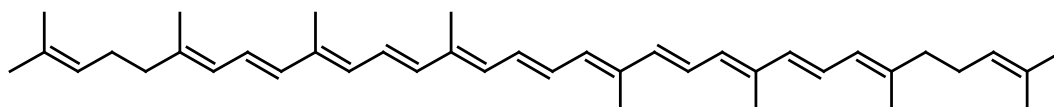


Exercice 1 – La tomate, un fruit plein de ressources (9 points)

La tomate est un fruit originaire d'Amérique du Sud. Consommée crue ou cuite, elle est devenue incontournable dans de nombreuses gastronomies. Elle est une source remarquable en antioxydants comme le lycopène et les vitamines A et C.

Dans cet exercice, on étudie l'effet protecteur sur l'organisme des antioxydants de la tomate, plus particulièrement de l'un d'entre eux, le lycopène, dont la formule topologique est donnée ci-dessous :



1. Extraction du lycopène de la tomate

Le lycopène est le principal antioxydant présent dans la tomate et c'est aussi le pigment qui participe à sa couleur. On cherche à extraire le lycopène de la tomate afin de l'utiliser ensuite comme réactif dans la synthèse de molécules organiques.

Données :

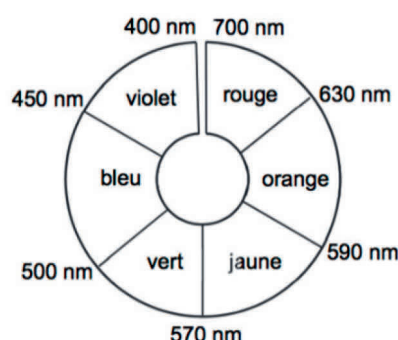
- masse molaire moléculaire du lycopène : $M_{\text{lycopène}} = 536 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- tableau comparatif de propriétés physico-chimiques de différents solvants (à 20 °C) :

Solvant	Eau	Éthanol	Acétate d'éthyle	Dichlorométhane
Miscibilité avec l'eau	Totale	Totale	Faible	Nulle
Densité	1,00	0,79	0,90	1,33
Solubilité du lycopène	Très faible	Moyenne	Très grande	Très grande
Pictogrammes de sécurité	—			

- données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O–H	C–H	C=C	C=O
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3200 – 3700	2850 – 3100	1620 – 1680	1650 – 1730
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

- cercle chromatique :



Le protocole d'extraction du lycopène de la tomate mis en œuvre est le suivant :

- broyer finement 25 g de tomate fraîche puis ajouter 50 mL d'eau distillée et 75 mL d'acétate d'éthyle ;
- laisser macérer sous agitation pendant une dizaine de minutes ;
- filtrer sous vide puis transvaser le filtrat dans une ampoule à décanter ;
- récupérer la phase organique et l'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle pour obtenir une solution notée S_1 .

Q1. Donner deux arguments en faveur de l'utilisation de l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction du lycopène de la tomate.

Q2. Réaliser le schéma de l'ampoule à décanter après décantation et indiquer les positions relatives des phases organique et aqueuse en précisant dans quelle phase se situe le lycopène.

On dispose d'une solution de référence contenant du lycopène, de concentration $C_0 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, notée S_0 . Pour déterminer la masse de lycopène extraite de la tomate contenue dans la solution S_1 , on réalise d'une part le spectre UV-visible de la solution de référence S_0 et d'autre part celui de la solution S_1 . Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 1.

