

CLASSE : Terminale

VOIE : ☒ Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h35

EXERCICE 1 : 9 points

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE : ☒ Oui « type collège »

EXERCICE 1 : La tomate, un fruit plein de ressources

1. Extraction du lycopène de la tomate

Q1.

Deux arguments en faveur de l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction :

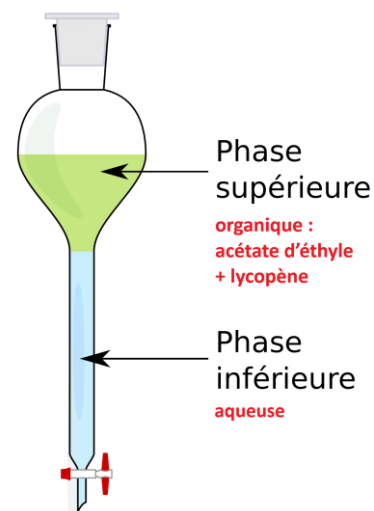
- le lycopène possède une solubilité très grande dans l'acétate d'éthyle, contre une solubilité très faible dans l'eau ;
- le dichlorométhane est cancérigène contrairement à l'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle est donc moins dangereux.

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	—	 	 	 

Q2.

La phase aqueuse (densité 1,00) et la phase organique, constituée d'acétate d'éthyle (densité 0,90, donc moins dense que l'eau). La phase organique, moins dense, se situe au-dessus de la phase aqueuse.

Le lycopène, très soluble dans l'acétate d'éthyle et très peu soluble dans l'eau, se trouve dans la phase organique (phase supérieure).



Q3.

La couleur absorbée correspond à $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ couleur violet absorbée.

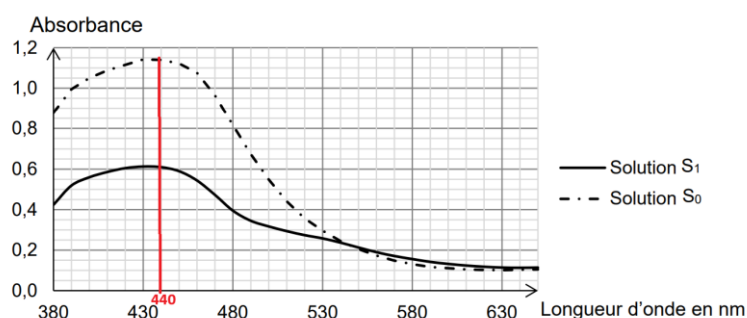
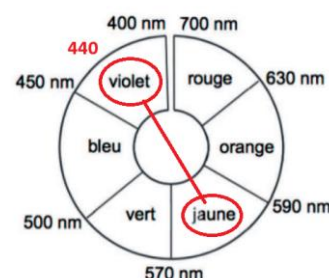


Figure 1. Spectres d'absorption des solutions S₀ et S₁

Sa couleur est la couleur complémentaire du violet (couleur opposée sur la cercle chromatique) : le jaune.

Ainsi, la solution S₀ est de couleur jaune.



Q4.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = k \times C$$

$$k = \frac{A}{C}$$

$$\frac{A_{S_1}}{C_1} = \frac{A_{S_0}}{C_0}$$

$$C_1 = C_0 \times \frac{A_{S_1}}{A_{S_0}}$$

D'après la Figure 1, au maximum d'absorption ($\lambda = 440 \text{ nm}$), on lit $A_{\{S_0\}} = 1,15$ et $A_{\{S_1\}} = 0,61$:

