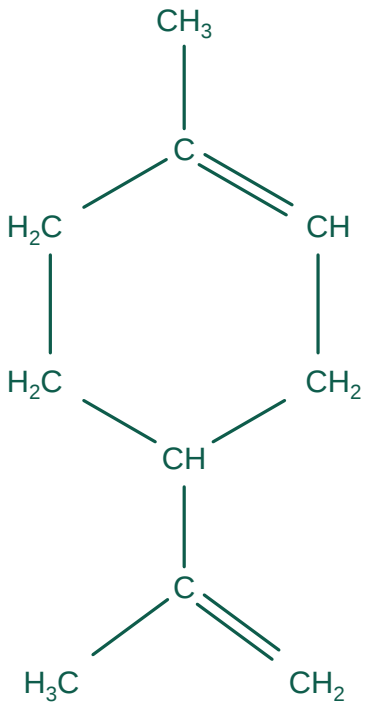
Synthèse de la carvone à partir du limonène

Bac S 2017 Métropole (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Représenter la formule semi-développée du R-limonène.

Dans la formule topologique, chaque sommet et chaque extrémité de segment est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. On obtient la formule ci-dessous.

Formule semi-développée du R-limonène (formule brute $C_{10}H_{16}$) : voir la figure.

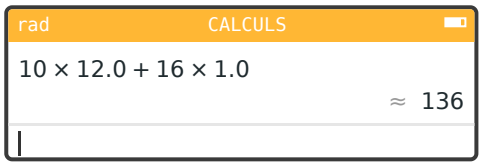


1.1 · Formule semi-développée du R-limonène

COMPRENDRE
Vérification : $C_{10}H_{16}$ donne $M = 10 \times 12{,}0 + 16 \times 1{,}0 = 136{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la valeur du tableau de données.

MÉTHODE
Compter les liaisons de chaque carbone : un sommet à trois liaisons tracées porte un H, un sommet à deux liaisons tracées porte deux H. Les deux carbones porteurs d'une double liaison et de deux autres liaisons n'ont aucun H.

À LA CALCULATRICE



1.2 Montrer que le spectre infrarouge de l'huile essentielle est compatible avec la structure du R-limonène.

Données utiles $O{-}H$: 3200 – 3400 cm^{-1} ; $C{-}H$: 2900 – 3200 cm^{-1} ; $C{=}O$: 1660 – 1725 cm^{-1} ; $C{=}C$: 1640 – 1660 cm^{-1}

Le R-limonène ne contient que des liaisons $C{-}H$, $C{-}C$ et $C{=}C$.

Sur le spectre, on repère :

- une bande intense vers 2900 – 3000 cm^{-1}, attribuée aux liaisons $C{-}H$;
- une bande fine vers 1650 cm^{-1}, attribuée aux liaisons $C{=}C$.

On ne voit aucune bande large entre 3200 et 3400 cm^{-1} : la molécule n'a pas de liaison $O{-}H$, ce qui est bien le cas du limonène.

Les bandes présentes ($C{-}H$ et $C{=}C$) et la bande absente ($O{-}H$) correspondent à la structure du R-limonène : le spectre est compatible.

PIÈGE
Lire l'axe des abscisses à l'envers : le nombre d'onde décroît de gauche à droite, et l'échelle change à 2400 cm^{-1} (coupure de l'axe).

MÉTHODE
Lister d'abord les liaisons de la molécule, puis chercher chaque bande attendue. Une bande absente est aussi un argument. La zone située sous 1500 cm^{-1} (empreinte digitale) ne s'interprète pas.

2.1 La R-carvone est une molécule chirale. Justifier.

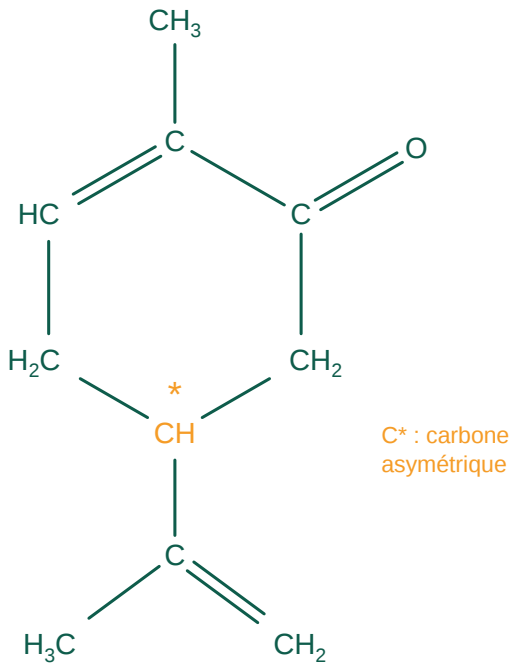
Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Dans la R-carvone, le carbone du cycle qui porte le groupe $-C(CH_3)=CH_2$ est lié à : un atome H, ce groupe, et deux branches du cycle qui diffèrent (l'une mène au groupe $C=O$, l'autre à la double liaison $C=C$). Il est donc asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

La R-carvone possède un unique atome de carbone asymétrique : elle est chirale (non superposable à son image dans un miroir plan).

PIÈGE
Marquer un carbone engagé dans une double liaison ($C=C$ ou $C=O$) : il n'a que trois voisins, il ne peut pas être asymétrique. Même chose pour un CH_2 ou un CH_3.