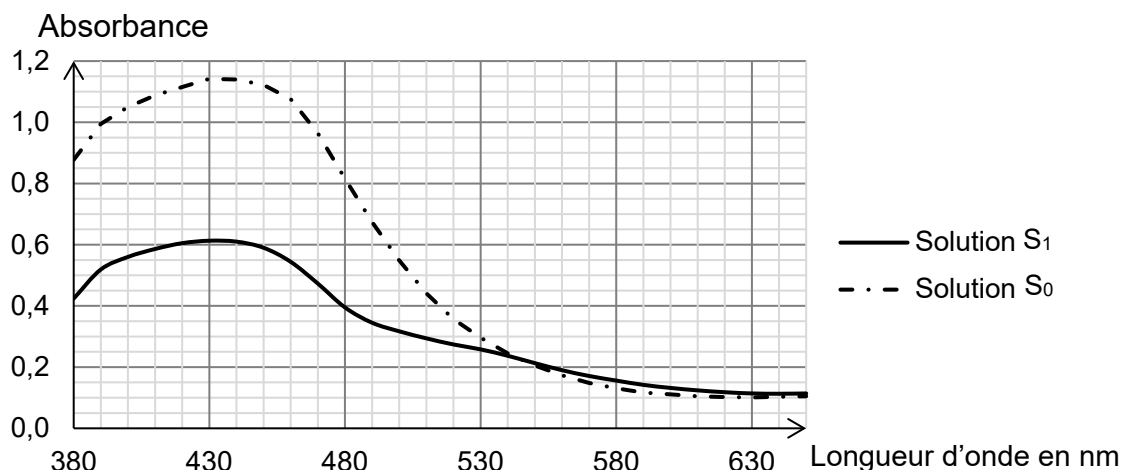


Figure 1. Spectres d'absorption des solutions S_0 et S_1

Q3. Justifier la couleur jaune de la solution S_0 .

Q4. En utilisant la loi de Beer-Lambert, montrer que la concentration en lycopène dans la solution S_1 est proche de $C_1 = 0,95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q5. En déduire la masse de lycopène extraite. Commenter, sachant que 100 g de tomate fraîche contiennent quelques milligrammes de lycopène.

2. Le lycopène, une espèce chimique pleine de ressources

Au laboratoire, on peut synthétiser de nouveaux antioxydants à partir du lycopène. L'espèce (1) ci-dessous est obtenue au laboratoire à partir du lycopène. Elle est elle-même employée comme réactif de la synthèse de l'espèce (2), connue pour son pouvoir antioxydant encore plus grand que celui du lycopène.

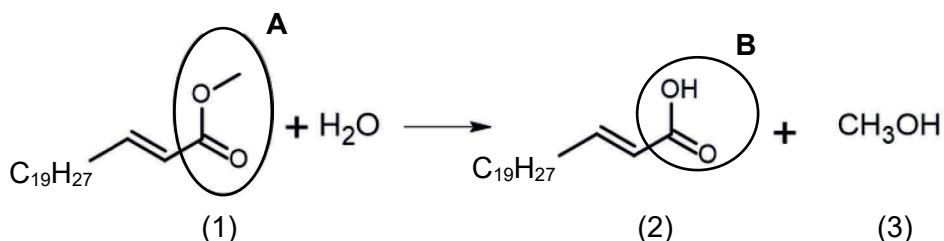


Figure 2. Équation de la réaction de synthèse de l'espèce (2) à partir de l'espèce (1)

Q6. Nommer les familles chimiques associées aux groupes caractéristiques **A** et **B** entourés sur la figure 2.

Q7. Choisir la catégorie de réaction qui correspond à l'équation représentée en figure 2, parmi les catégories de réaction suivantes : substitution, élimination ou addition. Justifier.

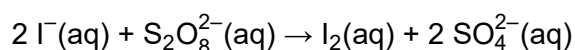
Q8. Expliquer en quoi l'étude comparative des spectres IR du réactif (1) et du produit obtenu, isolé après purification et séchage, permettrait de vérifier que la synthèse a bien eu lieu.

3. Modélisation des propriétés antioxydantes de la tomate

Dans le corps humain, la dégradation des molécules organiques des cellules peut se faire par des espèces appelées « radicaux libres », qui sont des oxydants puissants. Cette dégradation contribue au vieillissement cellulaire ; le lycopène peut être utilisé pour le combattre.

Dans cette partie, on modélise le vieillissement par une réaction d'oxydoréduction simple qu'on appelle « réaction modèle ». Cette transformation est considérée comme totale et fait intervenir les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- .

L'équation de réaction est :



Q9. Écrire les deux demi-équations électroniques et les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu dans la « réaction modèle ».

Q10. Justifier alors que les ions peroxodisulfate jouent le même rôle que les radicaux libres lors de la transformation chimique.

On veut étudier l'influence de la présence de lycopène sur la transformation chimique. Dans un premier temps, on suit l'évolution temporelle de la « réaction modèle » sans ajout de lycopène.

