

Capacités expérimentales de la séance

└ Chromatographie sur couche mince (CCM)

Mettre en oeuvre une chromatographie sur couche mince pour l'identification d'un produit et le suivi d'une transformation.

Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée.

Interpréter l'ordre d'éluion des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

└ Mesurer un pouvoir rotatoire.

└ Mesurer une absorbance.

└ Dosages par étalonnage .

Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible

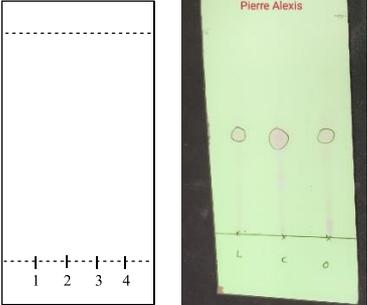
Première partie



L'objectif de cette partie est de déterminer le pourcentage des deux énantiomères du limonène pour les huiles essentielles d'orange et de citron fournies .

1. Réaliser une analyse par CCM des huiles essentielles commerciales en utilisant le cyclohexane comme éluant . On ajoutera sur la plaque un spot de limonène commercial et de l'huile obtenue lors de l'hydrodistillation .

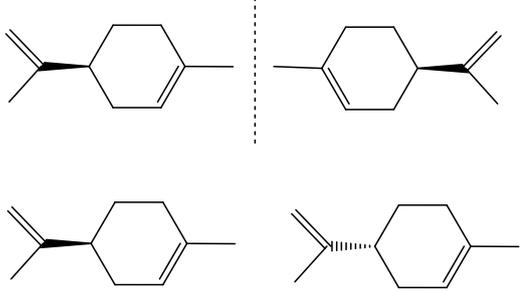
Rappeler **succinctement** le principe et les différentes phases de mise en oeuvre d'une CCM .

Principe de la CCM	
<p>La CCM est une méthode analytique basée sur la différence d'affinité des espèces vis-à-vis de 2 phases : la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire (silice déposée sur plaque)</p> <p>Mise en oeuvre : les différentes phases</p> <p>① Dépôt des échantillons sur la plaque : <i>bien repérer la ligne de dépôt et s'assurer qu'elle est au dessus du niveau de l'éluant introduit dans la cuve.</i></p> <p>② Elution : placer la plaque dans la cuve contenant l'éluant : L'éluant monte par capillarité le long de la plaque . Bien repérer la ligne du front de l'éluant</p> <p>③ Révélation</p> <p>④ Calcul du R_f (d / d_{éluant})</p>	
<p>Commentaires :</p> <p>Les arômes de citron et d'orange contiennent bien du limonenemais pas que ... Il s'agit de mélanges complexes comme le montrent les différentes taches sur la plaque.</p>	

Le R_f du limonène est (trop) élevé : le choix de l'éluant n'était pas judicieux . On pouvait alors proposer d'autres éluants .

Rappel éluant : mélange Cyclohexane / acétate d'éthyle 1/1

2. Représenter les deux énantiomères du limonène après avoir rappelé la définition d'énantiomères .

Définition :	Représentations
<p>Stéréoisomères qui sont images l'un de l'autre par un miroir plan mais non superposables .</p> <p><i>Remarque</i> : deux diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères</p>	 <p>ou</p>

Quelle est la propriété physique qui permet de distinguer deux énantiomères ? Rappeler les propriétés et la loi associées à cette propriété .

Seule l'activité optique permet de distinguer deux énantiomères .

Une espèce est optiquement active si elle est capable de faire dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée .

(Deux énantiomères possèdent les mêmes propriétés physico chimiques , c'est à dire les mêmes températures de changement d'état , le même indice de réfraction ,le même R_f , le même spectre IR ...

