Vers le bleu de thymol

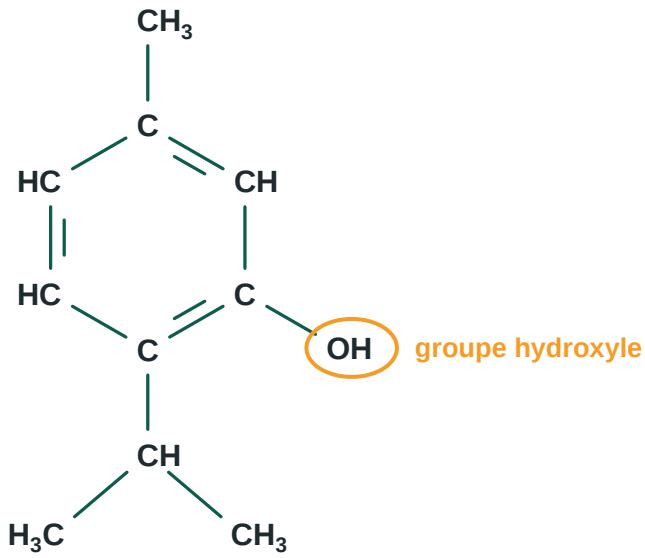
Bac 2024 Métropole Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Écrire la formule semi-développée du thymol puis entourer et nommer son groupe caractéristique.

La formule topologique de la figure 1 montre un cycle à six carbones qui porte un groupe $-CH_3$, un groupe $-OH$ et un groupe $-CH(CH_3)_2$. On écrit tous les atomes, sans détailler les liaisons $C-H$ (voir la formule ci-dessous).

Groupe caractéristique entouré : $-OH$, groupe **hydroxyle**.

PIÈGE
Oublier les atomes d'hydrogène du cycle : seuls les trois carbones sans substituant en portent un (CH). Les trois autres s'écrivent C. Vérifier que chaque carbone a bien quatre liaisons.



Q1 · Formule semi-développée du thymol, groupe caractéristique entouré

Q2 Représenter le schéma de Lewis de l'ion thymolate, noté $R-O^-$.

Configuration de l'oxygène : $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$, soit 6 électrons de valence. Dans l'ion, l'oxygène a gagné un électron : il possède 7 électrons en propre, répartis en un doublet liant (liaison avec R) et trois doublets non liants.

$R-O^-$: une liaison simple, trois doublets non liants et une charge négative sur l'oxygène (schéma ci-dessous).

COMPRENDRE
L'oxygène est entouré de quatre doublets : la règle de l'octet est respectée. Il compte en propre $1+6=7$ électrons au lieu de 6, d'où la charge négative.



1 doublet liant
3 doublets non liants, charge −

Q2 · Schéma de Lewis de l'ion thymolate

Q3 Justifier que l'huile essentielle obtenue expérimentalement est un mélange qui contient du thymol.

Le dépôt HEe donne plusieurs taches après élution : l'huile essentielle obtenue contient plusieurs espèces chimiques, c'est un mélange.

L'une de ces taches a migré à la même hauteur que la tache unique du dépôt Tc (thymol du commerce) : elle correspond à la même espèce.

HEe est un mélange (plusieurs taches) qui contient du thymol (une tache au niveau de celle de Tc).

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : verticalement, le nombre de taches d'un dépôt renseigne sur le nombre d'espèces ; horizontalement, deux taches à la même hauteur signalent la même espèce.

Q4 Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action de l'acide chlorhydrique sur l'ion thymolate $\mathrm{R{-}O^-}$.

L'acide chlorhydrique apporte les ions $\mathrm{H_3O^+}$; l'ion thymolate est la base du couple $\mathrm{R{-}OH}$ / $\mathrm{R{-}O^-}$. Il capte un ion $\mathrm{H^+}$:

$$\mathrm{R{-}O^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow R{-}OH\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Faire figurer HCl ou les ions $\mathrm{Cl^-}$ dans l'équation : en solution, l'acide est $\mathrm{H_3O^+}$ et les ions chlorure sont spectateurs.

Q5 En déduire la nature et la position de la phase dans laquelle se trouve le thymol à l'issue de la décantation.

Données utiles hexane : $d = 0{,}66$, non miscible à l'eau ; solubilité du thymol faible dans l'eau, forte dans les solvants organiques

Après acidification, le thymol est sous sa forme $\mathrm{R{-}OH}$. Il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans les solvants organiques : il passe dans l'hexane, c'est-à-dire dans la phase organique.

