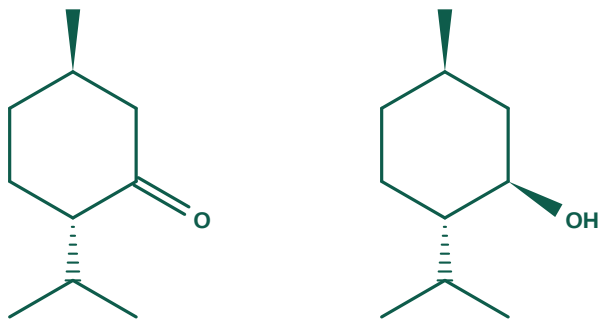
Arôme de menthe

Bac S 2017 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Donner la représentation topologique des molécules de menthone et de (-) menthol.

La chaîne carbonée est tracée en ligne brisée : chaque sommet ou extrémité est un atome de carbone. Les atomes d'hydrogène portés par les carbones ne sont pas écrits ; seuls figurent l'atome O de la menthone et le groupe OH du menthol.

Les deux représentations sont tracées ci-dessous : un cycle à six carbones portant un groupe méthyle, un groupe isopropyle et, selon la molécule, $C{=}O$ ou OH.



menthone (-) menthol

1.1 · Représentations topologiques de la menthone et du (-) menthol

PIÈGE
Écrire un C ou un CH_3 aux sommets, ou oublier le H du groupe OH : en écriture topologique, seuls les H liés à un carbone disparaissent.

MÉTHODE
Compter les carbones pour se contrôler : 10 dans chaque molécule (6 dans le cycle, 1 pour le méthyle, 3 pour l'isopropyle), en accord avec la formule brute $C_{10}H_{20}O$ du menthol.

1.2 Repérer le ou les atomes de carbone asymétriques sur la représentation topologique de la menthone. Justifier.

Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

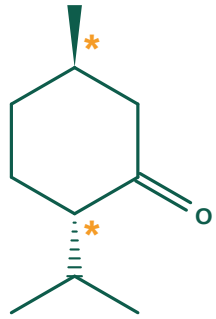
Dans la menthone, deux carbones du cycle remplissent cette condition :

- celui qui porte le groupe méthyle, lié à H, à CH_3 et à deux carbones du cycle non équivalents (d'un côté $CH_2{-}C{=}O$, de l'autre $CH_2{-}CH_2$) ;
- celui qui porte le groupe isopropyle, lié à H, à $CH(CH_3)_2$, au carbone du groupe $C{=}O$ et à un CH_2 du cycle.

La menthone possède **deux** atomes de carbone asymétriques, repérés par un astérisque sur la figure.

PIÈGE
Écarter le carbone qui porte le méthyle parce que ses deux voisins du cycle sont des CH_2. Il faut suivre le cycle plus loin : les deux branches ne sont pas identiques.

COMPRENDRE
Les carbones CH_2 portent deux H identiques, celui du groupe $C{=}O$ n'a que trois voisins, celui de l'isopropyle porte deux CH_3 : aucun n'est asymétrique. Carbone asymétrique et énantiomérie ne figurent plus au programme actuel de spécialité.



* carbone asymétrique

(4 groupes différents)

1.2 · Les deux atomes de carbone asymétriques de la menthone

1.3 Donner le nom du type de stéréoisomérie de configuration qui lie le (-) menthol et le (+) menthol. Justifier.

Les deux molécules ont le même enchaînement d'atomes. Sur les représentations du sujet, chaque liaison en trait plein épais de l'une est en pointillés dans l'autre, et inversement : la configuration des trois carbones asymétriques est inversée.

Le (+) menthol est donc l'image du (-) menthol dans un miroir plan, et ces deux molécules chirales ne sont pas superposables.

Le (-) menthol et le (+) menthol sont des **énantiomères** (énantiomérie).

COMPRENDRE
Si un ou deux seulement des trois carbones asymétriques étaient inversés, les molécules ne seraient plus images l'une de l'autre dans un miroir : ce seraient des diastéréoisomères.

1.4 Choisir, en justifiant, le spectre infrarouge correspondant à la menthone.

Données utiles $C{=}O$: 1650 - 1750 cm^{-1} ; $O{-}H$ (alcool) : 3200 - 3650 cm^{-1} ; $C{-}H$: 2800 - 3100 cm^{-1}

La menthone possède une liaison $C{=}O$ et pas de liaison $O{-}H$; pour le menthol, c'est l'inverse.

Le spectre 2 présente une bande fine et intense vers $1700\ cm^{-1}$, dans l'intervalle de la liaison $C{=}O$, et aucune bande large entre 3200 et $3650\ cm^{-1}$.

