

# CONCOURS REGIONAL DES OLYMPIADES DE LA CHIMIE 1999

## EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES

---

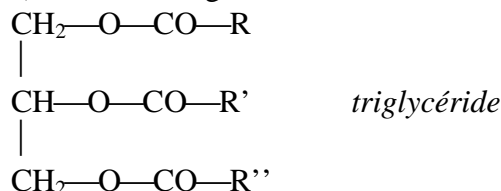
### Buts :

- **Première Partie :** réaction entre la 2,4-DNPH et les fonctions carbonyles d'un échantillon de matière grasse
- **Deuxième Partie :** extraction des hydrazones formées
- **Troisième Partie :** dosage et détermination de la quantité de fonctions carbonyles par spectroscopie d'absorption (méthode de Lohman)

### Données :

- **Matière grasse :**

Les corps gras d'origine végétale ou animale (beurre, huile d'arachide, huile de lin, ...) sont des triesters du glycérol  $\text{HOCH}_2\text{—CHOH—CH}_2\text{OH}$  et d'acides aliphatiques linéaires à longues chaînes carbonées (acides gras), de la forme générale :



Les glycérides qui correspondent à des acides gras comportant des doubles liaisons sur la chaîne carbonée (acides gras non saturés) sont liquides à la température ordinaire (huiles), alors que ceux qui n'en comportent pas (acides gras saturés) sont solides (graisses). Il en résulte que l'hydrogénation catalytique d'une huile la transforme en une graisse.

Cette opération est couramment pratiquée sur des huiles végétales non directement consommables (coton, soja) pour obtenir des margarines, substituts du beurre. Ce traitement a l'avantage de supprimer la tendance au *rancissement* ; celui-ci consiste, en effet, en une oxydation lente par le dioxygène de l'air au niveau des doubles liaisons et elle ne peut se produire dans un glycéride saturé.

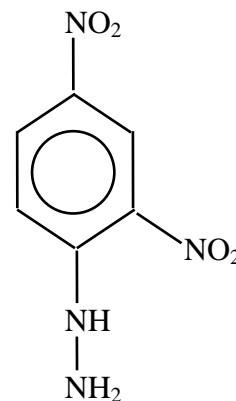
Parmi les composés intermédiaires d'oxydation des corps gras, on rencontre des cétones et des aldéhydes précurseurs ou responsables de la saveur *rance*.

- **2,4 - Dinitrophénylhydrazine**

Formule :

Produit solide de couleur jaune

Caractéristiques : Soluble dans l'eau  
Soluble dans l'hexane  
Soluble en partie dans l'éthanol



- **n-hexane** :

Formule : C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Caractéristiques : Non miscible à l'eau  
Inflammable

Densité : 0,66

- **Méthanol** :

Formule : CH<sub>3</sub>—OH

Caractéristiques : Miscible à l'eau  
Inflammable  
Volatil et toxique

Densité : 0,79

- **Hydrazone** :

Caractéristiques : plus soluble dans l'hexane que dans le mélange (eau-éthanol)

**Matériel :**

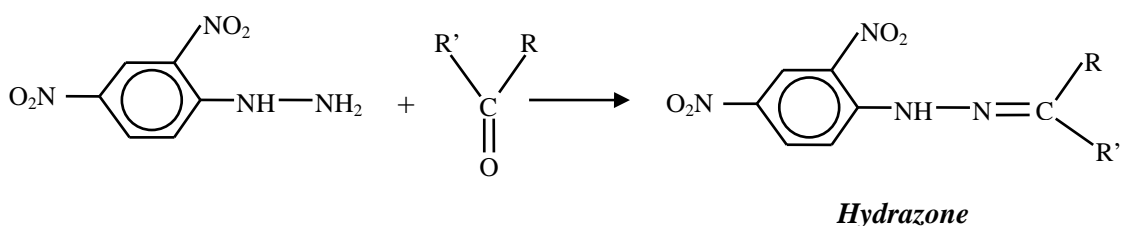
- 2 erlenmeyers de 100 mL
- 1 pipette Pasteur
- 2 bouchons
- matière grasse : huile de tournesol
- 2,4-DNPH en solution aqueuse acide
- éprouvette de 10 mL
- thermomètre + bain marie
- chauffe-ballon avec élévateur
- pinces et noix de fixation
- hexane
- éprouvette de 25 mL
- 1 pipette de 10 mL
- 1 pipette de 5 mL
- balance analytique

## Première Partie :

### Mode opératoire

- **Manipulation :**  
Introduire 300 mg de matière grasse à 0,1 mg près dans un erlen,  
+ 5 mL d'hexane  
+ 10 mL de solution de 2,4-DNPH fournie en milieu acide.
- Boucher et maintenir le bouchon avec un parafilm, puis placer 1 heure au bain marie à 50°C.

La réaction entre la DNPH et les fonctions carbonyles peut être schématisée de la façon suivante :



**On peut mettre à profit le temps nécessaire à la réaction pour commencer à préparer le témoin indispensable à l'interprétation des résultats et poursuivre la deuxième partie.**

### **Préparation du témoin :**

- Dans un deuxième erlenmeyer, mélanger 5mL d'hexane et 10 mL de solution de 2,4-DNPH sans y introduire de matière grasse.  
Il ne sera pas utile de chauffer au bain-marie ce témoin.

