Spécialité : Un arôme alimentaire

Bac S 2012 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Vrai ou faux : la formule semi-développée du réactif A est a. CH_3-COOH ; b. CH_3-OH ; c. $CH_3-CO-O-CO-CH_3$.

Données utiles équation : isoeugénol + A = acétate d'isoeugénol + acide éthanoïque

a. **FAUX** : un acide carboxylique réagissant avec l'alcool donnerait de l'eau comme second produit, pas de l'acide éthanoïque.

b. **FAUX** : le méthanol n'apporte pas le groupe acétyle CH_3-CO^- de l'ester.

c. **VRAI** : A est l'anhydride éthanoïque. Il cède un groupe CH_3-CO^- à l'oxygène du groupe $-OH$ de l'isoeugénol et libère une molécule d'acide éthanoïque. Conservation des éléments :

$$C_{10}H_{12}O_2 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_{12}H_{14}O_3 + C_2H_4O_2$$

C : $10+4=12+2$; H : $12+6=14+4$; O : $2+3=3+2$.

a. FAUX ; b. FAUX ; c. VRAI (anhydride éthanoïque)

PIÈGE
Répondre a. par réflexe « estérification = acide + alcool ». Le second produit est l'acide éthanoïque et non l'eau : c'est la signature d'un anhydride d'acide.

MÉTHODE
Pour identifier un réactif manquant, comparer les produits aux réactifs connus : ce qui apparaît dans les produits doit venir de A. Vérifier ensuite la conservation de chaque élément.

1.2 Vrai ou faux (sans justification) : a. la réaction alcool + anhydride d'acide est totale ; b. la réaction acide carboxylique + alcool est limitée ; c. le taux d'avancement final de la réaction alcool + anhydride est inférieur à 1 ; d. celui de la réaction alcool + acide carboxylique est inférieur à 1.

a. **VRAI**

b. **VRAI**

c. **FAUX**

d. **VRAI**

a. VRAI ; b. VRAI ; c. FAUX ; d. VRAI

COMPRENDRE
Une réaction totale a un taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = 1$; une réaction limitée a $\tau < 1$. Les affirmations a et c se contredisent, b et d disent la même chose.

MÉTHODE
Remplacer l'acide par son anhydride rend l'estérification totale et plus rapide : c'est le moyen d'améliorer le rendement sans ajouter de réactif en excès.

2.1.1 Vrai ou faux : la molécule d'acétate de vanilline contient le groupe caractéristique a. acide carboxylique ; b. alcool ; c. ester.

a. **FAUX** : il n'y a pas de groupe $-COOH$ dans la molécule.

b. **FAUX** : il n'y a pas de groupe $-OH$ dans la molécule.

c. **VRAI** : la molécule contient l'enchaînement $-O-CO-CH_3$, c'est-à-dire $R-CO-O-R'$: un atome de carbone lié à la fois à un atome d'oxygène par une double liaison et à un autre atome d'oxygène lui-même lié à un atome de carbone.

a. FAUX ; b. FAUX ; c. VRAI (groupe ester)

PIÈGE
Confondre la vanilline, qui porte un groupe $-OH$, et l'acétate de vanilline, qui n'en porte pas. La molécule contient aussi un groupe aldéhyde et un groupe éther-oxyde $-O-CH_3$, non proposés.

2.1.2 Vrai ou faux : la transformation décrite est a. une estérification ; b. une hydrolyse ; c. une saponification.

a. **FAUX** : un ester est un réactif et non un produit.

b. **VRAI** : l'ester réagit avec l'eau et donne un acide carboxylique (acide éthanoïque) et un composé à groupe $-\mathrm{OH}$ (vanilline) : c'est l'hydrolyse d'un ester, réaction inverse de l'estérification.

c. **FAUX** : une saponification se fait avec une base (ions hydroxyde HO^-) et donne un ion carboxylate ; ici le milieu est acide.

a. FAUX ; b. VRAI (hydrolyse) ; c. FAUX

COMPRENDRE
L'acide chlorhydrique ne figure pas dans l'équation : il sert de catalyseur. L'eau en large excès déplace l'équilibre vers la formation de la vanilline.

2.1.3 Vrai ou faux : l'éthanol du protocole a. est un réactif ; b. est un solvant de l'acétate de vanilline ajouté pour favoriser la synthèse.

Données utiles solubilité de l'acétate de vanilline : faible dans l'eau, bonne dans l'éthanol ; éthanol : bonne solubilité dans l'eau

a. **FAUX** : l'éthanol n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

b. **VRAI** : l'acétate de vanilline est peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éthanol, lui-même miscible à l'eau. L'éthanol dissout donc l'acétate de vanilline et le met en contact avec l'eau : la réaction est favorisée.

a. FAUX ; b. VRAI (solvant)

PIÈGE
Croire que l'éthanol réagit parce qu'il est un alcool : seuls les corps présents dans l'équation sont des réactifs.

2.1.4 Vrai ou faux : la transformation décrite en 2.1 s'effectue avec le montage a., b. ou c.

a. **VRAI** : c'est un montage de chauffage à reflux (ballon, chauffe-ballon, réfrigérant à boules vertical). Le chauffage accélère la réaction ; les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon, sans perte de matière.

b. **FAUX** : chauffage sans réfrigérant, les vapeurs (éthanol notamment) s'échapperaient.

c. **FAUX** : c'est un montage de distillation, qui sépare les constituants au lieu de les laisser réagir.

a. VRAI (chauffage à reflux) ; b. FAUX ; c. FAUX

PIÈGE
Justifier le reflux par la seule accélération de la réaction : il faut aussi dire que la condensation des vapeurs évite les pertes de réactifs et de solvant.

