Spécialité : De l'eugénol à la vanilline

Bac S 2008 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Parmi les trois montages de verrerie proposés (a, b, c), identifier celui qui sert à l'hydrodistillation.

Le montage b comporte un ballon surmonté d'une tête de distillation et d'un réfrigérant incliné vers le bas : les vapeurs se condensent et le distillat coule dans un récipient séparé.

Il faut utiliser le **montage b**.

COMPRENDRE
Le montage a sert au chauffage à reflux : son réfrigérant vertical renvoie les vapeurs condensées dans le ballon, on ne recueille rien. Le montage c est une ampoule à décanter, qui sert à séparer deux liquides non miscibles.

1.2.1 Justifier à l'aide des tableaux qu'il y a deux phases dans l'ampoule, une phase organique et une phase aqueuse.

Données utiles Tableau 1 : miscibilité du dichlorométhane à l'eau : faible.

Le distillat est constitué essentiellement d'eau. D'après le tableau 1, le dichlorométhane est très peu miscible à l'eau : les deux liquides ne se mélangent pas.

Le mélange est hétérogène : une **phase aqueuse** (eau, puis eau salée) et une **phase organique** (dichlorométhane).

1.2.2 La phase inférieure dans l'ampoule est-elle la phase aqueuse ou la phase organique ?

Données utiles Tableau 1 : densité du dichlorométhane $d = 1{,}34$; densité de l'eau $d = 1$.

La densité du dichlorométhane ($1{,}34$) est supérieure à celle de l'eau (1) : le liquide le plus dense se place en dessous.

La phase inférieure est la **phase organique**.

PIÈGE
Répondre par habitude que la phase organique surnage. C'est vrai pour le cyclohexane ou l'éther, pas pour les solvants chlorés : seule la comparaison des densités permet de conclure.

1.2.3 Après agitation, dans quelle phase se trouve l'eugénol ?

Données utiles Tableau 2 : solubilité de l'eugénol grande dans le dichlorométhane, faible dans l'eau, très faible dans l'eau salée.

D'après le tableau 2, l'eugénol est très soluble dans le dichlorométhane et très peu soluble dans l'eau (salée). Lors de l'agitation, il passe donc de l'eau vers le dichlorométhane.

L'eugénol se trouve dans la **phase organique**.

1.2.4 Pourquoi a-t-on ajouté du chlorure de sodium dans l'ampoule à décanter ?

Données utiles Tableau 2 : solubilité de l'eugénol faible dans l'eau, très faible dans l'eau salée.

Le chlorure de sodium se dissout dans la phase aqueuse, qui devient de l'eau salée. Or l'eugénol est encore moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau.

Il reste moins d'eugénol dans la phase aqueuse : l'extraction par le dichlorométhane est **plus complète**.

COMPRENDRE
Cette opération s'appelle le relargage. Elle sert aussi à mieux séparer les deux phases, puisque l'eau salée est plus dense que l'eau pure.

1.2.5 Le cyclohexane et l'éthanol sont-ils utilisables pour réaliser l'extraction ?

Données utiles Tableaux 1 et 2 : cyclohexane, $d = 0{,}89$, miscibilité faible, solubilité de l'eugénol grande ; éthanol, miscibilité très grande, solubilité de l'eugénol grande.

Un solvant d'extraction doit remplir deux conditions : ne pas être miscible à l'eau, et dissoudre l'espèce à extraire bien mieux que l'eau.

- Éthanol : l'eugénol y est très soluble, mais l'éthanol est très miscible à l'eau. On n'aurait qu'une seule phase, donc aucune séparation possible.
- Cyclohexane : il est peu miscible à l'eau et l'eugénol y est très soluble. Les deux conditions sont réunies.

L'éthanol ne convient pas ; le **cyclohexane convient**.