$$C_1 = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,61}{1,15}$$

$$C_1 = 0,95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

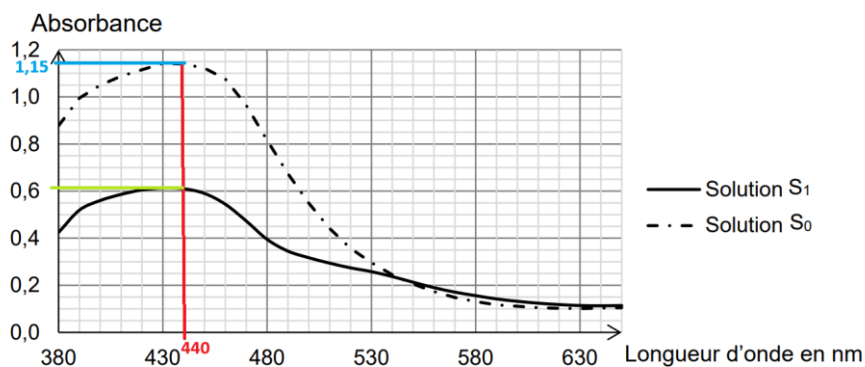


Figure 1. Spectres d'absorption des solutions S_0 et S_1

Q5.

$$n_{\text{lycopène}} = C_1 \times V_{S_1}$$

$$n_{\text{lycopène}} = 0,95 \times 10^{-5} \times 100 \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{lycopène}} \approx 9,5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m_{\text{lycopène}} = n_{\text{lycopène}} \times M_{\text{lycopène}}$$

Or

$$n_{\text{lycopène}} = C_1 \times V_{S_1}$$

$$m_{\text{lycopène}} = C_1 \times V_{S_1} \times M_{\text{lycopène}}$$

$$m_{\text{lycopène}} = 0,95 \times 10^{-5} \times 100 \times 10^{-3} \times 536$$

$$m_{\text{lycopène}} = 5,1 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$m_{\text{lycopène}} = 0,51 \text{ mg}$$

Cette masse a été extraite à partir de 25 g de tomate fraîche. Pour à 100 g de tomate :

25 g de tomate fraîche	$m_{\text{lycopène}} = 0,51 \text{ mg}$
100 g de tomate fraîche	m_{100g}

$$m_{100g} = 0,51 \times \frac{100}{25}$$

$$m_{100g} = 2,0 \text{ mg}$$

Cette valeur est bien de l'ordre de grandeur des « quelques milligrammes » annoncés dans l'énoncé : le protocole d'extraction est efficace.

2. Le lycopène, une espèce chimique pleine de ressources

Q6.

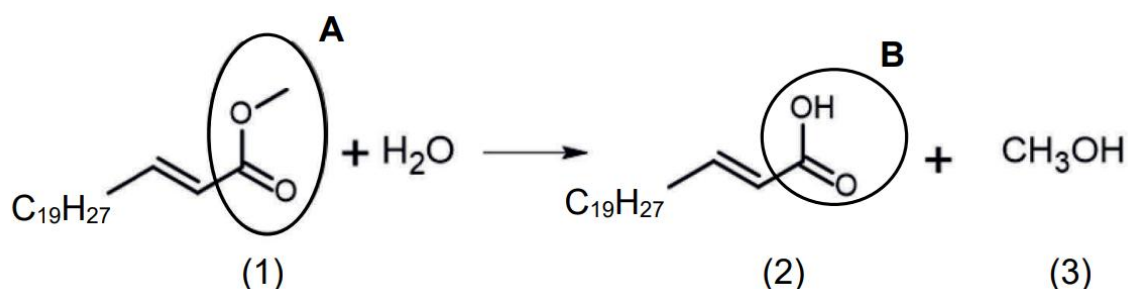


Figure 2. Équation de la réaction de synthèse de l'espèce (2) à partir de l'espèce (1)

Le groupe caractéristique A, correspond à la fonction ester.

Le groupe caractéristique B, correspond à la fonction acide carboxylique.

Q7.

Au cours de cette transformation, le groupe $-\text{OCH}_3$ de l'espèce (1) est remplacé par un groupe $-\text{OH}$ pour donner l'espèce (2).

Un groupe d'atomes est ainsi remplacé par un autre : il s'agit d'une réaction de substitution.

Q8.

➤ 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

L'espèce (1) est un ester possède une liaison C=O.