Il a totale équivalence entre chiralité et activité optique (**Pasteur**)

Loi de Biot

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \ell C$$

avec :

α : le pouvoir rotatoire (en °) ;

$[\alpha]_{\lambda}^T$: le **pouvoir rotatoire spécifique** (en °Lg⁻¹ dm⁻¹) ;

ℓ : la longueur traversée par la lumière dans l'échantillon (en dm) ;

C la concentration massique de la solution, en (g L⁻¹).

λ : la longueur d'onde associée à la lumière utilisée . Lorsqu'il s'agit de la lumière émise par une lampe au sodium on trouve D(doublet du sodium) à la place de λ

Si la solution étudiée contient plusieurs molécules chirales (notées i, de concentration massique C_i et de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_i]_{\lambda}^T$) la loi de Biot est additive :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \ell C_i$$

3. Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer le pourcentage des deux énantiomères du limonène dans les huiles essentielles d'orange et de citron .Après vérification , le mettre en œuvre !

Après validation , le mettre en œuvre .

On utilise l'additivité de la loi de Biot ..

Cependant la CCM a montré que les arômes étaient un mélange complexe , la question légitime est alors de savoir si toutes ces espèces sont optiquement actives ...

► Dans la suite , on fait l'hypothèse que les arômes ne contiennent que les deux isomères du limonène comme espèces optiquement actives .

► Par ailleurs on dispose du (+) limonène pur : on peut donc mesurer son pouvoir rotatoire et en déduire son pouvoir rotatoire spécifique.

On réalise une solution de (+) limonène dans l'éthanol de concentration connue C , on repère la longueur de la cuve utilisée pour faire les mesures . $\alpha_{\text{limonene}} = [\alpha_d] l C$

Pour une solution à 1% dans l'éthanol , on mesure $\alpha_{\text{limonene}} = +1,85^\circ \text{C}$

► On mesure pour chacun des arômes le pouvoir rotatoire d'une solution de concentration connue .

Dans le cadre de l'hypothèse , il s'exprime selon $\alpha = [\alpha_d] l (C_d - C_i)$ et on a $C_d + C_i = C_{\text{tot}}$, concentration totale du limonène dans les arômes .

Si x désigne la proportion de (+) limonène dans les arômes , on a $C_d = x C_{\text{tot}}$ et $C_i = (1-x) C_{\text{tot}}$

Soit $\alpha = [\alpha_d] l C_{\text{tot}} (2x - 1)$

A ce niveau , on peut ajouter l'approximation que les espèces différentes du limonène sont en quantités négligeables : on réalise une solution dans l'éthanol de concentration totale connue en arôme.

Afin de simplifier les calculs , on prend la même concentration que pour le limonène soit $C = C_{\text{tot}}$:

$\alpha_{\text{orange}} = \alpha_{\text{limonène}} (2x_{\text{orange}} - 1)$ et $\alpha_{\text{citron}} = \alpha_{\text{limonène}} (2x_{\text{citron}} - 1)$

Résultats expérimentaux : $\alpha_{\text{limonène}} = 1,85^\circ$ $\alpha_{\text{orange}} 1,7$ $\alpha_{\text{citron}} = 1,2$