On introduit dans un bécher 20 mL d'eau distillée et 5 mL de solution d'iodure de potassium de concentration égale à $C = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Puis, on y ajoute le plus rapidement possible un volume $V = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxodisulfate de sodium de concentration en ions peroxodisulfate $[S_2O_8^{2-}]_i = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On déclenche le chronomètre à cet instant. Une série de mesures permet de suivre l'évolution temporelle de la concentration en ions peroxydisulfate dans le mélange. On obtient alors les résultats présentés en figure 3 ci-dessous :

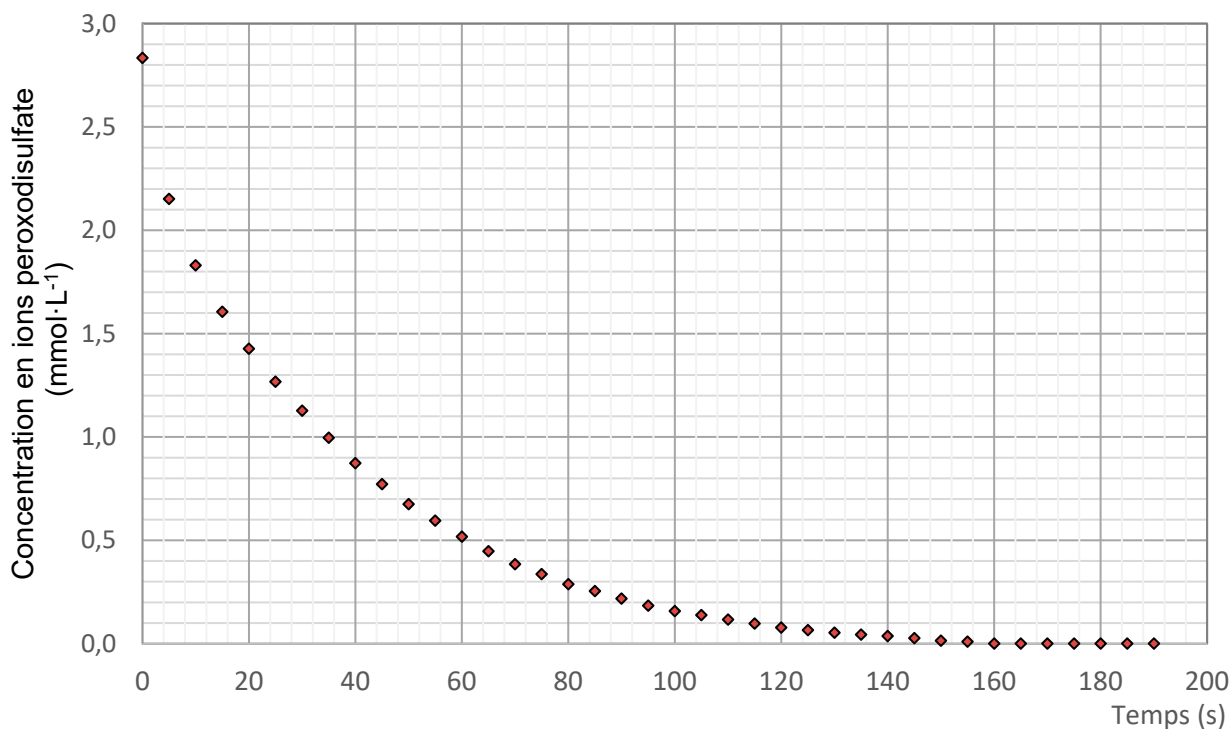


Figure 3. Évolution de la concentration en ions peroxydisulfate en fonction du temps

Q11. Définir le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.

Q12. Déterminer graphiquement sa valeur.

L'exploitation des résultats permet d'obtenir le graphique ci-dessous représentant la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate en fonction de leur concentration.

