L'arome de vanille

Bac S 2013 Asie (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 La molécule de vanilline possède-t-elle un carbone asymétrique ? Justifier.

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

Dans la vanilline, les six carbones du cycle et celui du groupe CHO n'ont que trois voisins. Le seul carbone tétraédrique est celui du groupe $\mathrm{CH_3}$, qui porte trois atomes d'hydrogène identiques.

La vanilline ne possède **aucun carbone asymétrique**.

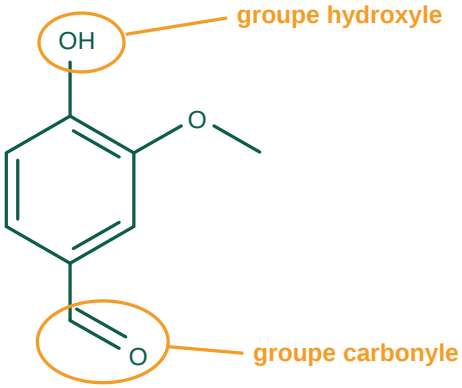
COMPRENDRE
Le carbone asymétrique et la chiralité figuraient au programme du Bac S. Ils ne sont plus au programme actuel de la spécialité de Terminale.

MÉTHODE
En formule topologique, repérer d'abord les carbones engagés dans une double liaison ou un cycle aromatique : ils sont éliminés d'office. Il ne reste qu'à examiner les carbones à quatre liaisons simples.

1.2 Recopier la formule de la vanilline, puis entourer et nommer deux de ses groupes caractéristiques.

Voir la formule ci-dessous : les deux groupes choisis sont entourés.

Groupe **hydroxyle** $-\mathrm{OH}$ (porté par le cycle) et groupe **carbonyle** $\mathrm{C{=}O}$ (ici en bout de chaîne : aldéhyde).



1.2 · Vanilline : deux groupes caractéristiques entourés

PIÈGE
Ne pas confondre le nom du groupe (hydroxyle, carbonyle) et celui de la famille (alcool ou phénol, aldéhyde). La question demande le groupe.

COMPRENDRE
Le troisième groupe, $\mathrm{C{-}O{-}C}$, est un groupe éther-oxyde ; il convenait aussi. Ce n'est pas un ester : il n'y a pas de $\mathrm{C{=}O}$ sur le carbone voisin de cet oxygène.

1.3 Vrai ou faux, en justifiant : a) la vanilline et l'éthylvanilline sont isomères ; b) elles sont chirales.

a. Des isomères ont la même formule brute. La vanilline a pour formule $\mathrm{C_8H_8O_3}$; l'éthylvanilline compte un groupe $\mathrm{CH_2}$ de plus, soit $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$. Les formules brutes diffèrent.

b. Une molécule est chirale lorsqu'on ne peut pas la superposer à son image dans un miroir plan. Ces deux molécules n'ont aucun carbone asymétrique et chacune peut se placer dans une conformation plane : elle admet alors un plan de symétrie et se superpose à son image.

Proposition a : **fausse**. Proposition b : **fausse**.

PIÈGE
Pour la proposition a, compter réellement les atomes des deux molécules. Écrire seulement « elles se ressemblent » ou « elles ont les mêmes groupes » ne justifie rien.

COMPRENDRE
L'absence de carbone asymétrique ne suffit pas toujours à écarter la chiralité ; l'argument décisif est la superposition à l'image dans le miroir.

2.1 Sur le document 1 de l'annexe, indiquer le nom de la verrerie et, en justifiant sa position, la phase qui contient la vanilline en fin d'extraction.

Données utiles dichlorométhane : $d = 1{,}33$, non miscible à l'eau ; vanilline : soluble dans les solvants organiques, très peu soluble dans l'eau

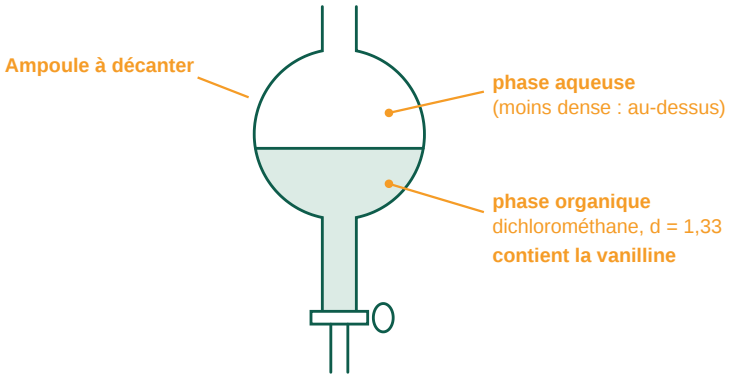
L'instrument est une **ampoule à décanter**.

Le dichlorométhane et l'eau ne sont pas miscibles : on observe deux phases. Le dichlorométhane est plus dense que l'eau ($d = 1{,}33 > 1$) : la phase organique est en dessous, la phase aqueuse au-dessus.