L'hexane n'est pas miscible à l'eau et sa densité $(0{,}66)$ est inférieure à celle de l'eau $(1{,}00)$: la phase organique surnage.

Le thymol se trouve dans la **phase organique** (hexane), qui est la **phase supérieure**.

COMPRENDRE
Tant que le milieu est basique, le thymol est sous forme d'ion $\mathrm{R{-}O^-}$, soluble dans l'eau : c'est ce qui permet d'éliminer la phase huileuse sans le perdre. L'acidification le rend à nouveau extractible par l'hexane.

Q6 Montrer que la masse de plante de thym à utiliser pour obtenir 1 g de thymol vaut près de 300 g.

Données utiles 100 g de thym donnent au maximum 2 g d'huile essentielle ; l'huile contient 53 % de thymol en masse ; l'extraction en récupère 31 %

Masse de thymol contenue dans l'huile tirée de 100 g de thym : $0{,}53 \times 2 = 1{,}06$ g.

Masse de thymol réellement récupérée après extraction : $0{,}31 \times 1{,}06 = 0{,}33$ g pour 100 g de thym.

La masse de thymol obtenue est proportionnelle à la masse de thym. Pour 1 g de thymol :

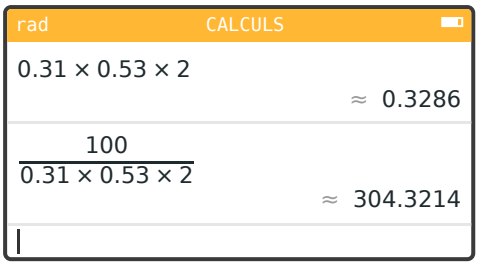
$$m_{\text{thym}} = \frac{100 \times 1}{0{,}31 \times 0{,}53 \times 2} = 304 \text{ g}$$

$m_{\text{thym}} \approx 3 \times 10^2$ g : on retrouve bien près de 300 g.

PIÈGE
N'appliquer qu'un seul des deux pourcentages. Les 53 % donnent le thymol présent dans l'huile, les 31 % la part de ce thymol réellement récupérée : les deux se multiplient.

COMPRENDRE
Les données « 2 g » et « 1 g » n'ont qu'un chiffre significatif : le résultat n'est fiable qu'à la centaine de grammes, d'où le « près de 300 g » de l'énoncé.

À LA CALCULATRICE



Q7 Déterminer si les produits secondaires P2 et P4 de la réaction sont des isomères du thymol.

Deux isomères ont la même formule brute mais des enchaînements d'atomes différents.

Thymol : cycle à 6 C portant $-CH_3$, $-OH$ et $-CH(CH_3)_2$, soit $C_{10}H_{14}O$.

- P2 porte les trois mêmes groupes, placés différemment sur le cycle : formule brute $C_{10}H_{14}O$.
- P4 porte un groupe $-CH(CH_3)_2$ supplémentaire à la place d'un H : formule brute $C_{13}H_{20}O$.

P2 est un isomère du thymol ; P4 n'en est pas un.

MÉTHODE
Pour compter sur une formule topologique : un carbone à chaque sommet et à chaque extrémité de trait, puis les H nécessaires pour que chaque carbone ait quatre liaisons. Contrôle ici : $M(C_{10}H_{14}O) = 150{,}2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur du tableau.

Q8 Donner la définition d'un catalyseur et indiquer en quoi son utilisation peut permettre de « réduire la température de la synthèse ».

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une transformation sans figurer dans son équation : consommé puis régénéré, il se retrouve intact à la fin.

La température est un facteur cinétique : sans catalyseur, il faut chauffer fortement pour que la synthèse soit assez rapide. Le catalyseur accélérant déjà la réaction, on obtient la même vitesse en chauffant moins.

Avec un catalyseur, une durée de synthèse acceptable est atteinte à température plus basse.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. Il ne modifie pas l'état final d'un équilibre, seulement la durée nécessaire pour l'atteindre.

Q9 Expliquer l'intérêt d'introduire le propène en excès dans cette synthèse industrielle.

La transformation est limitée : à l'équilibre, il reste du m-crésol. Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation du thymol.

Le taux d'avancement final augmente : une plus grande part du m-crésol est transformée.

L'excès de propène améliore le rendement de la synthèse en thymol.

COMPRENDRE
Ajouter un réactif diminue le quotient de réaction Q_r, qui devient inférieur à K : le système évolue dans le sens direct. Le propène, gazeux à température ambiante ($\theta_{éb} = -47{,}7\ °C$), s'élimine ensuite facilement.

Q10 Justifier que le thymol et le m-crésol peuvent a priori être séparés lors de la distillation fractionnée. Indiquer l'espèce que l'on récupérerait en premier.