$x_{\text{orange}} = 0,96$ et $x_{\text{citron}} = 0,82$

17 novembre 2022

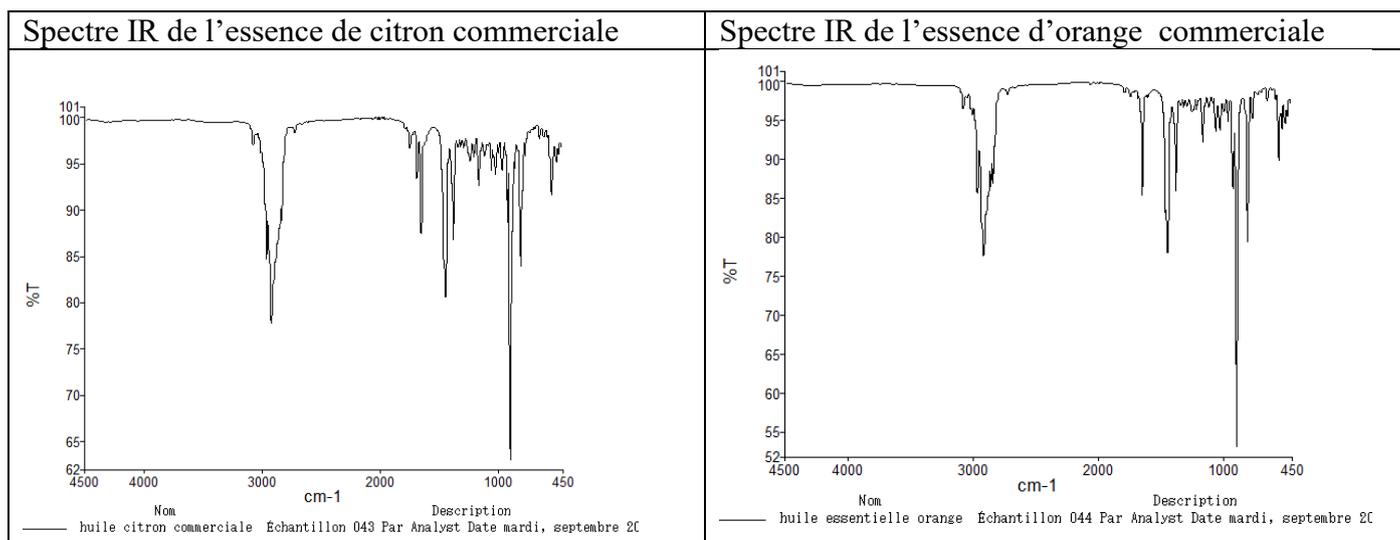
Limonène pur commercial : $+1,9^\circ$ longueur du tube : 20 cm

Arome d'orange : $+1,8$ longueur du tube : 20 cm

Arome de citron : $+0,3$ (?) longueur du tube : 10 cm

9. On donne ci-dessous les spectre IR des huiles essentielles commerciales : commenter .

On confirme que les spectres IR de deux énantiomères sont identiques .



Données :

Nom courant	M (g.mol ⁻¹)	d	$\theta_{\text{fus.}}$ (°C) sous 1,013 bar	$\theta_{\text{vap.}}$ (°C) sous 1,013 bar	Solubilité* (g pour 100 mL)		
					eau	propanone	C ₆ H ₁₂
Limonène	136,2	0,842	-74	177	i	∞	∞
Cyclohexane C ₆ H ₁₂	84	0,775	6.5	80,3	i	∞	∞
Propanone	58	0,792	-95.6	56,5	∞	∞	∞

*i : insoluble, s : soluble, ∞ : soluble en toutes proportions

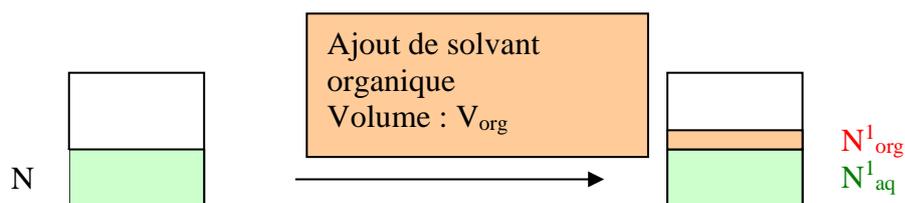
Deuxième partie : La vanilline

III. Une extraction liquide liquide est basée sur la différence de solubilité des espèces dans deux solvants différents .

Elle est associée au coefficient de partage qui par définition est la constante d'équilibre de la réaction d'équation bilan $A_{\text{phase 1}} \rightleftharpoons A_{\text{phase 2}}$ Coefficient de partage : $K^{\circ} = \frac{[A]_{\text{phase 2}}}{[A]_{\text{phase 1}}}$

Le cas classique usuel correspond au partage d'une espèce entre une phase aqueuse et une phase organique .