L'espèce (2), un acide carboxylique, possède une liaison C=O et une liaison -OH.

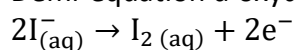
Si la synthèse a bien eu lieu, le spectre IR du produit isolé après purification devrait donc présenter une nouvelle bande large et intense caractéristique de la liaison O-H ($3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$).

L'apparition de cette bande due à la liaison O-H confirmerait la formation de la fonction acide carboxylique et donc que la synthèse a bien eu lieu.

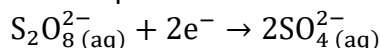
3. Modélisation des propriétés antioxydantes de la tomate

Q9.

Demi-équation d'oxydation (couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$) :



Demi-équation de réduction (couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) :



Q10.

Dans cette réaction modèle, les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont réduits : ils captent des électrons cédés par les ions iodure, qu'ils oxydent.

Les ions peroxodisulfate jouent le rôle d'oxydant dans cette transformation, tout comme les radicaux libres, qualifiés d'« oxydants puissants », qui dégradent les molécules organiques des cellules en les oxydant.

Les ions peroxodisulfate jouent donc bien, dans ce modèle, le même rôle que les radicaux libres.

Q11.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction est égal à la moitié de sa valeur finale :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

Pour une réaction totale, cela correspond également à l'instant où la concentration du réactif limitant a diminué de moitié par rapport à sa valeur initiale.

Q12.

$$[S_2O_8^{2-}]_i = 2,8 \text{ mmol. L}^{-1}$$

$$\frac{[S_2O_8^{2-}]_i}{2} = 1,4 \text{ mmol. L}^{-1}$$

Graphiquement :

$$t_{1/2} = 20 \text{ s}$$

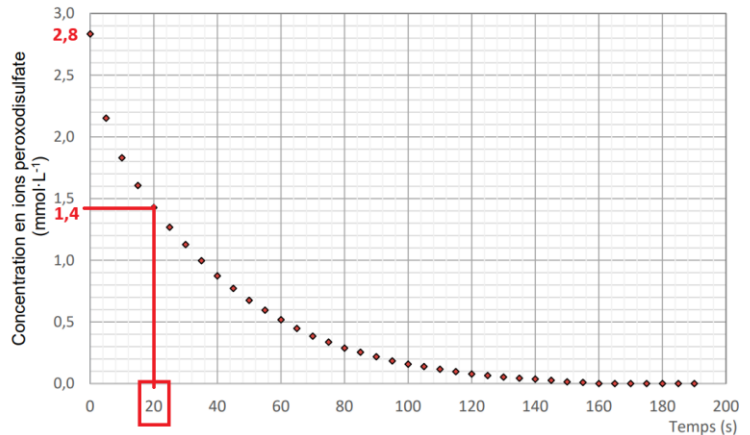


Figure 3. Évolution de la concentration en ions peroxodisulfate en fonction du temps

Q13.

La vitesse volumique de disparition des ions peroxodisulfate est :

$$v = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

Q14.

Pour une réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate, la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration en ions peroxodisulfate

$$v = k \times [S_2O_8^{2-}]$$

D'après la Figure 4, l'ensemble des points est globalement aligné sur une droite passant approximativement par l'origine, à l'exception du dernier point (aux concentrations les plus élevées).

Les résultats sont compatibles avec le modèle d'une réaction d'ordre 1.