Données utiles températures d'ébullition : m-crésol $203\ °C$; thymol $233\ °C$

Une distillation fractionnée sépare les constituants d'un mélange liquide dont les températures d'ébullition sont suffisamment éloignées. Ici l'écart vaut $233 - 203 = 30\ °C$: la séparation est possible.

L'espèce la plus volatile, celle qui bout à la température la plus basse, arrive la première en tête de colonne.

Séparation possible (écart de $30\ °C$) ; le **m-crésol** ($203\ °C$) est recueilli en premier.

Q11 Le m-crésol étant le réactif limitant et le rendement valant 73 %, vérifier que le volume de m-crésol nécessaire pour synthétiser 1,0 g de thymol est inférieur à 1 mL.

Données utiles $M(\text{thymol}) = 150{,}2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{m-crésol}) = 108{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $d(\text{m-crésol}) = 1{,}03$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\times10^{3}\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\eta = 0{,}73$

Quantité de thymol à obtenir : $n_{\text{th}} = \dfrac{m_{\text{th}}}{M(\text{thymol})}$.

D'après l'équation, une mole de m-crésol donne au plus une mole de thymol : $n_{\text{max}} = n_{\text{cr}}$. Avec le rendement $\eta = \dfrac{n_{\text{th}}}{n_{\text{max}}}$, il faut $n_{\text{cr}} = \dfrac{n_{\text{th}}}{\eta}$.

Masse volumique du m-crésol : $\rho_{\text{cr}} = d\times\rho_{\text{eau}} = 1{,}03\times10^{3}\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Or $V_{\text{cr}} = \dfrac{n_{\text{cr}}\times M(\text{m-crésol})}{\rho_{\text{cr}}}$, donc :

$$V_{\text{cr}} = \frac{m_{\text{th}}\times M(\text{m-crésol})}{\eta\times M(\text{thymol})\times d\times\rho_{\text{eau}}}$$

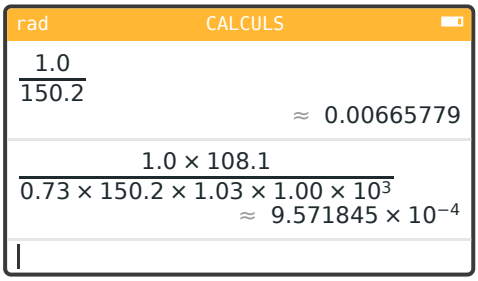
$$V_{\text{cr}} = \frac{1{,}0\times108{,}1}{0{,}73\times150{,}2\times1{,}03\times1{,}00\times10^{3}} = 9{,}6\times10^{-4}\ \text{L}$$

$V_{\text{cr}} = 0{,}96\ \text{mL}$, valeur bien inférieure à 1 mL.

PIÈGE
Multiplier par 0,73 au lieu de diviser. Le rendement étant inférieur à 1, il faut engager plus de m-crésol que la quantité de thymol visée : $9{,}1\times10^{-3}$ mol pour $6{,}7\times10^{-3}$ mol.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme 1,0 g et 73 %. La masse molaire et la densité du propène ne servent pas : il est en excès.

À LA CALCULATRICE



Q12 Parmi les espèces participant aux couples acide-base du bleu de thymol, identifier la forme amphotère.

Une espèce amphotère est la base d'un couple et l'acide d'un autre. BTH^- est la base du couple BTH_2 / BTH^- et l'acide du couple BTH^- / BT^{2-}.

La forme amphotère est BTH^-.

Q13 Exprimer la constante d'acidité K_A d'un couple acide-base noté HA / A^- en fonction des concentrations des espèces associées à l'équilibre.

K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau : $\text{HA (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{A}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$.

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}\times[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}\times c^\circ} \text{ avec } c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Faire apparaître l'eau dans l'expression, ou inverser le quotient : les produits A^- et H_3O^+ sont au numérateur. L'eau, solvant, n'y figure pas.

Q14 Déterminer la valeur du $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{BTH}^- / \mathrm{BT}^{2-}$. Justifier que le bleu de thymol puisse remplacer la phénolphtaléine, en précisant le changement de couleur observé lors du titrage d'un acide faible par une base forte.