III2. Une extraction peut être schématisée selon :



Initialement la totalité du composé A (N moles) se trouve en phase aqueuse .

Après addition du volume V_{org} de solvant organique , agitation et décantation , une partie du composé A passe en phase organique .

On désigne par N^1_{org} le nombre de mole du composé A qui est passé en phase organique

N^1_{eau} le nombre de mole du composé A restant en phase aqueuse

La conservation de la matière permet alors d'écrire $N = N^1_{\text{org}} + N^1_{\text{eau}}$

Avec $N^1_{\text{org}} = C^1_{\text{org}} V_{\text{org}}$ et $N^1_{\text{aq}} = C^1_{\text{aq}} V_{\text{aq}}$

Enfin , l'équilibre "de partage" étant réalisé , on a $C^1_{\text{org}} / C^1_{\text{aq}} = K^{\circ}$

La fraction molaire du composé A en phase organique peut alors s'exprimer selon :

$$X_{org,1} = \frac{N_{org}^1}{N} = \frac{C_{org}^1 V_{org}}{(C_{org}^1 V_{org} + C_{aq}^1 V_{aq})} = \frac{K^{\circ} V_{org}}{(K^{\circ} V_{org} + V_{aq})}$$

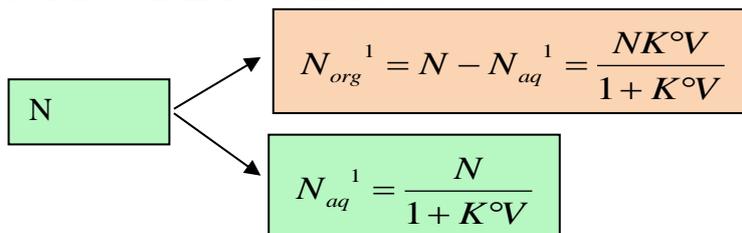
On pose $V = \frac{V_{org}}{V_{aq}}$ alors $X_{org,1} = \frac{K^{\circ} V}{1 + K^{\circ} V}$

On en déduit $X_{aq,1} = 1 - X_{org,1}$.

Finalement, après la première extraction :

$$X_{org,1} = \frac{K^{\circ} V}{1 + K^{\circ} V} \quad X_{aq,1} = \frac{1}{1 + K^{\circ} V}$$

Ou en considérant les nombres de moles :



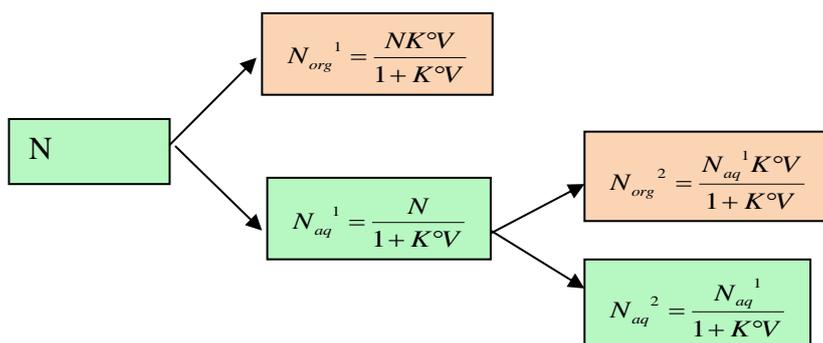
Application à deux extractions successives

Après une première extraction, les expressions précédentes restent valables à condition de remplacer V_{org} par $V_{org}/2$, soit

$$X_{org}^1 = 1 - X_{aq}^1 = \frac{K^{\circ} V}{1 + K^{\circ} V} \quad X_{aq}^1 = \frac{1}{1 + K^{\circ} V} \quad \text{avec } V = \frac{V_{org}}{2V_{aq}}$$