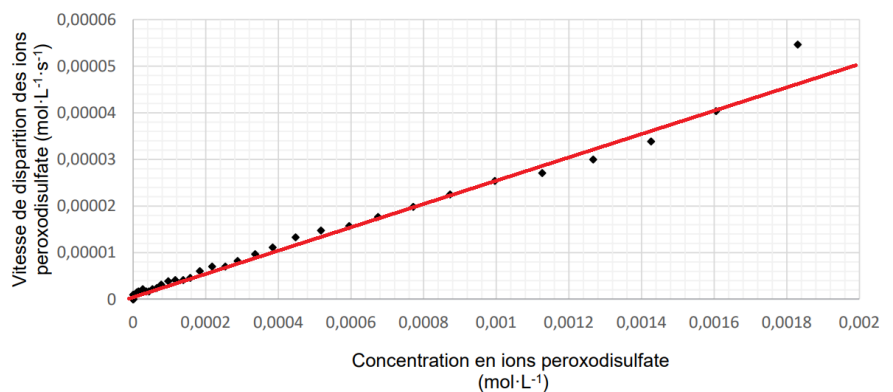


Figure 4. Évolution de la vitesse de disparition des ions peroxodisulfate en fonction de leur concentration

Q15.

Au début des expériences B, C et D, un palier apparaît : la concentration en diiode reste quasi nulle pendant un certain temps avant d'augmenter. Cela s'explique par la présence du lycopène (apporté par l'eau de tomate), qui réagit avec les ions peroxodisulfate (en jouant le rôle d'antioxydant) avant que les ions peroxodisulfate ne réagissent avec les ions iodure.

Ce n'est que lorsque tout le lycopène consommé que les ions peroxodisulfate restants réagissent avec les ions iodure, ce qui explique l'augmentation retardée de la concentration en diiode.

Q16.

$$n_{I^-,i} = C \times V_{KI}$$

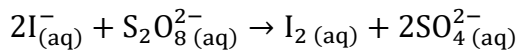
$$n_{I^-,i} = 1,0 \times 5,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{I^-,i} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{S_2O_8^{2-},i} = [S_2O_8^{2-}]_i \times V$$

$$n_{S_2O_8^{2-},i} = 0,017 \times 5,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{S_2O_8^{2-},i} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$



$$x_{\max 1} = \frac{n_{I^-,i}}{2}$$

$$x_{\max 1} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{2}$$

$$x_{\max 1} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{\max 2} = \frac{n_{S_2O_8^{2-},i}}{1}$$

$$x_{\max 2} = \frac{8,5 \times 10^{-5}}{1}$$

$$x_{\max 2} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$x_{\max 2} \ll x_{\max 1}$$

$$x_{\max} = x_{\max 2} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.

Q17.

Le réactif limitant étant entièrement consommé à l'état final (réaction totale) :

$$x_f = x_{\max} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{I_2,f} = x_f$$

$$n_{I_2,f} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Volume total du mélange :

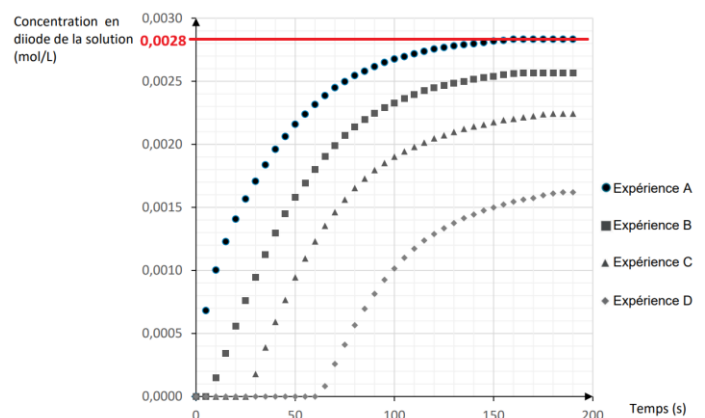
$$V_{\text{tot}} = 20,0 + 5,0 + 5,0 = 30,0 \text{ mL}$$

$$[I_2]_f = \frac{n_{I_2,f}}{V_{\text{tot}}}$$

$$[I_2]_f = \frac{8,5 \times 10^{-5}}{(20,0 + 5,0 + 5,0) \times 10^{-3}}$$

$$[I_2]_f = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est cohérente avec le palier observé pour l'expérience A sur la Figure 5.

