De la noix de muscade à la cosmétique

Bac S 2019 Métropole (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Donner deux arguments qui justifient l'emploi du dichlorométhane plutôt que de l'éthanol lors des étapes 1 et 2.

Données utiles trimyristine : très soluble dans le dichlorométhane, soluble dans l'éthanol ; $T_{éb}$: 40 °C (dichlorométhane), 78 °C (éthanol)

Étape 1 (extraction) : la trimyristine est **très soluble** dans le dichlorométhane, alors qu'elle est seulement soluble dans l'éthanol. Le dichlorométhane en extrait donc davantage.

Étape 2 (évaporation du solvant) : le dichlorométhane bout à 40 °C, l'éthanol à 78 °C. Il s'élimine plus facilement, avec un chauffage modéré.

Dichlorométhane : meilleur solvant de la trimyristine et solvant plus volatil.

MÉTHODE
Choix d'un solvant d'extraction : comparer d'abord la solubilité de l'espèce à extraire, puis la facilité à éliminer le solvant (température d'ébullition basse). Chaque argument cite une valeur du tableau.

1.2 Justifier l'observation faite dans l'étape 3 (formation progressive d'un solide blanc).

Données utiles trimyristine dans la propanone : soluble à chaud, insoluble à froid

À chaud, la trimyristine est soluble dans la propanone : la solution est homogène.

Dans le bain d'eau glacée, la température baisse et la trimyristine devient insoluble dans la propanone : elle cristallise peu à peu.

Le solide blanc est la trimyristine, insoluble à froid dans la propanone.

COMPRENDRE
C'est une recristallisation : les impuretés solubles à froid restent dans la propanone et sont éliminées avec le filtrat lors de la filtration sur Büchner de l'étape 4.

1.3 La masse de trimyristine obtenue est-elle en accord avec les données ? Justifier.

Données utiles $m_{\text{trimyristine}} = 4{,}75$ g ; $m_{\text{poudre}} = 20{,}0$ g ; pourcentage massique attendu : entre 20 % et 25 %

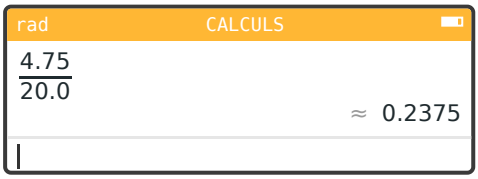
Pourcentage massique de trimyristine extraite :

$$P = \frac{m_{\text{trimyristine}}}{m_{\text{poudre}}} = \frac{4{,}75}{20{,}0} = 0{,}238 = 23{,}8\ \%$$

$20\ \% < 23{,}8\ \% < 25\ \%$: la masse obtenue est en accord avec les données.

COMPRENDRE
Les deux masses ont trois chiffres significatifs : le quotient en garde trois. On peut aussi encadrer la masse attendue : entre $0{,}20 \times 20{,}0 = 4{,}0$ g et $0{,}25 \times 20{,}0 = 5{,}0$ g.

À LA CALCULATRICE



2.1 Donner la formule semi-développée du glycérol, aussi nommé propan-1,2,3-triol.

Chaîne de trois atomes de carbone (propan-), portant chacun un groupe hydroxyle (1,2,3-triol) :

$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$

PIÈGE
Dans une formule semi-développée, les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas dessinées, mais les liaisons $C-C$ et $C-O$ le sont. Une formule brute $C_3H_8O_3$ ne rapporte pas le point.

2.2 À partir des données, retrouver la formule brute des groupements R.

Données utiles trimyristine : $C_{45}H_{86}O_6$; représentation de la molécule avec trois groupes R identiques

Sur la représentation, les atomes écrits hors des groupes R sont : 6 C (trois de la chaîne et trois des groupes $C{=}O$), 5 H et 6 O.

Il reste pour les trois groupes R : $45 - 6 = 39$ atomes C et $86 - 5 = 81$ atomes H, aucun atome O.

Les trois groupes sont identiques : $\frac{39}{3} = 13$ C et $\frac{81}{3} = 27$ H chacun.