Données utiles figures 4, 5 et 6, cercle chromatique ; zone de virage de la phénolphtaléine : pH de 8,2 à 9,9

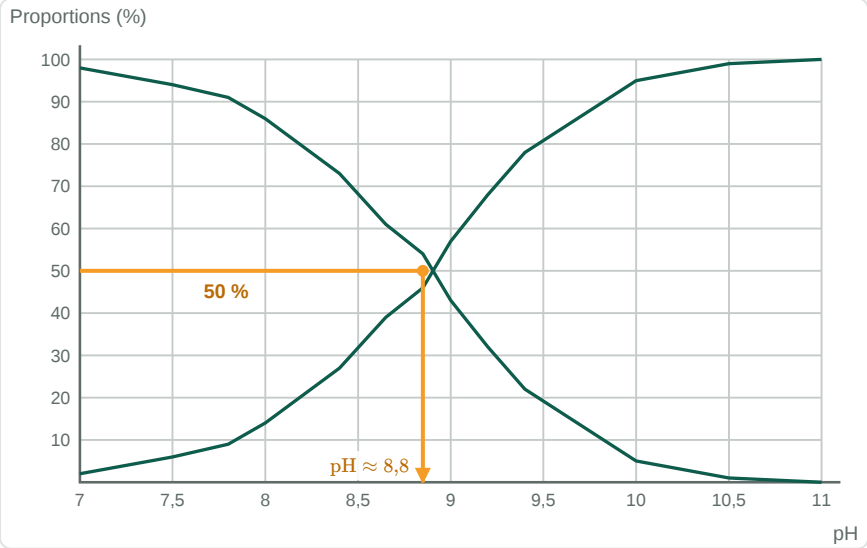
Valeur du $\mathrm{p}K_A$. De l'expression de K_A (Q13) on tire $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \dfrac{[\mathrm{BT}^{2-}]}{[\mathrm{BTH}^-]}$. Quand les deux formes sont en proportions égales (50 %), le logarithme est nul et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$. Sur la figure 5, les courbes de BTH^- et de BT^{2-} se croisent à $\mathrm{pH} \approx 8{,}8$.

pH à l'équivalence. Sur la figure 4, le saut de pH se produit pour $V_E = 10{,}0$ mL ; la méthode des tangentes parallèles donne un pH à l'équivalence d'environ 8,4.

Choix de l'indicateur. Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Celle du bleu de thymol s'étend autour du $\mathrm{p}K_A$, environ de $\mathrm{p}K_A - 1$ à $\mathrm{p}K_A + 1$, soit de 7,8 à 9,8 : elle contient 8,4 et recouvre presque exactement celle de la phénolphtaléine.

Couleurs. Figure 6 : BTH^- absorbe surtout vers 440 nm (violet), sa solution a la couleur complémentaire, le jaune. BT^{2-} absorbe surtout vers 595 nm (orange), sa solution est bleue. Avant l'équivalence, le pH reste inférieur à 7 : BTH^- prédomine. Après, le pH dépasse 10,5 : BT^{2-} prédomine.

$\mathrm{p}K_A \approx 8{,}8$; le bleu de thymol convient, la solution passe du **jaune au bleu** à l'équivalence.



Q14 · Figure 5 (zoom) : les proportions de BTH^- (décroissante) et de BT^{2-} (croissante) sont égales à 50 %

PIÈGE
Lire le croisement des courbes de BTH_2 et BTH^-, vers $\mathrm{pH} = 1{,}7$: c'est le $\mathrm{p}K_A$ de l'autre couple, sans rapport avec ce titrage.

COMPRENDRE
Une lecture de $\mathrm{p}K_A$ entre 8,8 et 8,9 est acceptable.

MÉTHODE
Couleur d'une solution : repérer la longueur d'onde du maximum d'absorption, la placer sur le cercle chromatique, puis lire la couleur diamétralement opposée.

Q15 La valeur tabulée du $\mathrm{p}K_A$ à 25 °C du couple $\mathrm{BTH^-}$ / $\mathrm{BT^{2-}}$ est 8,9. Indiquer si la valeur expérimentale obtenue est en accord avec celle-ci.

Données utiles $\mathrm{p}K_A = 8{,}8$ (Q14) ; $\mathrm{p}K_{A,\mathrm{ref}} = 8{,}9$; $u(\mathrm{p}K_A) = 0{,}2$

On calcule le quotient proposé par l'énoncé :

$$\frac{|\mathrm{p}K_A - \mathrm{p}K_{A,\mathrm{ref}}|}{u(\mathrm{p}K_A)} = \frac{|8{,}8 - 8{,}9|}{0{,}2} = 0{,}5$$

Ce quotient est inférieur à 2 : l'écart entre les deux valeurs est plus petit que deux incertitudes-types.

Quotient de 0,5, inférieur à 2 : le $\mathrm{p}K_A$ mesuré est compatible avec la valeur tabulée.

À LA CALCULATRICE