Le spectre 1 présente une bande large et intense vers $3300\ cm^{-1}$, due à la liaison $O{-}H$ d'un alcool, et pas de bande intense vers $1700\ cm^{-1}$: c'est celui du menthol.

Le **spectre 2** est celui de la menthone.

PIÈGE
S'appuyer sur les bandes vers $2900\ cm^{-1}$: elles sont dues aux liaisons $C{-}H$, présentes dans les deux molécules, et ne permettent pas de trancher.

MÉTHODE
Lister d'abord les liaisons qui distinguent les deux molécules, puis chercher la présence ET l'absence de leurs bandes sur chaque spectre. L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche.

2.1 Identifier le type de modification (chaîne ou groupe caractéristique) associée à la synthèse de l'éthanoate de menthyle. Justifier.

Le menthol porte un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (famille des alcools). L'éthanoate de menthyle porte un groupe ester. Le squelette carboné du menthol (cycle et ses deux ramifications) se retrouve intact dans le produit.

Le titre de la partie écrit « éthanoate de méthyle » et le protocole « éthanoate d'éthyle » : l'espèce synthétisée est bien l'éthanoate de menthyle, de formule $\mathrm{C_{12}H_{22}O_2}$.

Il s'agit d'une **modification de groupe caractéristique** (hydroxyle transformé en ester), sans modification de chaîne.

COMPRENDRE
Deux coquilles du sujet sans conséquence : l'équation, le tableau de données et les questions désignent tous l'éthanoate de menthyle ($M = 198\ \mathrm{g/mol}$). L'éthanoate de méthyle serait $\mathrm{C_3H_6O_2}$.

2.2.1 L'acide sulfurique est ajouté comme catalyseur. Préciser son action dans la synthèse.

Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse de la transformation sans figurer dans l'équation de la réaction : il est régénéré et ne modifie pas l'état final.

L'acide sulfurique **diminue la durée** de la synthèse, sans changer la quantité d'ester obtenue à l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur « augmente le rendement ». Il permet d'atteindre plus vite le même état final, il ne le déplace pas.

2.2.2 Représenter le montage nécessaire à la mise en œuvre du protocole de synthèse. Le nommer et expliquer son intérêt.

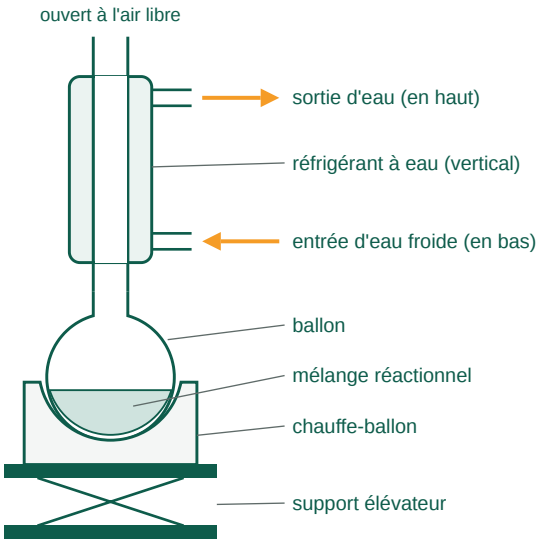
Le chauffage accélère la transformation, car la température est un facteur cinétique.

Le réfrigérant à eau condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : les réactifs et les produits ne s'échappent pas, il n'y a pas de perte de matière.

Il s'agit d'un montage de **chauffage à reflux** (schéma ci-dessous) : il permet de chauffer longtemps sans perdre de matière.

PIÈGE
Boucher le haut du réfrigérant (surpression dangereuse) ou faire entrer l'eau par le haut : l'eau entre par le bas pour que le manchon reste entièrement rempli.

MÉTHODE
Un schéma de montage rapporte ses points par les légendes : ballon, chauffe-ballon, réfrigérant à eau, sens de circulation de l'eau, support élévateur pour arrêter rapidement le chauffage.



2.2.2 · Montage de chauffage à reflux

2.2.3 Justifier l'utilisation d'une ampoule à décanter pour éliminer la phase aqueuse.

Données utiles éthanoate de menthyle : miscibilité avec l'eau très faible, masse volumique 0,92 g/mL

L'éthanoate de menthyle est très faiblement miscible avec l'eau : le mélange se sépare en deux phases liquides, une phase organique contenant l'ester et une phase aqueuse.

La phase organique est moins dense que la phase aqueuse (0,92 g/mL contre environ 1 g/mL) : elle surnage.