Chaque groupe R a pour formule brute $C_{13}H_{27}$ (soit $C_{39}H_{81}$ pour les trois).

COMPRENDRE
Vérification avec l'acide myristique $R{-}COOH$: $C_{13}H_{27}{-}COOH$ donne bien $C_{14}H_{28}O_2$, la formule du tableau.

2.3 Recopier l'étape du mécanisme, représenter les flèches courbes et citer la catégorie de réaction de cette étape.

Données utiles électronégativités : C 2,6 ; O 3,4

L'atome O de l'ion hydroxyde porte des doublets non liants et une charge négative : c'est le site donneur. L'atome C du groupe ester, lié à deux atomes O plus électronégatifs que lui, porte une charge partielle positive : c'est le site accepteur.

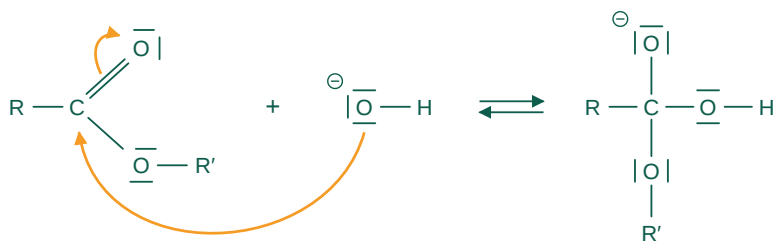
Première flèche : d'un doublet non liant de l'atome O de HO^- vers l'atome C (formation de la liaison $C{-}O$).

Seconde flèche : d'un doublet de la liaison double $C{=}O$ vers l'atome O (ce doublet devient non liant).

Deux réactifs s'assemblent en un seul produit, avec disparition d'une liaison double.

Deux flèches courbes (voir schéma) ; cette étape est une **addition**.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou liant), jamais d'un atome ni d'une charge, et pointe vers l'atome accepteur ou vers l'atome qui récupère le doublet. Une flèche tracée à l'envers annule la réponse.



2.3 · Étape du mécanisme recopiée ; en orange, les deux flèches courbes à tracer

2.4 Donner, en justifiant, la forme prédominante du couple acide myristique / ion myristate en fin d'ajout de l'acide chlorhydrique.

Données utiles $pK_a(RCOOH/RCOO^-) \approx 5$; pH final voisin de 1

Pour $pH < pK_a$, la forme acide du couple prédomine ; pour $pH > pK_a$, c'est la forme basique.

Ici $pH \approx 1 < pK_a \approx 5$.

L'acide myristique $RCOOH$ prédomine en fin d'ajout.

COMPRENDRE
L'écart est de 4 unités de pH : $\frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} = 10^{pH-pK_a} = 10^{-4}$. La quasi-totalité des ions myristate est transformée en acide, ce qui est le but de l'opération.

2.5.1 Déterminer la quantité de matière maximale d'acide myristique que l'on pourrait obtenir à l'issue de la synthèse.

Données utiles $m_{\text{trimyristine}} = 4{,}75\ \text{g}$; $M_{\text{trimyristine}} = 723\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les ions hydroxyde sont en excès : la trimyristine est le réactif limitant. D'après la première équation, une mole de trimyristine donne trois moles d'ions myristate ; d'après la seconde, chaque ion myristate donne une molécule d'acide myristique. Donc :

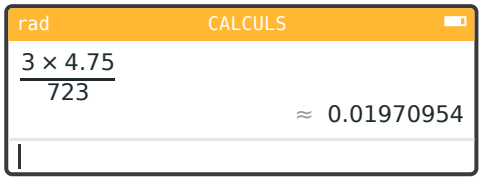
$$n_{\text{max}} = 3\,n_{\text{trimyristine}} = \frac{3\,m_{\text{trimyristine}}}{M_{\text{trimyristine}}}$$

$$n_{\text{max}} = \frac{3 \times 4{,}75}{723} = 1{,}97 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$\boxed{n_{\text{max}} = 1{,}97 \times 10^{-2}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 : une molécule de trimyristine contient trois groupes ester et libère trois ions myristate. Sans lui, le rendement de la question suivante dépasserait 100 %.