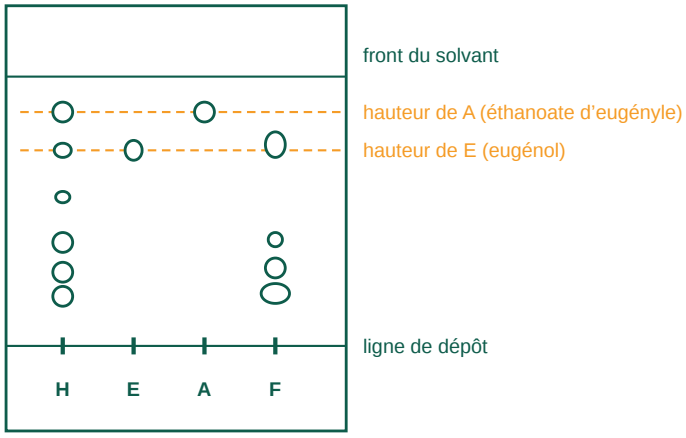
COMPRENDRE
Avec le cyclohexane ($d = 0{,}89 < 1$), la phase organique serait cette fois la phase supérieure.

1.3.1 D'après le chromatogramme, l'huile essentielle extraite des feuilles de giroflier (F) contient-elle de l'éthanoate d'eugényle (A) ?

Dans les mêmes conditions, une même espèce migre à la même hauteur. Le dépôt A donne une seule tache, proche du front du solvant. Le dépôt F ne présente aucune tache à cette hauteur.

L'huile essentielle des feuilles **ne contient pas** d'éthanoate d'eugényle.

MÉTHODE
Lecture d'une chromatographie : tracer une horizontale passant par la tache de chaque référence, puis regarder quels dépôts ont une tache sur cette ligne. Une tache par espèce : plusieurs taches signalent un mélange.



1.3.1 · Chromatogramme du sujet, avec les lectures horizontales

1.3.2 Quelles sont les espèces chimiques pures identifiables contenues dans l'huile essentielle de clous de girofle (H) ?

Le dépôt H présente six taches : c'est un mélange. Deux d'entre elles sont à la même hauteur qu'une référence : l'une au niveau de la tache de E, l'autre au niveau de la tache de A.

On identifie l'**eugénol** et l'**éthanoate d'eugényle**.

COMPRENDRE
Les quatre autres taches correspondent à d'autres constituants de l'huile, mais aucune référence déposée ne permet de les nommer. Le résultat est cohérent avec le texte : eugénol et éthanoate d'eugényle sont les principaux constituants.

2.1.1 Quel est le rôle du chauffage à reflux ?

Chauffer augmente la température, facteur cinétique : la transformation est plus rapide. Le réfrigérant vertical condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux **accélère la réaction sans perte de matière** (ni réactifs, ni produits).

COMPRENDRE
Le reflux évite aussi de rejeter dans la salle des vapeurs nocives ou inflammables, comme celles de l'anhydride éthanoïque.

2.1.2 Pourquoi utilise-t-on un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique pour effectuer cette réaction ?

Avec un acide carboxylique, l'estérification est lente et limitée : l'hydrolyse de l'ester, réaction inverse, se produit en même temps. Avec un anhydride d'acide, il ne se forme pas d'eau, donc pas d'hydrolyse.

Avec l'anhydride, la réaction est **totale** (et rapide) : le rendement est meilleur.

2.1.3 Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans de l'eau glacée ?

Données utiles Éthanoate d'isoeugénol : insoluble dans l'eau glacée, $T_{\text{fusion}} = 80\ °\text{C}$. Anhydride éthanoïque : réagit avec l'eau.

L'éthanoate d'isoeugénol est insoluble dans l'eau glacée et solide à cette température : il cristallise, ce qui permet de le récupérer par filtration sur Büchner.

L'eau détruit en même temps l'anhydride éthanoïque en excès, qui réagit avec elle.

L'eau glacée fait **précipiter le produit** pour le séparer du reste du mélange.

2.1.4 Calculer la quantité de matière initiale de chacun des réactifs.

Données utiles Isoeugénol : $m_1 = 5{,}0$ g, $M_1 = 164\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Anhydride éthanoïque : $V_2 = 10$ mL, $d = 1{,}08$, $M_2 = 102\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Isoeugénol (masse connue) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{5{,}0}{164} = 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$

Anhydride éthanoïque (liquide, volume connu) : sa masse est $m_2 = \rho_2\, V_2 = d\, \rho_{\text{eau}}\, V_2$, donc