L'ampoule à décanter sépare ces deux liquides non miscibles : le robinet laisse s'écouler la phase aqueuse, située en dessous, et l'on conserve la phase organique.

COMPRENDRE
L'énoncé parle de « dernière étape », mais la phase aqueuse est éliminée lors du lavage, avant le séchage. Les ions de la solution de lavage et l'acide restant se trouvent dans la phase aqueuse.

2.2.4 Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque restant et les ions hydrogénocarbonate, et justifier les observations expérimentales.

Données utiles couples CH_3COOH / CH_3COO^- et CO_2,H_2O / HCO_3^-

L'acide éthanoïque, acide du premier couple, cède un ion H^+ à l'ion hydrogénocarbonate, base du second couple.

$$CH_3COOH + HCO_3^- \longrightarrow CH_3COO^- + CO_2\,(g) + H_2O$$

L'effervescence observée est due au dioxyde de carbone formé, peu soluble, qui se dégage à l'état gazeux. C'est aussi pourquoi il faut dégazer régulièrement : le gaz fait monter la pression dans l'ampoule.

COMPRENDRE
Intérêt du lavage : l'acide éthanoïque en excès est transformé en ion éthanoate, soluble dans l'eau. Il quitte ainsi la phase organique et part avec la phase aqueuse.

2.3.1 Identifier le réactif introduit en excès.

Données utiles menthol : $m = 15{,}6$ g, $M = 156$ g/mol ; acide éthanoïque : $V = 11{,}0$ mL, $\rho = 1{,}05$ g/mL, $M = 60$ g/mol

Menthol : $n_1 = \dfrac{m}{M} = \dfrac{15{,}6}{156} = 0{,}100$ mol

Acide éthanoïque (liquide pur) : $n_2 = \dfrac{\rho V}{M} = \dfrac{1{,}05 \times 11{,}0}{60} = 0{,}19$ mol

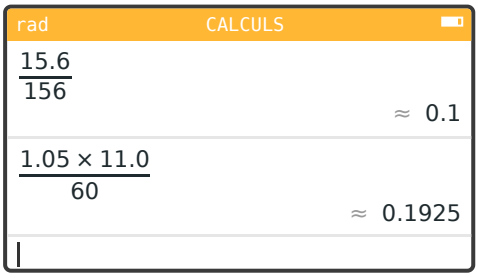
D'après l'équation, les réactifs réagissent mole à mole. Comme $n_2 > n_1$:

L'**acide éthanoïque** est en excès ; le menthol est le réactif limitant.

PIÈGE
Comparer les masses, ou diviser le volume d'acide par la masse molaire. Pour un liquide, on passe par la masse $m = \rho V$.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : le résultat en garde autant que la donnée la moins précise. Ici $M = 60$ g/mol limite n_2 à deux chiffres ; cela suffit pour la comparaison.

À LA CALCULATRICE



2.3.2 Déterminer le rendement de la synthèse de l'éthanoate de menthyle en expliquant la démarche.

Données utiles $n_1 = 0{,}100$ mol de menthol, réactif limitant (2.3.1) ; masse d'ester obtenue $m_{exp} = 12$ g ; $M(\text{ester}) = 198$ g/mol

Le rendement compare la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale, celle que donnerait une transformation totale.

Le menthol est limitant et une mole de menthol donne une mole d'ester : $n_{max} = n_1 = 0{,}100$ mol.

Quantité obtenue : $n_{exp} = \dfrac{m_{exp}}{M} = \dfrac{12}{198} = 6{,}1 \times 10^{-2}$ mol

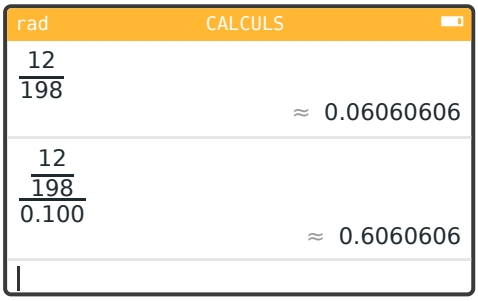
$$\eta = \frac{n_{exp}}{n_{max}} = \frac{6{,}1 \times 10^{-2}}{0{,}100} = 0{,}61$$

$\eta = 61\ \%$

PIÈGE
Calculer la quantité maximale à partir de l'acide éthanoïque, en excès : c'est toujours le réactif limitant qui fixe n_{max}.

COMPRENDRE
On peut aussi comparer des masses : $m_{max} = 0{,}100 \times 198 = 19{,}8$ g, puis $12 \div 19{,}8 = 0{,}61$. Deux chiffres significatifs, comme la masse obtenue.