COMPRENDRE
Chiralité, carbone asymétrique et énantiomères figuraient au programme de Terminale S. Ces notions ne sont plus au programme actuel de la spécialité.



2.1 · R-carvone : l'atome de carbone asymétrique est repéré par un astérisque

2.2 Indiquer la catégorie de la réaction mise en jeu lors de la première étape de la synthèse. Justifier.

Dans la première étape, deux réactifs (le R-limonène et $NOCl$) donnent un seul produit. La double liaison $C=C$ du cycle devient une liaison simple, et chacun de ses deux carbones fixe un nouveau groupe ($-Cl$ pour l'un, $-NO$ pour l'autre).

La première étape est une réaction d'addition.

MÉTHODE
Addition : des atomes se fixent sur une liaison multiple, un seul produit. Élimination : départ de deux groupes voisins, une liaison multiple se forme. Substitution : un atome ou groupe en remplace un autre, deux produits.

2.3 Identifier la phase (phase 1 ou phase 2) de l'ampoule à décanter où se situe la R-carvone. Justifier.

Données utiles $\rho_{\text{carvone}} = 0{,}96\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Les deux phases ne sont pas miscibles : la moins dense surnage.

La phase organique est constituée principalement de R-carvone, de masse volumique $0{,}96\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, inférieure à celle de la phase aqueuse, proche de $1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. La phase organique est donc au-dessus.

La R-carvone se trouve dans la phase supérieure, c'est-à-dire la phase 1 ; la phase 2 est la phase aqueuse.

PIÈGE
Répondre « la phase organique est toujours au-dessus ». C'est faux pour un solvant plus dense que l'eau (dichlorométhane par exemple) : seule la comparaison des masses volumiques justifie la réponse.

3.1 Vérifier que la quantité de matière de R-limonène nécessaire à la synthèse de 13 g de R-carvone est égale à 0,29 mol.

Données utiles $m_{\text{carvone}} = 13\ \text{g}$; $M_{\text{carvone}} = 150{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; rendement $\eta = 30\ \% = 0{,}30$

Le schéma de synthèse montre qu'une molécule de R-limonène conduit à une molécule de R-carvone. Si la transformation était totale, on aurait $n_{\text{max}}(\text{carvone}) = n(\text{limonène})$.

Le rendement compare la quantité obtenue à la quantité maximale :

$$\eta = \frac{n_{\text{obtenue}}(\text{carvone})}{n(\text{limonène})} \quad \text{avec} \quad n_{\text{obtenue}}(\text{carvone}) = \frac{m_{\text{carvone}}}{M_{\text{carvone}}}$$

D'où : $$n(\text{limonène}) = \frac{m_{\text{carvone}}}{\eta \times M_{\text{carvone}}}$$

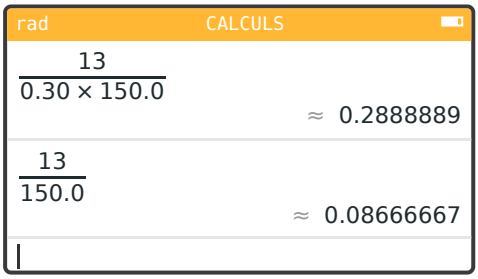
$$n(\text{limonène}) = \frac{13}{0{,}30 \times 150{,}0} = 0{,}29\ \text{mol}$$

$n(\text{limonène}) = 0{,}29\ \text{mol}$: c'est bien la valeur annoncée.

PIÈGE
Multiplier par le rendement au lieu de diviser. Avec un rendement de 30 %, il faut plus de réactif que de produit obtenu : $0{,}29\ \text{mol}$ de limonène pour seulement $0{,}087\ \text{mol}$ de carvone.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse 13 g et le rendement 30 %, qui sont les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



3.2 Estimer le nombre d'oranges nécessaire pour synthétiser 13 g de R-carvone à partir du R-limonène extrait des peaux d'orange.

Données utiles $n(\text{limonène}) = 0{,}29$ mol (3.1) ; $M_{\text{limonène}} = 136{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{limonène}} = 0{,}84\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 6 oranges donnent 3,0 mL d'huile essentielle

Volume de R-limonène nécessaire. La masse est $m = n \times M_{\text{limonène}}$ et le volume $V = \dfrac{m}{\rho_{\text{limonène}}}$, donc :

$$V = \frac{n \times M_{\text{limonène}}}{\rho_{\text{limonène}}} = \frac{0{,}29 \times 136{,}0}{0{,}84} = 47\ \text{mL}$$

Nombre d'oranges. L'huile essentielle est supposée être du R-limonène pur. Six oranges en fournissent 3,0 mL, soit $\dfrac{3{,}0}{6} = 0{,}50$ mL par orange.

$$N = \frac{47}{0{,}50} = 94$$

Il faut environ 94 oranges, soit de l'ordre d'une centaine, pour synthétiser 13 g de R-carvone.

PIÈGE

Confondre masse et volume : les oranges fournissent des millilitres d'huile, il faut donc passer par la masse volumique. Diviser 39 g par 0,50 mL par orange n'a pas de sens.

MÉTHODE

Question ouverte : annoncer les étapes (quantité, masse, volume, nombre d'oranges), écrire une relation littérale par étape, puis conclure par une phrase. La démarche est notée même si le calcul n'aboutit pas.

À LA CALCULATRICE