À LA CALCULATRICE



2.5.2 Déterminer le rendement de cette synthèse de l'acide myristique à partir de la trimyristine.

Données utiles $m = 3{,}36\ \text{g}$; $M_{\text{acide}} = 228\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; n_{max} (2.5.1)

Masse maximale d'acide myristique :

$$m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M_{\text{acide}} = \frac{3 \times 4{,}75}{723} \times 228 = 4{,}49\ \text{g}$$

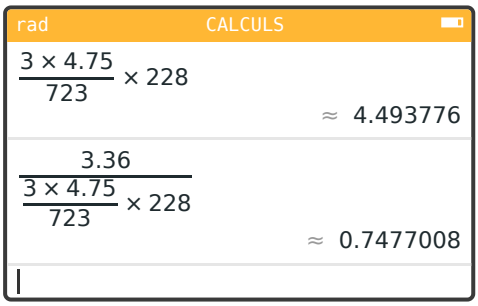
Rendement :

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{max}}} = \frac{3{,}36}{4{,}49} = 0{,}748$$

$$\boxed{\eta = 74{,}8\ \%}$$

MÉTHODE
Rendement = quantité obtenue ÷ quantité maximale, en masses ou en quantités de matière, mais pour la même espèce. On garde la valeur non arrondie de n_{max} dans la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



3.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide myristique par l'hydroxyde de sodium.

L'acide myristique RCOOH cède un ion H^+ à la base HO^- ; les ions Na^+ sont spectateurs.

$$\boxed{\text{RCOOH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}}$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage est totale et rapide : elle s'écrit avec une flèche simple.

3.2 Déterminer la concentration massique d'acide myristique de la solution titrée.

Données utiles $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 9{,}60\ \text{mL}$; $V_1 = 10{,}00\ \text{mL}$; $M_{\text{acide}} = 228\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (une mole pour une mole) :

$$n(\text{RCOOH})_{\text{titré}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad C_1 V_1 = C_2 V_E$$

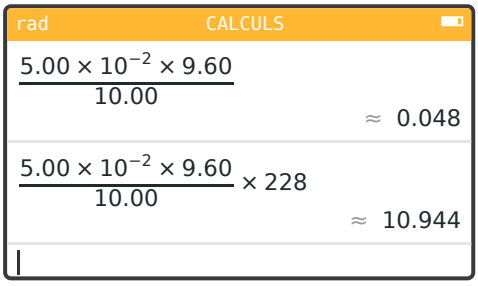
Concentration massique : $C_m = C_1 \times M_{\text{acide}} = \dfrac{C_2 V_E}{V_1} \times M_{\text{acide}}$

$$C_m = \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 9{,}60}{10{,}00} \times 228 = 10{,}9\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_m = 10{,}9\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (avec $C_1 = 4{,}80 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

PIÈGE
La question demande une concentration massique, en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: s'arrêter à C_1 en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fait perdre des points. Les deux volumes restent en mL, leur rapport est sans unité.

À LA CALCULATRICE



3.3 En déduire la masse d'acide myristique m_{exp} présente dans la solution S1.

Données utiles C_m (3.2) ; $V_0 = 100{,}00\ \text{mL}$

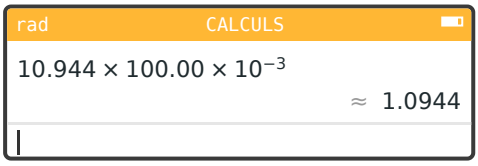
La prise d'essai a la même concentration que la solution S1, de volume V_0 :

$$m_{\text{exp}} = C_m \times V_0 = 10{,}944 \times 100{,}00 \times 10^{-3} = 1{,}09\ \text{g}$$

$m_{\text{exp}} = 1{,}09\ \text{g}$

PIÈGE
Multiplier par $V_1 = 10{,}00$ mL donne la masse d'acide dans la prise d'essai (0,109 g), pas celle de la solution S1 entière.