Deuxième extraction : On est ramené au problème précédent (1 extraction), la grandeur qui change est la quantité de matière initialement présente en solution aqueuse : N_{aq}^1 au lieu de N

Soit en considérant les nombres de moles :



Ainsi, on obtient

$$N_{aq}^2 = \frac{N_{aq}^1}{1 + K^{\circ} V} = N \left(\frac{1}{1 + K^{\circ} V} \right)^2 \quad \text{avec } V = \frac{V_{org}}{2V_{aq}}$$

Et
$$N_{org}^2 = \frac{N_{aq}^1 K^{\circ} V}{1 + K^{\circ} V} = N \left(\frac{1}{1 + K^{\circ} V} \right)^2 K^{\circ} V$$

► Expression des fractions du composé A dans les deux phases après les deux extractions :

En phase aqueuse : $X_{aq}^2 = \frac{N_{aq}^2}{N} = \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2$

En phase organique : il faut ici considérer la totalité de l'espèce A présente en phase organique ,c'est-à-dire : $N_{org}^1 + N_{org}^2$

$$X_{org}^2 = \frac{N_{org}^1 + N_{org}^2}{N} = K^{\circ}V \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right) + K^{\circ}V \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2 = K^{\circ}V \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2 [1 + 1 + K^{\circ}V]$$

$$X_{org}^2 = \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2 [2K^{\circ}V + (K^{\circ}V)^2] = \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2 [(1 + K^{\circ}V)^2 - 1] = 1 - \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2$$

..... ce que l'on peut déterminer directement :

$$X_{org}^2 = \frac{N_{org}^1 + N_{org}^2}{N} = \frac{N - N_{aq}^2}{N} = 1 - X_{aq}^2$$

Conclusion : les fractions de A en phase organique sont , en notant $V = \frac{V_{org}}{2V_{aq}}$

	Après une extraction	Après 2 extractions
X_{org}	$X_1 = K^{\circ}V \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right) = 1 - \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2$	$X_2 = 1 - \left(\frac{1}{1 + K^{\circ}V} \right)^2$

$$1 + K^{\circ}V > 1 \text{ donc } X_1 < X_2 \text{ (!)}$$

Par ailleurs

Après une seule extraction réalisée avec la totalité du volume de solvant organique :

$$X_{aq} = \frac{1}{1 + K^{\circ} \frac{V_{org}}{V_{aq}}}$$

Après deux extractions réalisées chacune avec $V_{org/2}$, la fraction de A restant en phase aqueuse s'exprime selon :

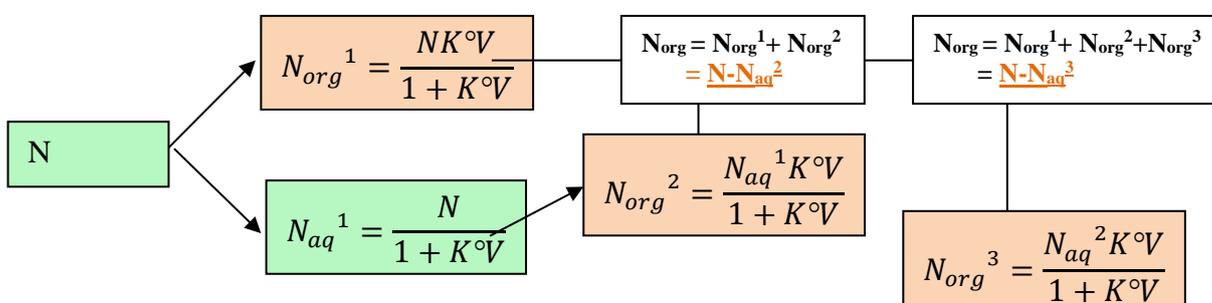
$$X_{aq}' = \frac{1}{\left(1 + K^{\circ} \frac{V_{org}}{2V_{aq}} \right)^2} \quad \left(1 + K^{\circ} \frac{V_{org}}{2V_{aq}} \right)^2 = 1 + K^{\circ} \frac{V_{org}}{V_{aq}} + \left(K^{\circ} \frac{V_{org}}{2V_{aq}} \right)^2 > 1 + K^{\circ} \frac{V_{org}}{V_{aq}}$$