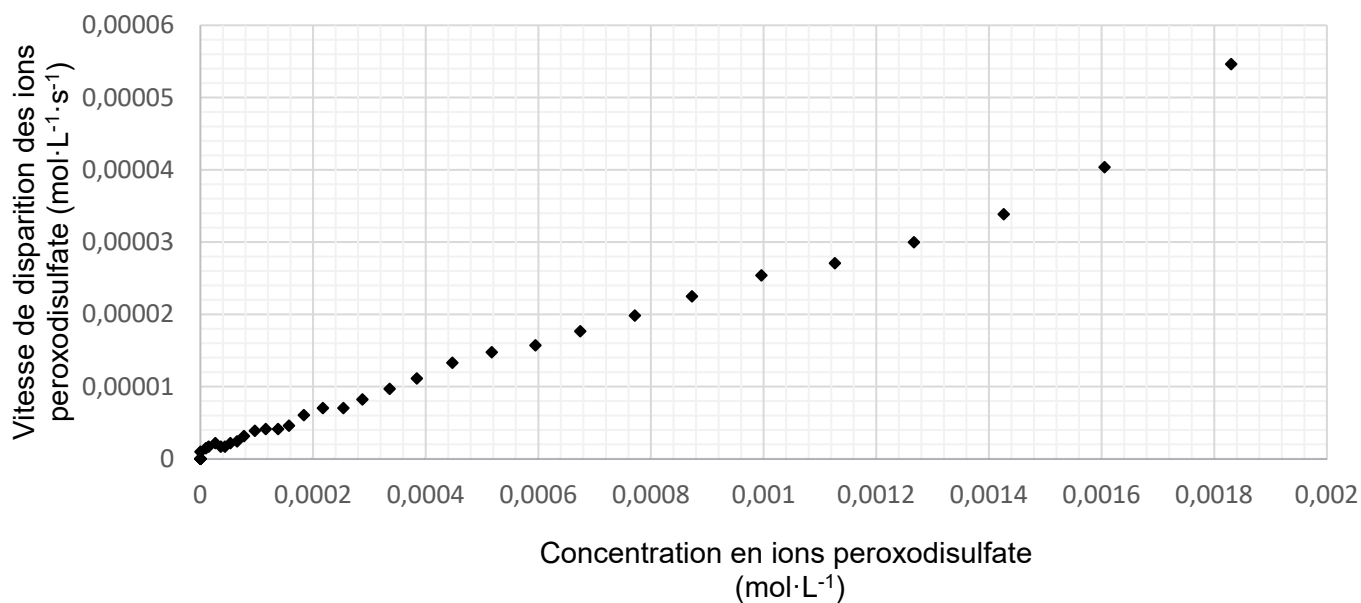


Figure 4. Évolution de la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate en fonction de leur concentration

Q13. Définir la vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate.

Q14. Discuter la compatibilité des résultats présentés en figure 4 avec le modèle d'une réaction dont la cinétique est d'ordre 1.

Pour étudier l'influence du lycopène sur la « réaction modèle », on broie finement une tomate à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On réalise une filtration sous vide : le filtrat obtenu est une eau de tomate.

On prépare quatre solutions en effectuant les mélanges indiqués dans le tableau suivant. La solution A est la même solution que celle ayant servi à l'étude précédente de la « réaction modèle », sans ajout de lycopène.

	Solution A	Solution B	Solution C	Solution D
Volume en mL de solution d'iodure de potassium ($K^+(aq)$; $I^-(aq)$) de concentration égale à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5,0	5,0	5,0	5,0
Volume d'eau de tomate en mL	0	5,0	10,0	20,0
Volume d'eau distillée en mL	20,0	15,0	10,0	0

Dans chacune des solutions préparées, on introduit le plus rapidement possible 5,0 mL d'une solution de peroxodisulfate de sodium de concentration en ions peroxodisulfate $[S_2O_8^{2-}] = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On déclenche le chronomètre à cet instant, puis on détermine l'évolution de la concentration en diiode pour chacune des expériences, respectivement appelées expériences A, B, C et D. Les résultats sont présentés en figure 5.