La vanilline est bien plus soluble dans le solvant organique que dans l'eau : elle passe dans le dichlorométhane.

La vanilline se trouve dans la **phase inférieure** (phase organique).

PIÈGE
La phase organique n'est pas toujours au-dessus. Sa position se justifie par la densité du solvant, comparée à celle de l'eau ($d = 1$).



2.1 · Document 1 de l'annexe complété

2.2 D'après l'équation de sa réaction avec les ions hydroxyde, la vanilline est-elle un acide ou une base au sens de Brönsted ? Expliquer.

Selon Brönsted, un acide est une espèce capable de céder un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$; une base est capable d'en capter un.

Dans la réaction, le groupe $-\mathrm{OH}$ de la vanilline devient $-\mathrm{O}-$: la vanilline a cédé un ion $\mathrm{H^+}$, capté par l'ion $\mathrm{HO^-}$ qui devient $\mathrm{H_2O}$.

La vanilline est un **acide** ; l'ion phénolate est sa base conjuguée.

MÉTHODE
Comparer la formule de l'espèce avant et après la réaction : un H en moins et une charge négative en plus signalent un acide qui a cédé $\mathrm{H^+}$.

2.3.1 D'après son spectre d'absorption UV-visible, l'ion phénolate absorbe-t-il dans le domaine du visible ? Justifier.

Le domaine visible s'étend d'environ 400 nm à 800 nm.

Sur le spectre, l'absorbance est maximale vers 350 nm et elle est nulle au-delà de 400 nm : toute la bande d'absorption est située dans l'ultraviolet.

L'ion phénolate **n'absorbe pas dans le visible**.

PIÈGE
Citer le spectre sans valeur ne rapporte rien : il faut lire la longueur d'onde du maximum et la limite de la bande, puis les comparer à 400 nm.

2.3.2 Les solutions basiques de vanilline sont-elles colorées ? Expliquer à l'aide de la structure de l'ion phénolate.

L'ion phénolate comporte quatre doubles liaisons conjuguées : les trois liaisons C=C du cycle et la liaison C=O, séparées chacune de la suivante par une seule liaison simple.

Ce nombre est inférieur à sept : le système conjugué est trop court pour que l'absorption atteigne le visible, ce que confirme le spectre (question 2.3.1).

Les solutions basiques de vanilline sont **incolores**.

COMPRENDRE
Plus le système conjugué est étendu, plus la longueur d'onde du maximum d'absorption est grande. Une espèce n'est colorée que si elle absorbe entre 400 et 800 nm.

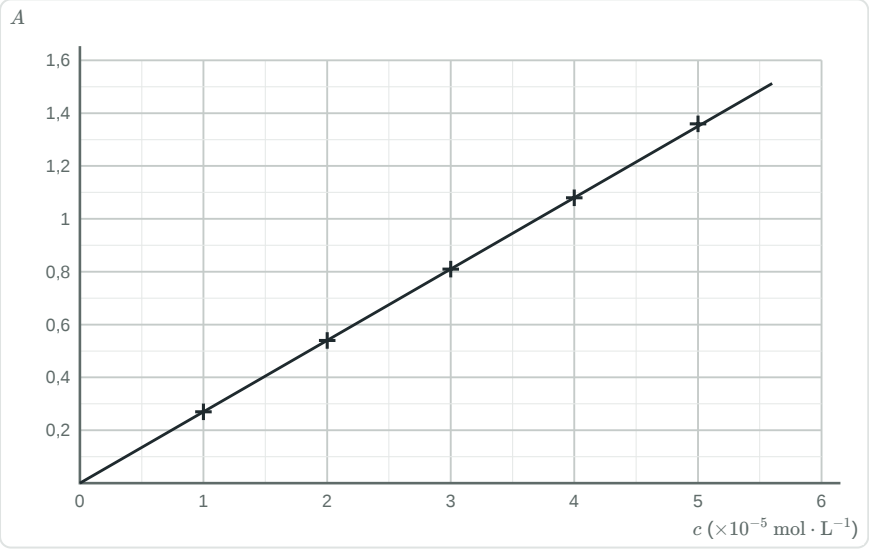
2.4 **2.4.1.** Tracer sur le document 2 de l'annexe la courbe d'étalonnage $A = f(c)$.

Données utiles échelle : 1 cm pour 0,10 en absorbance et 1 cm pour $0{,}50 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}

On place les cinq points $(c\,;A)$ du tableau, puis on trace à la règle la droite qui passe au plus près de tous les points.

Les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine (graphique ci-dessous).

MÉTHODE
Graduer les axes selon l'échelle imposée, indiquer grandeur et unité sur chaque axe, marquer les points par des croix. Ne jamais relier les points à main levée.



2.4 · Document 2 de l'annexe : courbe d'étalonnage

2.4.2 La loi de Beer-Lambert est vérifiée. Expliquer à l'aide du graphique pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k \cdot c$.