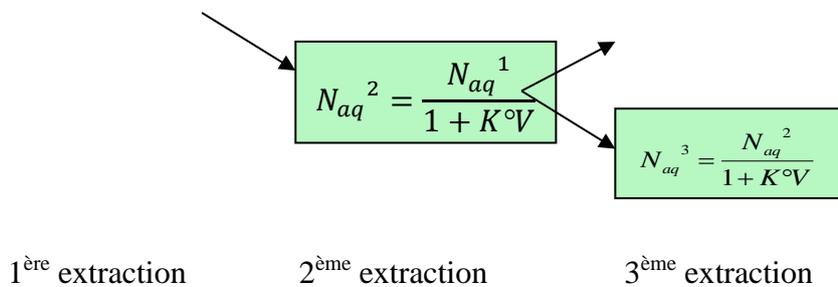
Alors $X_{aq}' < X_{aq}$: la proportion de A restant en phase aqueuse après deux extractions est plus petite que celle après une seule extraction : la quantité de A étant passée en phase organique est donc plus grande .

3. Généralisation :

On reprend les expressions précédentes avec $V = \frac{V_{org}}{nV_{aq}}$ et conformément à ce qui a été fait pour 2

extractions , la fraction de A en phase organique est obtenue à partir de celle en phase aqueuse selon $X_{org} = 1 - X_{aq}$





Ainsi ,

	Après 1 extraction	Après 2 extractions	...	Après n extractions
X_{aq}	$X_{aq,1} = \frac{1}{1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}}$	$X_{aq,2} = \frac{1}{\left(1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}\right)^2}$...	$X_{aq,n} = \frac{1}{\left(1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}\right)^n}$
X_{org}	$X_{org,1} = 1 - \frac{1}{1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}}$	$X_{org,2} = 1 - \frac{1}{\left(1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}\right)^2}$...	$X_{org,n} = 1 - \frac{1}{\left(1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}\right)^n}$

Si on multiplie les extractions successives , (n très grand) , on a $V = V_{org} / n V_{aq}$ qui tend vers zéro..

Par ailleurs $1 / (1 + K^o V)^n = \exp [- n \text{Ln} (1 + K^o V)]$

Soit $1 / (1 + K^o V)^n \approx \exp [- n K^o V] = \exp [- K^o V_{org} / V_{aq}]$

Par conséquent

$$\boxed{X_{org} \text{ tend vers } 1 - \exp [- K^o V_{org} / V_{aq}]}$$

Il vient d'être établi qu'après n extractions successives , la proportion de composé A restant en phase aqueuse

s'exprime selon. $X_{aq,n} = \frac{1}{\left(1 + K^o \frac{V_{org}}{nV_{aq}}\right)^n}$

Si on avait réalisé une seule extraction avec la totalité du volume de solvant organique disponible , c'est à dire avec V_{org} , la proportion de composé A restant en solution s'exprimerait selon

$$X_{aq} = \frac{N_{aq}}{N} = \frac{1}{1 + K^o \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}}\right)}$$

Comme $\left(1 + K^o \left(\frac{V_{org}}{nV_{aq}}\right)\right)^n \geq 1 + K^o \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}}\right)$, on en déduit que $X_{aq} > X_{aq,n}$.

Autrement dit si on ne fait qu'une seule extraction , la proportion de composé A restant en solution aqueuse est supérieure à celle restant si on fait plusieurs extractions.