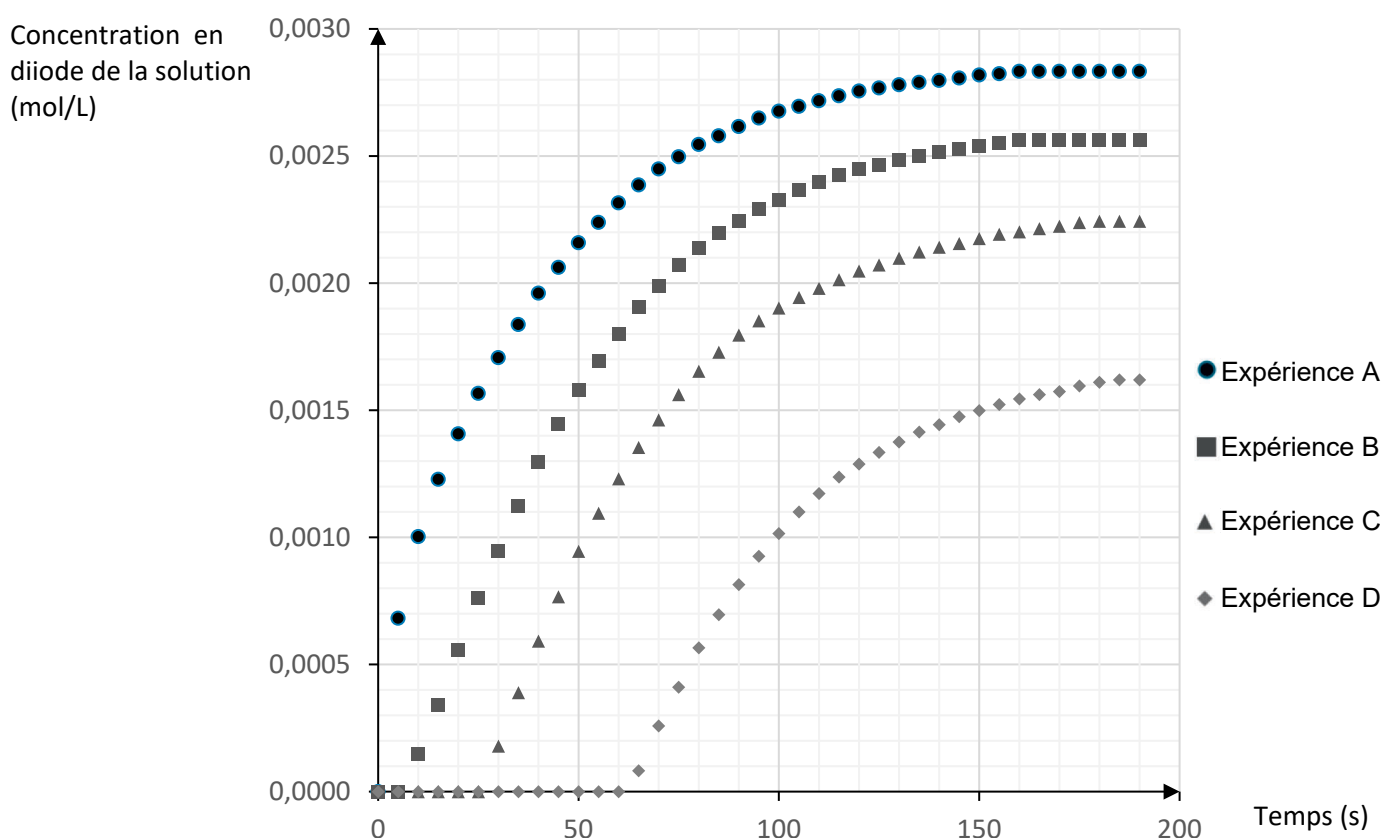


Figure 5. Suivi cinétique de la « réaction modèle » pour chacune des quatre solutions

Q15. Expliquer qualitativement la présence d'un palier au début des courbes associées aux expériences B, C et D.

Q16. Déterminer le réactif limitant de la « réaction modèle » dans l'étude menée avec la solution A.

Q17. Retrouver, par le calcul, la valeur finale de la concentration en diiode de l'expérience avec la solution A.

Le réactif limitant des expériences B, C et D est le même que celui de l'expérience A.

Q18. Comparer graphiquement les concentrations finales de diiode obtenues pour les expériences B, C et D, par rapport à celle obtenue dans l'expérience A. Commenter au regard de la quantité d'eau de tomate utilisée.

Q19. À partir du graphique, déterminer la quantité de matière d'ions peroxodisulfate ayant réagi avec le lycopène pour la solution D.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Le lycopène est vendu sous forme de compléments alimentaires pour son pouvoir anti-oxydant.

Q20. En analysant les résultats obtenus, justifier cet argument de vente.