=> **Question 1 : De quel type de réaction s'agit-il (addition, substitution, élimination, condensation) entre la fonction carbonyle et la DNPH ? Préciser les propriétés que l'on peut attribuer à chacun de ces réactifs.**

## **Deuxième Partie : extraction des hydrazones**

### **Matériel :**

- ampoule à décanter plus support
- 2 béchers de 50 mL
- 2 erlenmeyers
- pipette Pasteur
- méthanol purifié
- solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 0,1 %
- hexane
- sulfate de magnésium ou de sodium passé à l'étuve
- entonnoir muni de laine de verre plus support pour filtration
- 2 fioles jaugées de 100 mL

### **Manipulation :**

- On accomplira l'extraction de la même manière pour le témoin et l'échantillon à étudier.
- Arrêter le chauffage ; le mélange se compose de deux phases : une phase aqueuse et une phase organique.

**=> Question 2 : où se trouve la phase organique ? justifier**

- Afin d'extraire les hydrazones (toutes les récupérer dans une même phase), introduire, sous la hotte, 15 mL de méthanol purifié (toxique !), 10 mL d'hydrogénocarbonate de sodium à 0,1 %, puis transvaser le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter. Rajouter environ 10 mL d'hexane (penser à rincer l'eren). L'huile modifiée est très soluble dans l'hexane.
- Boucher l'ampoule à décanter, la retourner et l'agiter en évitant que le bouchon ne parte; de temps à autres, procéder à un dégazage en ouvrant le robinet, ampoule toujours retournée (attention aux projections !)
- Poser l'ampoule sur son support, enlever le bouchon et laisser décanter

**=> Question 3 : qu'observe-t-on ? Comparer la densité du mélange eau-méthanol et celle de l'hexane. Où se trouve les hydrazones : dans la phase du dessus ou du dessous ? Justifier.**

<b>⇒ Faire vérifier la réponse par le professeur avant de continuer la manipulation</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------

- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer
- Recommencer 2 fois de suite : réintroduire la phase hydroalcoolique dans l'ampoule, rajouter 15 mL d'hexane. Recueillir la phase organique dans le même erlenmeyer.
- Y ajouter quelques pointes de spatule de sulfate de magnésium anhydre et laisser agir quelques secondes tout en agitant.

**=> Question 4 : à quoi sert le produit anhydre ?**

- Filtrer la solution sur laine de verre et récupérer directement le filtrat dans la fiole jaugée de 100 mL. Rincer l'erenmeyer puis la laine de verre avec de l'hexane et la presser éventuellement. Compléter à 100 mL avec de l'hexane.
- Procéder de la même manière avec le témoin.

### **Troisième Partie :**

#### **Dosage des fonctions carbonyles selon la méthode de Lohman :**

##### **Matériel :**

- Spectrophotomètre UV-visible calé à 353 nm
- 2 cuves

##### **Manipulation :**

Lire l'absorbance à 353 nm pour l'échantillon à étudier après avoir réalisé le zéro avec le témoin préparé.

Une solution éclairée en lumière monochromatique peut absorber une partie de la lumière reçue. BEER et LAMBERT ont montré que l'absorbance  $A$  d'une solution est donnée par la relation :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

$l$  est l'épaisseur de la cuve traversée par la lumière (ici,  $l = 1$  cm)

$\epsilon$  est un facteur qui dépend du soluté et de la longueur d'onde utilisée

$c$  est la concentration molaire en  $\text{mol.L}^{-1}$  des fonctions carbonyles

Il a été établi que  $\epsilon = 24700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

=> **Faire vérifier l'observation par le professeur**

=> **Question 5 : quel est l'intérêt de préparer un témoin ?**

=> **Question 6 : A 353 nm, de quelle couleur visible sommes-nous le plus proche ?**

## EXPLOITATION DU RESULTAT DU DOSAGE :

1. **A partir de la formule générale de la phénylhydrazone, justifier le fait que le composé formé soit coloré ?**  
**Les phénylhydrazones sont jaunes, orange ou rouge : quelle couleur et dans quel domaine de longueurs d'ondes absorbent-elles ?**
  
2. **Déterminer la concentration en mol.L<sup>-1</sup> des fonctions carbonyles.**
  
3. **Déterminer le nombre de fonctions carbonyles contenues dans la fiole jaugée.**
  
4. **Déterminer le nombre de fonctions carbonyles contenues dans la masse  $m$  de matière grasse introduite initialement.**
  
5. **Déterminer le nombre de fonctions carbonyles que renferme 1 kg de matière grasse.**
  
6. Dans l'industrie, on exprime plutôt la teneur en fonctions carbonyles présentes en gramme d'oxygène carbonyle par kg de matière grasse.  
**Calculer la teneur en fonctions carbonyles de l'huile étudiée.**  
Une matière grasse commerciale doit avoir une teneur inférieure à 0,15 g d'oxygène par kg. Elle est rance dès que la teneur est supérieure à 0,30g d'oxygène par kg. **Qu'en est-il de l'huile étudiée ?**
  
7. **La DNPH ne permet pas de distinguer les cétones et les aldéhydes. Citer un test spécifique des aldéhydes et un test spécifiques des cétones.**