Conclusion : Pour extraire le maximum de composé A , il est préférable de réaliser plusieurs extractions successives avec des petits volumes de solvant organique qu'une seule extraction avec un grand volume de solvant organique

II3.Partie expérimentale

Les expériences sont réalisées à partir de vanille alimentaire liquide VAHINE . (Arome vanille , 200 mL)



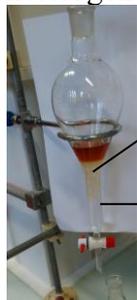
1^{ère} étape : Dans une ampoule à décanter de 250 mL introduire 2,0 mL de vanille prélevée à l'aide d'une pipette jaugée de 2 mL puis 20 mL d'eau distillée prélevée à l'aide d'une éprouvette graduée de 50 mL : on obtient une solution **homogène** .

La vanille alimentaire est soluble dans l'eau

2^{ème} étape : extraction à l'aide de CH_2Cl_2

► Conformément aux résultats de la première partie , 3 extractions successives à l'aide de 30 ,0 mL de CH_2Cl_2 (éprouvette graduée)

► Après introduction des 30 premiers mL de CH_2Cl_2 et agitation , on observe bien un mélange hétérogène ...mais en plus de deux phases distinctes on a une phase intermédiaire de type émulsion



Emulsion \Rightarrow seule la phase inférieure homogène a été conservée .

Phase organique , plus dense compatible avec $d = 1,325$

La phase aqueuse reste colorée
La phase organique est incolore

3^{ème} étape : extraction à la soude

► 3 extractions successives avec 30, 0 mL de solution aqueuse de soude

► **la phase aqueuse se colore en jaune** ...il y a bien (au moins) une espèce qui passe de la phase organique dans la phase aqueuse.



Coloration bien marquée lors de la 1^{ère} extraction , et moins au cours des deux suivantes. La « troisième phase aqueuse recueillie » est pratiquement incolore .

Si la coloration est liée à la vanilline , on peut alors considérer que toute la vanilline se trouve dans la phase aqueuse

. Analyser et commenter ce protocole

Il s'agissait de justifier les deux extractionsA partir des observations :

L'extraction au dichlorométhane permet de séparer la vanilline des autres composants dans la vanille alimentaire et en particulier les colorants , ces derniers restent en solution aqueuse . On peut penser que la non solubilité des colorants et la solubilité de la vanilline dans CH_2Cl_2 est une raison du choix du dichlorométhane comme solvant extractant .

☞ Si l'objectif était simplement de recueillir la vanilline , on pourrait s'arrêter à ce niveau . Il suffirait d'éliminer CH_2Cl_2 par concentration à l'évaporateur rotatif .

L'extraction par la solution de soude (la vanilline repasse en phase aqueuse) ne se justifie que par le dosage envisagé par la suite ...

La coloration observée était aussi un moyen de rappeler que la couleur des espèces organiques est à relier à la présence d'un système conjugué, d'une forte délocalisation électronique.

II4. La coloration observée suppose une absorption dans le domaine du visible. Pour confirmer cette absorption, il faut tracer le spectre d'absorption. Ce dernier était donné en annexe : on observe un maximum d'absorption dans les proches UV, à 360 nm.

Recherche du protocole expérimental de dosage

1^{ère} question à se poser : Quel est le type de dosage le plus approprié : dosage par étalonnage ou titrage ?

L'indication de la « spectrophotométrie » permet de répondre sans ambiguïté : **dosage par étalonnage**.

Alors les étapes à envisager sont

Préparation de différentes solutions de vanilline dans la soude de concentrations différentes par dilution de la solution S_0 fournie.

Mesure de l'absorbance pour différentes solutions de vanilline dans la soude de concentrations différentes

Tracé de la courbe donnant les variations de A en fonction de C

Mesure de l'absorbance de la solution S et report de la valeur sur le graphe $A(C)$

La concentration des différentes solutions doit être connue avec précision : pour préparer ces solutions, il est impératif de réaliser selon l'art de la dilution ! On prélève la solution S_0 avec une pipette jaugée, on l'introduit dans une fiole jaugée et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution de soude.