2.2.1 Vrai ou faux (sans justification) : une ampoule à décanter permet de a. séparer une phase solide d'une phase liquide ; b. séparer deux phases liquides non miscibles.

a. **FAUX**

b. **VRAI**

a. FAUX ; b. VRAI

COMPRENDRE
Pour séparer un solide d'un liquide, on filtre (filtration simple ou sous vide), comme en 2.3 après le séchage sur sulfate de magnésium.

2.2.2 Vrai ou faux : la vanilline se trouve a. dans la phase organique ; b. dans la phase aqueuse.

Données utiles vanilline : solubilité faible dans l'eau, élevée dans le dichlorométhane ; dichlorométhane : quasi-nulle dans l'eau

Le dichlorométhane, quasi insoluble dans l'eau, forme une phase organique distincte de la phase aqueuse.

a. **VRAI** : la vanilline est beaucoup plus soluble dans le dichlorométhane (solubilité élevée) que dans l'eau (solubilité faible) : elle passe dans la phase organique.

b. **FAUX**

a. VRAI (phase organique) ; b. FAUX

MÉTHODE
Choix d'un solvant extracteur : non miscible à l'eau, et l'espèce à extraire y est beaucoup plus soluble que dans l'eau. Les espèces indésirables (ici les acides) doivent y être peu solubles.

2.2.3 Vrai ou faux : le schéma de la décantation terminée est a. (phase organique en haut) ou b. (phase aqueuse en haut).

Données utiles $\rho_{\text{dichlorométhane}} = 1{,}3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

a. **FAUX**

b. **VRAI** : la phase organique est constituée essentiellement de dichlorométhane, de masse volumique $1{,}3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, supérieure à celle de la phase aqueuse (proche de celle de l'eau, $1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). La phase la plus dense se place en bas : la phase organique est en dessous de la phase aqueuse.

a. FAUX ; b. VRAI (phase organique en bas)

PIÈGE
Placer toujours la phase organique en haut par habitude (cas de l'éther ou du cyclohexane). Seule la comparaison des masses volumiques permet de conclure.

2.3 Vrai ou faux : le rendement de la transformation est a. 3,1 % ; b. 19 % ; c. 32 % ; d. 60 %.

Données utiles $n = 7{,}7$ mmol d'acétate de vanilline ; eau en large excès ; $n' = 2{,}5$ mmol de vanilline obtenue

D'après l'équation, une mole d'acétate de vanilline donne une mole de vanilline. L'eau étant en excès, l'acétate de vanilline est le réactif limitant : $n_{\text{max}} = n = 7{,}7$ mmol.

$$\eta = \frac{n'}{n_{\text{max}}} = \frac{2{,}5}{7{,}7} = 0{,}32 = 32\ \%$$

a. **FAUX** ; b. **FAUX** ; d. **FAUX**

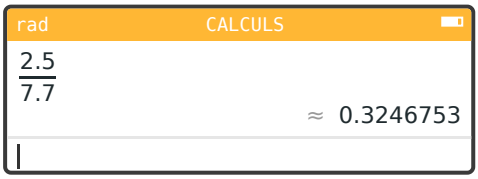
c. **VRAI** : $\eta = 32\ \%$.

a. FAUX ; b. FAUX ; c. VRAI ($\eta = 32\ \%$) ; d. FAUX

PIÈGE
Diviser par une masse : $\frac{1{,}5}{2{,}5}$ mélange des grammes et des millimoles. Le rendement compare des quantités de matière d'une même espèce.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme n et n'. Un rendement est toujours inférieur à 1 : 3,1 correspond au rapport inversé. Le rendement modeste s'explique par les pertes lors de l'extraction et par l'équilibre d'hydrolyse.

À LA CALCULATRICE



3 Vrai ou faux : le (ou les) chromatogramme(s) possible(s) est (sont) a., b., c. Dépôts : (1) arôme artificiel de vanille ; (2) vanilline pure ; (3) phase récupérée après extraction.

a. **VRAI** : la vanilline pure (2) donne une seule tache ; l'extrait d'arôme (1) et la phase récupérée (3) présentent chacun une tache à la même hauteur, donc ils contiennent de la vanilline. La seconde tache de (3) indique une autre espèce, par exemple de l'acétate de vanilline n'ayant pas réagi (rendement de 32 %).

b. **FAUX** : la tache de (3) n'est pas à la hauteur de celle de la vanilline pure (2) ; la synthèse n'aurait pas produit de vanilline, ce qui contredit 2.3.

c. **FAUX** : aucune tache de (3) n'est à la hauteur de celle de la vanilline pure (2).

a. VRAI ; b. FAUX ; c. FAUX

COMPRENDRE
Une espèce pure donne une seule tache ; un dépôt qui en donne plusieurs est un mélange. L'arôme artificiel (1) en contient plusieurs, dont la vanilline.

MÉTHODE
Une espèce est identifiée dans un mélange si une tache du mélange est à la même hauteur (même rapport frontal) que la tache de l'espèce pure, éluées dans les mêmes conditions.