De la citronnelle des indes à l'époxycitral

Bac S 2020 Métropole remplacement (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Schématiser l'ampoule à décanter et indiquer, en justifiant, les deux phases présentes et leur composition.

Données utiles masses volumiques à 20 °C : citral $0{,}89\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; myrcène $0{,}79\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; solubilité dans l'eau très faible pour les deux

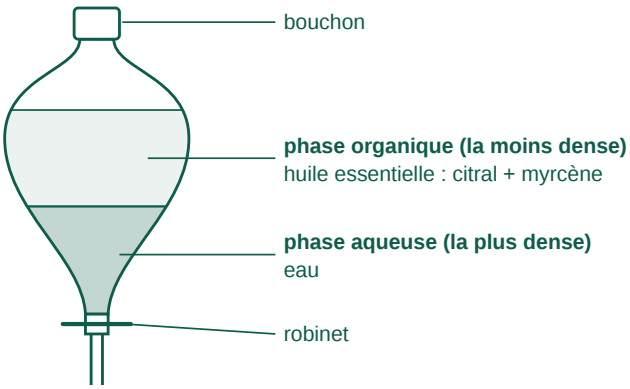
Le citral et le myrcène sont très peu solubles dans l'eau : l'huile essentielle et l'eau ne se mélangent pas et forment deux phases.

Le citral ($0{,}89\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) et le myrcène ($0{,}79\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) sont tous deux moins denses que l'eau ($1{,}00\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) : leur mélange l'est aussi, il surnage.

Phase supérieure : phase organique (huile essentielle, citral + myrcène). Phase inférieure : phase aqueuse (eau).

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position des phases se justifie toujours en comparant les masses volumiques ; celle de l'eau, $1{,}00\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, est à connaître.

MÉTHODE
Deux arguments sont attendus : la solubilité (pourquoi il y a deux phases) puis la masse volumique (laquelle est au-dessus). Un schéma sans légende ne rapporte rien.



1.1 · Ampoule à décanter : les deux phases et leur composition

1.2 Nommer les éléments du montage de distillation fractionnée numérotés de 1 à 4.

1 : support élévateur ; 2 : chauffe-ballon ; 3 : thermomètre ; 4 : réfrigérant droit (à eau).

COMPRENDRE
Le tube vertical garni placé entre le ballon et le thermomètre, non numéroté, est la colonne de distillation (colonne de Vigreux) : c'est elle qui distingue une distillation fractionnée d'une distillation simple.

1.3 Expliquer le rôle des éléments 1 et 4 du montage.

Élément 1 (support élévateur) : il maintient le chauffe-ballon sous le ballon et permet de l'abaisser rapidement pour arrêter le chauffage, en cas d'emballement de l'ébullition ou en fin de distillation.

Élément 4 (réfrigérant droit) : parcouru par de l'eau froide, il refroidit les vapeurs qui sortent en tête de colonne ; elles se liquéfient et le liquide obtenu (le distillat) s'écoule dans l'erlenmeyer.

1 : retirer rapidement le chauffage (sécurité). 4 : liquéfier les vapeurs pour recueillir le distillat.

PIÈGE
Écrire que le réfrigérant « refroidit le mélange » ou « évite les pertes » : ce serait le rôle d'un réfrigérant à reflux, vertical. Ici il est incliné et conduit le liquide vers le récipient de récupération.

1.4 Identifier, en justifiant, l'espèce chimique recueillie en premier dans l'erlenmeyer.

Données utiles températures d'ébullition : myrcène 167 °C ; citral 229 °C

Lors d'une distillation fractionnée, l'espèce la plus volatile, celle dont la température d'ébullition est la plus basse, atteint la première le haut de la colonne et passe dans le réfrigérant.

Or $167\ ^\circ\mathrm{C} < 229\ ^\circ\mathrm{C}$.

Le myrcène est recueilli en premier ; le citral reste dans le ballon.

COMPRENDRE
Le thermomètre en tête de colonne indique environ 167 °C tant que le myrcène distille. Une hausse de température signale qu'il faut changer de récipient.

2.1 Indiquer pourquoi le milieu réactionnel doit être très basique, avec un pH proche de 14, pour réaliser la synthèse de l'époxycitral.

