L'arôme de vanille

Bac 2022 Métropole Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Indiquer si les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont des isomères de constitution. Justifier.

Formule brute de la vanilline : $C_8H_8O_3$.

Formule brute de l'éthylvanilline : $C_9H_{10}O_3$ (un groupe CH_2 de plus).

Des isomères de constitution ont la même formule brute et des enchaînements d'atomes différents.

Les formules brutes sont différentes : la vanilline et l'éthylvanilline ne sont **pas** des isomères de constitution.

PIÈGE
Répondre « non, car les formules sont différentes » sans écrire les deux formules brutes : la justification attendue repose sur elles.

MÉTHODE
Compter les atomes groupe par groupe sur la formule semi-développée : le cycle (C_6H_3), puis OH, OCH_3 et CHO.

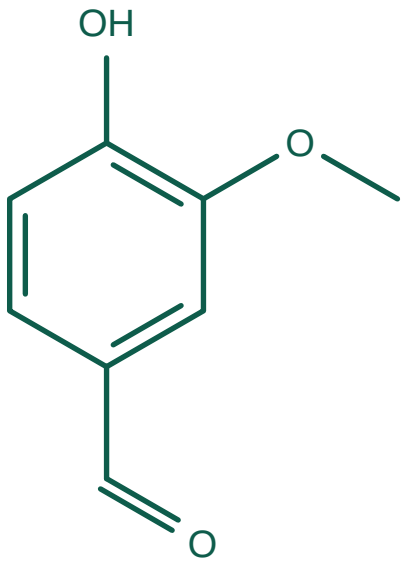
Q2 Représenter la formule topologique de la molécule de vanilline.

Chaque sommet ou extrémité de trait représente un atome de carbone ; les atomes d'hydrogène liés aux carbones ne sont pas écrits ; les atomes d'oxygène et l'hydrogène du groupe OH sont écrits.

Formule topologique : voir la figure ci-dessous (cycle à six carbones portant OH, $O-CH_3$ et $CH=O$).

PIÈGE
Oublier le trait après l'oxygène du groupe $O-CH_3$: sans lui, on dessine un second groupe OH et il manque un carbone.

COMPRENDRE
Le carbone du groupe CHO est le sommet placé sous le cycle : son hydrogène est sous-entendu, seule la double liaison vers O est dessinée.



Q2 · Formule topologique de la vanilline

Q3 Sur la molécule de la question Q2, entourer deux groupes caractéristiques et nommer la famille fonctionnelle associée à chacun.

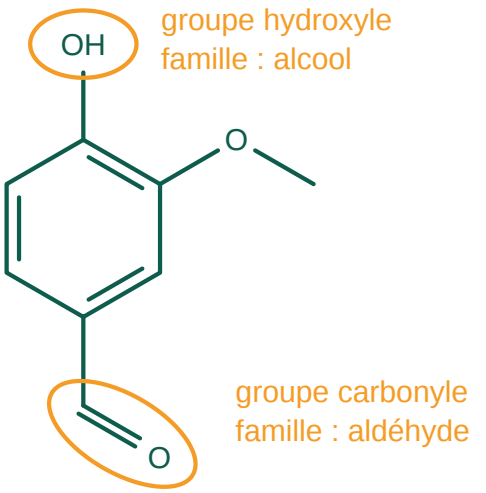
Groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$: famille des alcools.

Groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$ en bout de chaîne (carbone lié à un H) : famille des aldéhydes.

Groupes entourés sur la figure : hydroxyle (alcool) et carbonyle (aldéhyde).

PIÈGE
Confondre aldéhyde et cétone : dans une cétone, le carbone du groupe carbonyle est lié à deux atomes de carbone.

COMPRENDRE
Le groupe OH est ici porté par un cycle aromatique : en toute rigueur c'est un phénol, famille hors programme. La réponse « alcool » est celle attendue en Terminale.



Q3 · Deux groupes caractéristiques entourés

Q4 Schématiser l'ampoule à décanter après agitation dans le cas du produit 2, en précisant la position relative des phases et celle qui contient la vanilline. Justifier.

Données utiles densité de l'acétate d'éthyle : 0,897 ; densité de l'eau salée : supérieure à 1 ; acétate d'éthyle non miscible avec l'eau ; vanilline très soluble dans l'acétate d'éthyle, très peu soluble dans l'eau salée

L'acétate d'éthyle n'est pas miscible avec l'eau : on observe deux phases.

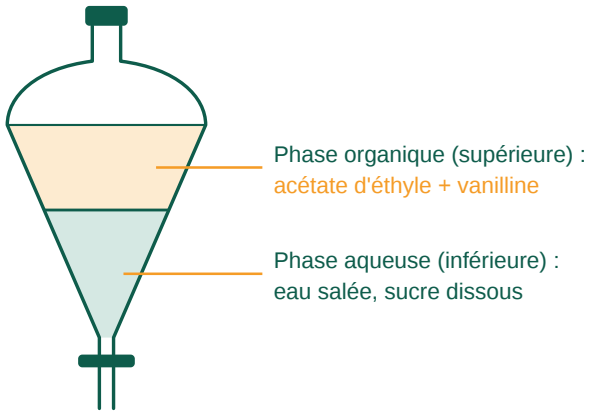
Sa densité (0,897) est inférieure à celle de la solution aqueuse salée (supérieure à 1) : la phase organique est au-dessus, la phase aqueuse au-dessous.

La vanilline est très soluble dans l'acétate d'éthyle et très peu soluble dans l'eau salée : elle passe dans la phase organique.

Phase supérieure : phase organique (acétate d'éthyle) contenant la vanilline ; phase inférieure : phase aqueuse salée.

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position dépend uniquement des densités : il faut les comparer explicitement.

COMPRENDRE
Le chlorure de sodium diminue encore la solubilité de la vanilline dans l'eau : l'extraction par l'acétate d'éthyle est plus complète.



Q4 · Ampoule à décanter après agitation et décantation (produit 2)

Q5 Identifier, en justifiant, les produits du commerce contenant de la vanilline.

Sur une même plaque et avec le même éluant, une espèce chimique donnée migre toujours à la même hauteur.

Le dépôt de référence V donne une seule tache. Les dépôts P1 et P2 présentent chacun une tache à cette même hauteur. La tache du dépôt P3 est située à une hauteur différente.

Les produits 1 et 2 contiennent de la vanilline ; le produit 3 n'en contient pas.

COMPRENDRE
Le dépôt P1 donne plusieurs taches : l'extrait de gousses est un mélange de plusieurs espèces. La tache unique de P3 correspond à une autre espèce, vraisemblablement l'éthylvanilline.

Q6 Justifier que la vanilline se trouve sous forme d'ion vanillinate A^- au début du titrage.

Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{AH}/\mathrm{A}^-) = 7{,}4$; figure 4

Sur la figure 4, au début du titrage ($V = 0$), le pH de la solution S vaut environ 9,8.

Or, si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, la forme basique du couple prédomine.

$\mathrm{pH} \approx 9{,}8 > \mathrm{p}K_A = 7{,}4$: la forme basique A^- (ion vanillinate) prédomine au début du titrage.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH, y placer $\mathrm{p}K_A$: l'acide AH prédomine à gauche, la base A^- à droite. Situer ensuite le pH lu sur la courbe.

Q7 Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'ion vanillinate et l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est la solution $(\mathrm{H_3O^+\,(aq)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)})$. La base A^- capte un ion H^+ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$.

$$\mathrm{A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow AH\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

PIÈGE
Faire figurer Cl^- ou écrire HCl : l'ion chlorure est spectateur et l'espèce réactive est $\mathrm{H_3O^+}$.

Q8 Vérifier si l'appellation « extrait de vanille » peut être attribuée à l'extrait étudié.

Données utiles $m_{\text{produit}} = 0{,}31$ g dans $V_{\text{fiole}} = 100{,}0$ mL ; prise d'essai $V_S = 50{,}0$ mL ; $c_A = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 152\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; seuil légal : 2 g de vanilline par kg d'extrait

Volumes équivalents. Chaque équivalence correspond à un minimum de la courbe dérivée : $V_{E1} = 2{,}3$ mL et $V_{E2} = 12{,}6$ mL. Le volume d'acide qui titre l'ion vanillinate est

$$V_A = V_{E2} - V_{E1} = 12{,}6 - 2{,}3 = 10{,}3\ \text{mL}$$

Quantité titrée. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de Q7 : $n(\text{A}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A\, V_A$.

$$n(\text{A}^-) = 4{,}1 \times 10^{-3} \times 10{,}3 \times 10^{-3} = 4{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

Masse de vanilline dans l'échantillon. La fiole de 100,0 mL contient deux fois la prise d'essai, et une mole de vanilline donne une mole d'ion vanillinate :

$$m = 2\, c_A\, V_A\, M = 2 \times 4{,}1 \times 10^{-3} \times 10{,}3 \times 10^{-3} \times 152 = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{g}$$

Masse par kilogramme d'extrait. 0,31 g de produit contient $1{,}3 \times 10^{-2}$ g de vanilline, donc 1000 g en contiennent

$$m_{\text{kg}} = \frac{1{,}28 \times 10^{-2}}{0{,}31} \times 1000 = 41\ \text{g}$$

41 g de vanilline par kg, valeur très supérieure aux 2 g exigés : l'appellation « extrait de vanille » peut être attribuée au produit 1.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : le titrage porte sur 50,0 mL alors que les 0,31 g de produit sont dissous dans 100,0 mL. On trouverait 21 g par kg.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_A et la masse de produit (0,31 g). On garde la valeur non arrondie pour les calculs intermédiaires.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer les étapes (volume équivalent, quantité de matière, masse, passage au kilogramme), puis conclure par une comparaison chiffrée avec le seuil légal.

À LA CALCULATRICE