À LA CALCULATRICE



3.4 Proposer un encadrement de la masse m_{exp} à l'aide de la relation donnée, comparer avec la masse $m_{\text{éch}}$ initialement dissoute et commenter.

Données utiles $V_E = 9{,}60 \pm 0{,}05$ mL ; $C_2 = (5{,}00 \pm 0{,}01) \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_1 = 10{,}00 \pm 0{,}05$ mL ; $V_0 = 100{,}00 \pm 0{,}08$ mL ; $m_{\text{éch}} = 1{,}14 \pm 0{,}01$ g ; $m_{\text{exp}} = 1{,}0944$ g (3.3)

D'après la relation fournie :

$$\left(\frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}}\right)^2 = \left(\frac{0{,}05}{9{,}60}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{5{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{100{,}00}\right)^2 = 5{,}68 \times 10^{-5}$$

$$U(m_{\text{exp}}) = 1{,}0944 \times \sqrt{5{,}68 \times 10^{-5}} = 8{,}2 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Arrondie par excès à un chiffre significatif : $U(m_{\text{exp}}) = 0{,}009$ g, donc $m_{\text{exp}} = 1{,}094 \pm 0{,}009$ g.

Masse dissoute : $1{,}13 \text{ g} \leqslant m_{\text{éch}} \leqslant 1{,}15 \text{ g}$.

Les deux intervalles n'ont aucune valeur commune et $m_{\text{exp}} < m_{\text{éch}}$: l'échantillon contient autre chose que de l'acide myristique, le produit n'est pas pur.

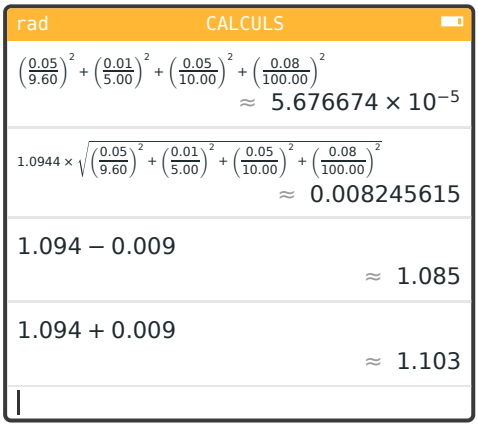
$1{,}085 \text{ g} \leqslant m_{\text{exp}} \leqslant 1{,}103 \text{ g}$: intervalle disjoint de celui de $m_{\text{éch}}$, le produit synthétisé n'est pas pur.

PIÈGE
Dans le terme en C_2, le facteur 10^{-2} se simplifie : on écrit $\frac{0{,}01}{5{,}00}$. Les incertitudes relatives sont sans unité, chaque rapport se calcule avec les mêmes unités en haut et en bas.

COMPRENDRE
Une incertitude se majore et s'écrit avec un seul chiffre significatif ; le résultat est ensuite arrondi au même rang (ici le millième de gramme).

COMPRENDRE
Le programme actuel de spécialité utilise l'incertitude-type u et compare deux valeurs par l'écart normalisé. La démarche reste la même : une formule fournie, puis une comparaison argumentée.

À LA CALCULATRICE



3.5 Déterminer le degré de pureté du produit synthétisé.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 1{,}0944$ g (3.3) ; $m_{\text{éch}} = 1{,}14$ g

Par définition, $d = \dfrac{\text{masse d'acide myristique dans l'échantillon}}{\text{masse de l'échantillon}}$:

$$d = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{éch}}} = \frac{1{,}0944}{1{,}14} = 0{,}960$$

$d = 0{,}960$, soit un degré de pureté de 96,0 %.

COMPRENDRE
Le rendement de 74,8 % (2.5.2) supposait le produit pur. Avec 96,0 % d'acide dans les 3,36 g obtenus, la masse d'acide réellement formée est un peu plus faible, et le rendement réel aussi.

À LA CALCULATRICE