Données utiles couple $\mathrm{H_2O_2\,(aq)}$ / $\mathrm{HO_2^-\,(aq)}$: $\mathrm{p}K_A = 11{,}7$ à 20 °C

Le réactif de la synthèse est l'ion $\mathrm{HO_2^-}$, base conjuguée du peroxyde d'hydrogène $\mathrm{H_2O_2}$ que l'on introduit.

La base d'un couple prédomine sur son acide lorsque $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$. Ici $\mathrm{pH} \approx 14 > \mathrm{p}K_A = 11{,}7$: $\mathrm{HO_2^-}$ prédomine très largement sur $\mathrm{H_2O_2}$.

Les ions hydroxyde apportés par la soude transforment $\mathrm{H_2O_2}$ en $\mathrm{HO_2^-}$:

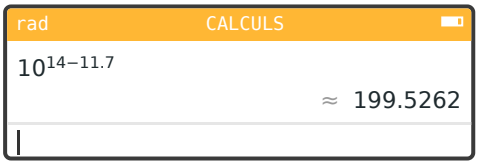
$$\mathrm{H_2O_2\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow HO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

À pH proche de 14, supérieur à $\mathrm{p}K_A = 11{,}7$, le peroxyde d'hydrogène est sous sa forme basique $\mathrm{HO_2^-}$, qui est le réactif de la synthèse.

COMPRENDRE
De $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log\dfrac{[\mathrm{HO_2^-}]}{[\mathrm{H_2O_2}]}$ on tire, à pH 14, un rapport $10^{2{,}3} \approx 200$: presque tout le peroxyde d'hydrogène est converti en $\mathrm{HO_2^-}$.

MÉTHODE
Pour toute question « pourquoi ce pH », tracer l'axe de pH, y placer le $\mathrm{p}K_A$ (acide à gauche, base à droite) et repérer l'espèce utile à la réaction.

À LA CALCULATRICE



2.2 Représenter la formule semi-développée de l'époxycitral.

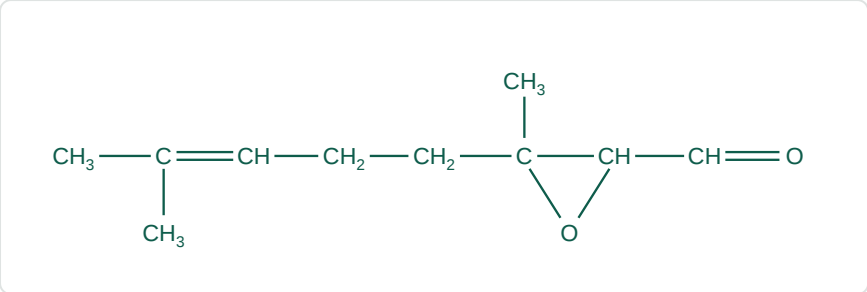
Dans la formule topologique, chaque sommet ou extrémité de trait est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons.

Vérification : la formule obtenue compte 10 C, 16 H et 2 O, soit $\mathrm{C_{10}H_{16}O_2}$, comme dans le tableau de données.

$\mathrm{(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){-}CH{-}CH{=}O}$, un atome O pontant les atomes $\mathrm{C(CH_3)}$ et CH voisins (cycle époxyde à trois atomes) : voir le schéma.

PIÈGE
Oublier l'atome d'hydrogène porté par le carbone du groupe aldéhyde, ou en ajouter un sur le carbone du cycle qui porte déjà le groupe $\mathrm{CH_3}$: il a ses quatre liaisons.

MÉTHODE
Toujours recompter les atomes et comparer à la formule brute donnée : c'est une vérification gratuite d'une formule semi-développée.



2.2 · Formule semi-développée de l'époxycitral

2.3 Attribuer, en justifiant avec deux arguments, les doublets n°1 et n°2 du spectre RMN aux groupes de protons équivalents de l'époxycitral.

Données utiles table : proton d'un cycle époxyde 3 – 3,5 ppm ; proton $\mathrm{CH{=}O}$ 9 – 10 ppm ; lecture du spectre : doublet n°1 vers 3,2 ppm, doublet n°2 vers 9,5 ppm

Argument 1, le déplacement chimique. Le doublet n°2, vers 9,5 ppm, se situe dans l'intervalle 9 – 10 ppm : c'est le proton du groupe aldéhyde $\mathrm{CH{=}O}$. Le doublet n°1, vers 3,2 ppm, se situe dans l'intervalle 3 – 3,5 ppm : c'est le proton porté par le carbone du cycle époxyde.