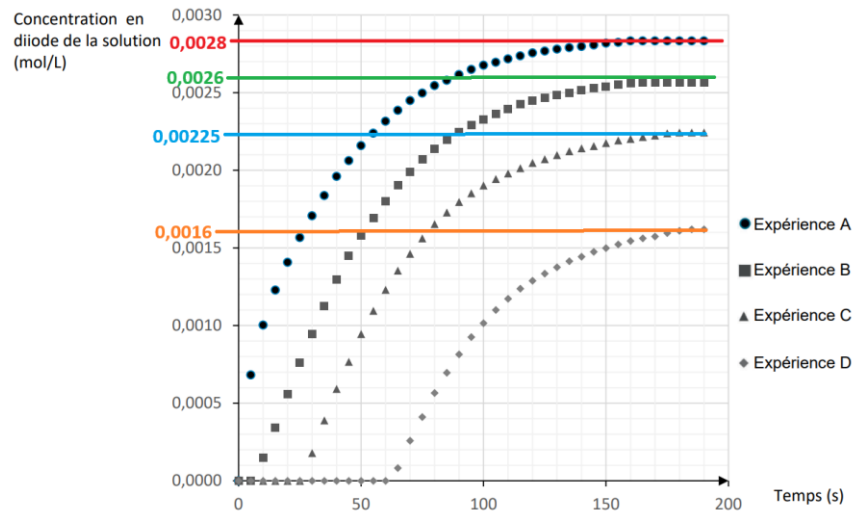


Q18.

D'après la **Figure 5**, les concentrations finales en diiode obtenues sont, par ordre décroissant :

expérience A ($= 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) >
 expérience B ($= 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) >
 expérience C ($= 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) >
 expérience D ($= 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Plus le volume d'eau de tomate utilisé est important, plus la concentration finale en diiode est faible.



Cela s'explique par le fait que le lycopène apporté par l'eau de tomate consomme une partie des ions peroxydisulfate (réactif limitant, en quantité identique dans les quatre expériences), qui ne sont alors plus disponibles pour réagir avec les ions iodure et former du diiode.

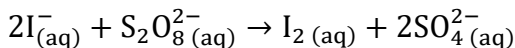
Q19.

D'après la **Figure 5**, la concentration finale en diiode de l'expérience D vaut $[I_2]_{f,D} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$n_{I_2,f,D} = [I_2]_{f,D} \times V_{\text{tot}}$$

$$n_{I_2,f,D} = 1,6 \times 10^{-3} \times 30,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{I_2,f,D} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$



D'après l'équation de réaction, la quantité d'ions peroxydisulfate ayant réagi avec les ions iodure pour former ce diiode est égale à :

$$n_{S_2O_8^{2-}, \text{réagi avec } I^-} = n_{I_2,f,D}$$

$$n_{S_2O_8^{2-}, \text{réagi avec } I^-} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

La quantité totale d'ions peroxydisulfate introduite étant la même dans les quatre expériences ($n = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$), la quantité ayant réagi avec le lycopène est donc :

$$n_{S_2O_8^{2-}, \text{réagi avec lycopène}} = n_{S_2O_8^{2-}, i} - n_{S_2O_8^{2-}, \text{réagi avec } I^-}$$

$$n_{S_2O_8^{2-}, \text{réagi avec lycopène}} = 8,5 \times 10^{-5} - 4,8 \times 10^{-5}$$

$$n_{S_2O_8^{2-}, \text{réagi avec lycopène}} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Q20.

Pour la solution D, plus de 40 % de la quantité initiale d'ions peroxydisulfate (assimilés aux radicaux libres oxydants) a réagi directement avec le lycopène plutôt qu'avec les ions iodure, et cette proportion augmente avec la quantité d'eau de tomate utilisée (Q18).

Le lycopène est capable de consommer l'espèce oxydante avant qu'elle n'attaque les autres espèces du milieu (dans l'expérience les ions iodure et dans l'organisme les molécules des cellules).

Ces résultats confirment expérimentalement le pouvoir antioxydant du lycopène, ce qui justifie cet argument de vente.