À LA CALCULATRICE



2.3.3 Proposer une explication permettant de justifier un rendement inférieur à 100 % pour cette synthèse.

L'équation est écrite avec une double flèche : la transformation n'est pas totale. Elle conduit à un état d'équilibre dans lequel il reste du menthol.

Le rendement est inférieur à 100 % car la transformation est **limitée** ; s'y ajoutent des pertes de produit lors de l'extraction, du lavage et du séchage.

COMPRENDRE
L'excès d'acide éthanoïque sert déjà à améliorer le rendement. On pourrait aussi éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

3.1 Quelle est la composante RVB la plus absorbée par une solution de sirop de menthe ? Ce résultat était-il prévisible ?

Données utiles codes dans le blanc : R = V = B = 206 ; dans la solution S : R = 106, V = 194, B = 206

Plus le code d'une composante est faible par rapport au blanc, plus cette composante est absorbée. Pour la solution S, le code du rouge passe de 206 à 106, celui du vert de 206 à 194, celui du bleu ne change pas.

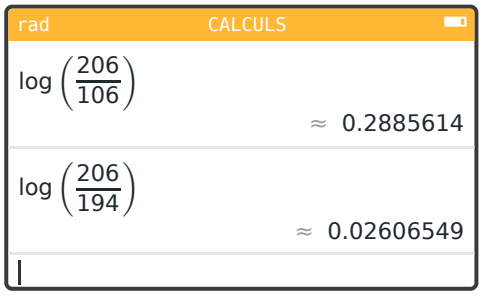
En absorbance : $A_R = \log\left(\dfrac{206}{106}\right) = 0{,}29$; $A_V = \log\left(\dfrac{206}{194}\right) = 0{,}026$; $A_B = 0$.

Ce résultat était prévisible : une solution absorbe surtout la couleur complémentaire de sa couleur perçue. Le sirop est cyan et, sur le cercle chromatique, la couleur diamétralement opposée au cyan est le rouge.

La composante **rouge** est la plus absorbée, comme le laissait prévoir la couleur cyan du sirop.

PIÈGE
Dire que le sirop « absorbe le cyan ». La couleur perçue est celle de la lumière transmise : le vert et le bleu traversent la cuve, le rouge est arrêté.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer la concentration massique en colorant E133 du sirop de menthe glaciale.

Données utiles composante rouge : codes 163 ; 128 ; 80 ; 30 pour S_1 à S_4 (3,0 ; 6,0 ; 12,0 ; 24,0 mg/L), 206 pour le blanc, 106 pour S ; sirop dilué cinq fois

On travaille avec la composante rouge, la plus absorbée (3.1), donc la plus sensible. L'absorbance de chaque solution étalon est $A = \log\left(\dfrac{206}{\text{code R}}\right)$:

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4
C (mg/L)	3,0	6,0	12,0	24,0
A	0,10	0,21	0,41	0,84
A/C (L/mg)	0,034	0,034	0,034	0,035

Le rapport A/C est constant : la loi de Beer-Lambert $A = k\,C$ est vérifiée, avec en moyenne $k = 0{,}0344\ \text{L/mg}$. Les points sont alignés sur une droite passant par l'origine.

Pour la solution S : $A_S = \log\left(\dfrac{206}{106}\right) = 0{,}289$, d'où

$$C_S = \frac{A_S}{k} = \frac{0{,}289}{0{,}0344} = 8{,}4\ \text{mg/L}$$

La lecture graphique donne la même valeur. Le sirop a été dilué cinq fois : $C = 5\,C_S = 5 \times 8{,}4$.

$C = 42\ \text{mg/L}$ de colorant E133 dans le sirop de menthe glaciale.



3.2 · Droite d'étalonnage (composante rouge) et lecture de la concentration de S

PIÈGE
Oublier la dilution et annoncer 8,4 mg/L : c'est la concentration de la solution S, pas celle du sirop.

COMPRENDRE
Selon le tracé de la droite ou la valeur retenue pour k, on trouve entre 41 et 43 mg/L : la méthode ne donne que deux chiffres significatifs.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage : 1) absorbance des étalons ; 2) vérifier la proportionnalité (droite passant par l'origine) ; 3) reporter l'absorbance de l'inconnue ; 4) tenir compte de la dilution.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\log\left(\frac{206}{163}\right) \approx 0.1016796$

$\log\left(\frac{206}{128}\right) \approx 0.2066573$

$\log\left(\frac{206}{80}\right) \approx 0.4107772$

$\log\left(\frac{206}{30}\right) \approx 0.836746$

$\frac{0.289}{0.0344} \approx 8.401163$

$5 \times 8.4 \approx 42$