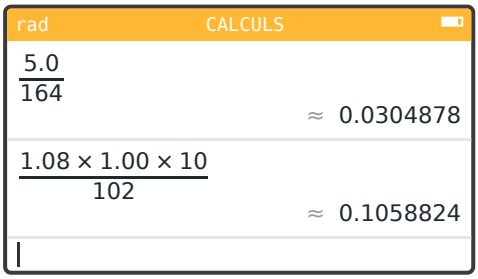
$$n_2 = \frac{d\, \rho_{\text{eau}}\, V_2}{M_2} = \frac{1{,}08 \times 1{,}00 \times 10}{102} = 0{,}11\ \text{mol}$$

$n_1 = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'isoeugénol ; $n_2 = 0{,}11$ mol d'anhydride éthanoïque

PIÈGE
Appliquer la densité à l'isoeugénol, donné en masse, ou oublier que la densité n'a pas d'unité : il faut la multiplier par $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ pour obtenir une masse volumique.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $5{,}0$ g et 10 mL, les données les moins précises. On garde la valeur non arrondie de n_1 en mémoire pour la suite.

À LA CALCULATRICE



2.1.5 Calculer la masse maximale d'éthanoate d'isoeugénol que l'on pourrait obtenir par cette synthèse.

Données utiles $n_1 = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 0{,}11$ mol (2.1.4) ; $M(\text{éthanoate d'isoeugénol}) = 205 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'après l'équation, les réactifs réagissent mole à mole. Comme $n_1 < n_2$, l'isoeugénol est le réactif limitant : $x_{\max} = n_1$.

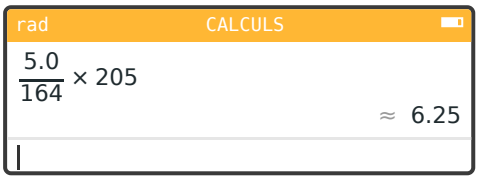
Une mole d'isoeugénol donne une mole d'ester : $n_{\max}(\text{ester}) = n_1$.

$$m_{\max} = n_1 \times M = \frac{5{,}0}{164} \times 205 = 6{,}25 \text{ g}$$

$m_{\max} \approx 6{,}3$ g

PIÈGE
Calculer la masse à partir de l'anhydride, en excès. Il faut d'abord justifier le réactif limitant en comparant les quantités, ici avec des nombres stœchiométriques tous égaux à 1.

À LA CALCULATRICE



2.1.6 L'expérimentateur a obtenu 5,6 g de cristaux d'éthanoate d'isoeugénol. Calculer le rendement de cette synthèse.

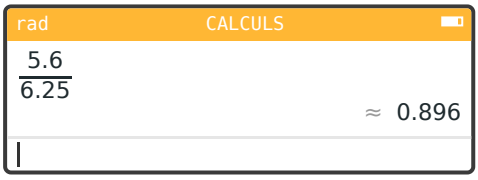
Données utiles $m_{\text{exp}} = 5{,}6$ g ; $m_{\max} = 6{,}25$ g (2.1.5).

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\max}} = \frac{5{,}6}{6{,}25} = 0{,}896$$

$\eta \approx 0{,}90$, soit un rendement de $90\ \%$

COMPRENDRE
Avec la valeur arrondie 6,3 g, on trouverait $89\ \%$: c'est pourquoi on reprend la valeur non arrondie. Le rendement est inférieur à $100\ \%$ à cause des pertes lors de la cristallisation et de la filtration.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 La synthèse de la vanilline est l'hydrolyse d'un ester. Donner deux caractéristiques de cette réaction.

L'hydrolyse d'un ester est une réaction **lente** et **limitée** (non totale).

COMPRENDRE
Elle est limitée parce que la réaction inverse, l'estérification, a lieu simultanément : on aboutit à un état d'équilibre où coexistent ester, eau, acide et produit hydroxylé. D'où le chauffage et le catalyseur, qui agissent sur la lenteur.

2.2.2 L'acide chlorhydrique concentré est un catalyseur de la réaction de synthèse de la vanilline. Qu'appelle-t-on un catalyseur en chimie ?

Un catalyseur est une espèce chimique qui **accélère** une réaction sans être consommée : il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne modifie pas l'état final : ici l'hydrolyse reste limitée, l'équilibre est seulement atteint plus vite.