : le taux se rapporte à 100 g d'huile, pas à 100 mL. Il faut passer par la masse volumique.

COMPRENDRE
Avec $m_a = 0{,}293$ g, on trouve aussi 1,6 %. Le taux « ≤ 0,3 % » de l'huile raffinée ne doit pas tromper : cette huile a été traitée chimiquement, elle n'est pas « vierge ».

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.92 \times 20.0 \approx 18.4$

$\frac{0.3}{0.92 \times 20.0} \times 100 \approx 1.630435$