La courbe d'étalonnage est une droite passant par l'origine : l'absorbance A est proportionnelle à la concentration c.

Une relation de proportionnalité s'écrit $A = k \cdot c$, où k est le coefficient directeur de la droite. Avec le point S4 :

$$k = \frac{0{,}54}{2{,}0 \times 10^{-5}} = 2{,}7 \times 10^{4}\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Droite passant par l'origine, donc $A = k \cdot c$ avec $k = 2{,}7 \times 10^{4}$ L · mol^{-1}.

PIÈGE
« C'est une droite » ne suffit pas. Une droite qui ne passe pas par l'origine traduit une relation affine, pas une proportionnalité.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs pour k, comme les concentrations du tableau. L'absorbance n'a pas d'unité : k s'exprime en L · mol^{-1}.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.54}{2.0 \times 10^{-5}} \approx 27000$$

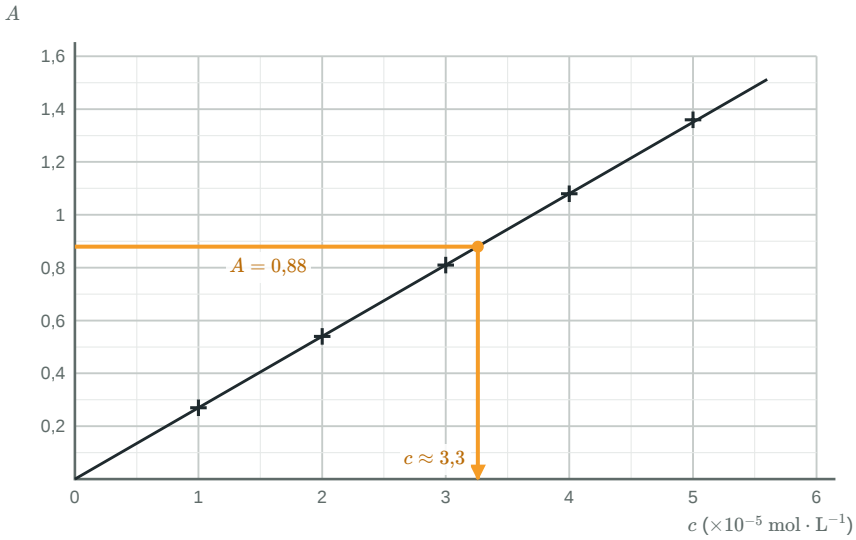
2.5 Déterminer, en détaillant la méthode, la concentration en vanilline de la solution à doser.

Données utiles $A = 0{,}88$; $k = 2{,}7 \times 10^4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2.4.2)

Sur la droite d'étalonnage, on repère le point d'ordonnée $A = 0{,}88$ et on lit son abscisse : $c \approx 3{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Vérification par le calcul : $c = \dfrac{A}{k} = \dfrac{0{,}88}{2{,}7 \times 10^4} = 3{,}26 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$c = 3{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



2.5 · Lecture graphique de la concentration de la solution à doser

PIÈGE

La lecture n'est valable que si A est compris dans la gamme étalon (ici entre 0,27 et 1,36) : c'est bien le cas.

MÉTHODE

Dosage par étalonnage : 1) tracer $A = f(c)$ avec les solutions étalons ; 2) mesurer A pour la solution inconnue ; 3) lire c sur la droite, les traits de lecture restant visibles.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.88}{2.7 \times 10^4} \approx 3.259259 \times 10^{-5}$$

2.6 Compte tenu du protocole suivi, en déduire la concentration en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

Données utiles $c = 3{,}26 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.5, valeur non arrondie) ; $V_0 = 1{,}0$ mL d'échantillon ; $V_1 = 250$ mL de solution à doser ; $M = 152\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Toute la vanilline contenue dans $V_0 = 1{,}0$ mL d'échantillon se retrouve, après les extractions, dans la fiole de $V_1 = 250$ mL. La quantité de vanilline est conservée :

$$c_0\, V_0 = c\, V_1 \quad \text{donc} \quad c_0 = c\, \frac{V_1}{V_0}$$

La concentration en masse s'obtient en multipliant par la masse molaire :

$$t_0 = c_0\, M = c\, \frac{V_1}{V_0}\, M = 3{,}26 \times 10^{-5} \times \frac{250}{1{,}0} \times 152 = 1{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$t_0 = 1{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de vanilline dans l'échantillon du commerce.

PIÈGE

Oublier le facteur 250 : la solution dosée est 250 fois moins concentrée que l'échantillon. Les 10 mL d'eau et les volumes de solvant n'interviennent pas dans ce facteur.

COMPRENDRE

Avec la valeur arrondie $3{,}3 \times 10^{-5}$, on trouverait $1{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. On garde donc la valeur non arrondie dans le calcul et on n'arrondit qu'à la fin, à deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE