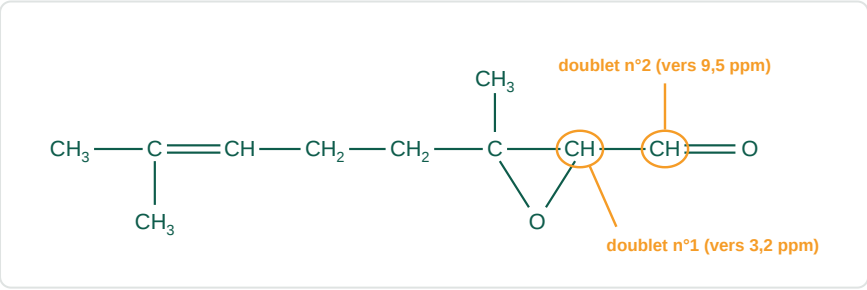
Argument 2, la multiplicité. Un groupe de protons ayant n protons voisins donne un signal de $n+1$ pics ; un doublet correspond à $n=1$.

- Le proton de l'aldéhyde a pour seul voisin le proton du CH de l'époxyde : doublet.
- Le proton du CH de l'époxyde a pour seul voisin le proton de l'aldéhyde, car l'autre carbone du cycle ne porte aucun atome d'hydrogène : doublet.

Doublet n°1 : proton du CH du cycle époxyde. Doublet n°2 : proton du groupe aldéhyde $\mathrm{CH{=}O}$.

PIÈGE
Compter comme voisins les protons du groupe $\mathrm{CH_3}$ fixé sur le cycle : ils sont séparés du CH par plus de trois liaisons. Les voisins sont les protons portés par les carbones directement liés.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN du proton n'est plus au programme actuel de la spécialité de terminale (seule la spectroscopie infrarouge y figure). Cette question relève de l'ancien programme de terminale S.



2.3 · Les deux protons responsables des doublets (en orange)

2.4 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse effectuée, sachant que les ions HO_2^- sont en excès dans le mélange réactionnel.

Données utiles $V_C = 1{,}0$ mL de citral ; $\rho_C = 0{,}89\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_C = 152\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_e = 168\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $m_e = 0{,}95$ g

Les ions HO_2^- étant en excès, le citral est le réactif limitant.

Quantité de citral introduite :

$$n_C = \frac{\rho_C\, V_C}{M_C} = \frac{0{,}89 \times 1{,}0}{152} = 5{,}9 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

D'après l'équation, une mole de citral donne une mole d'époxycitral : $n_{\max} = n_C$. La masse maximale d'époxycitral est donc

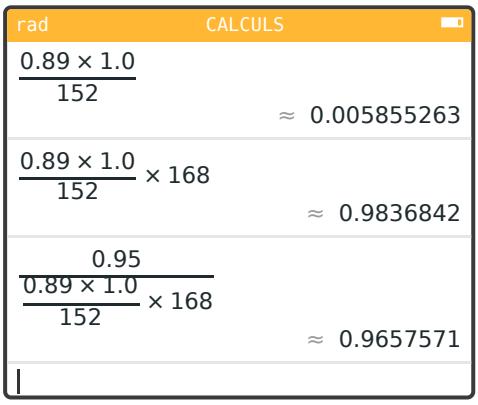
$$m_{\max} = n_C \times M_e = \frac{0{,}89 \times 1{,}0}{152} \times 168 = 0{,}98\ \text{g}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{m_e}{m_{\max}} = \frac{0{,}95}{0{,}98} = 0{,}97$$

$\eta \approx 0{,}97$, soit un rendement d'environ 97 %.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Utiliser le volume et la concentration du peroxyde d'hydrogène : ce réactif est en excès ($9{,}8 \times 2{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol contre $5{,}9 \times 10^{-3}$ mol de citral), il ne fixe pas la quantité maximale de produit.

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme V_C, ρ_C et m_e. Les valeurs intermédiaires sont gardées dans la calculatrice : arrondir trop tôt décale le dernier chiffre du rendement.

MÉTHODE

Rendement : 1) réactif limitant ; 2) quantité maximale de produit d'après l'équation ; 3) rapport de la quantité (ou de la masse) obtenue à la quantité maximale. Un rendement dépasse 1 : erreur de calcul.