Volumes prélevés et volumes des fioles doivent apparaître sur le compte rendu ...

2^{ème} question à se poser : valeur de la longueur d'onde à laquelle les absorbances sont mesurées.

La contrainte est ici d'avoir des valeurs d'absorbance pas très faibles dont l'exploitation ne sera pas précise, on se place à la longueur d'onde du maximum d'absorption, lue sur le spectre d'absorption ... ou à une valeur proche !

Aussi il est impératif que la valeur de $\lambda_{travail}$ figure sur le compte rendu

Au cours du TP, les valeurs utilisées sont 360 nm, 362 nm, 365 nm ...

Enfin, avant toute mesure d'absorbance il faut faire le « zéro » : la dernière question à se poser est celle de la solution à utiliser pour cette étape.

Question effectivement posée lors du TP par de nombreux binômes !

Idéalement, il faut utiliser la solution de soude

Mise en œuvre du protocole

▪ Réalisation des solutions diluées : RAS

▪ Mesures de l'absorbance : les premières mesures montrent une saturation du spectrophotomètre (valeurs clignotantes de A) : ces valeurs doivent être évitées, d'où la nécessité de procéder à de fortes dilutions.

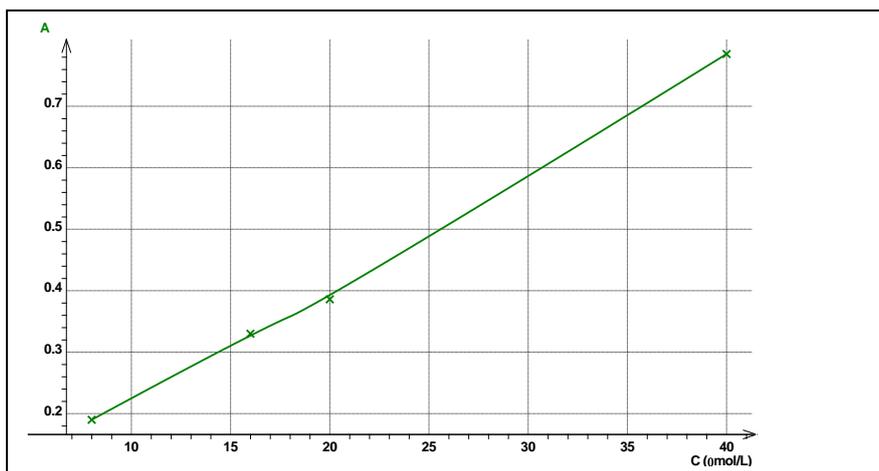
► L'intérêt de ceci était de rappeler que la loi de Beer Lambert ne peut s'appliquer qu'à des solutions très diluées.

▪ Exemples de résultats expérimentaux :

$$\lambda_{\text{travail}} = 350 \text{ nm}$$

Solution	1	2	3	4
Volume de S_0' (mL)	5	5	2	2
V_{fiolle} (mL)	50	100	50	100
Facteur de diluton	1/10	1/20	1/25	1/50
C	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$
A	0,785	0,386	0,330	0,190

▪ Tracé de la courbe d'étalonnage : bien noter les grandeurs portées sur les axes et les échelles utilisées



▪ Détermination de la concentration de la solution S obtenue à la fin de la deuxième partie .

Une dilution s'avère aussi nécessaire : noter sur le compte rendu le facteur de dilution effectivement utilisé .

Par exemple pour une dilution au $1/10^{\text{ème}}$, on mesure $A = 1,540$: en dehors du graphe !! une dilution plus importante s'impose .

La modélisation conduit à $A = 1,979 \cdot 10^4 C$

Par extrapolation , on a alors $C (S \text{ diluée}) = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ et **$C = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$**

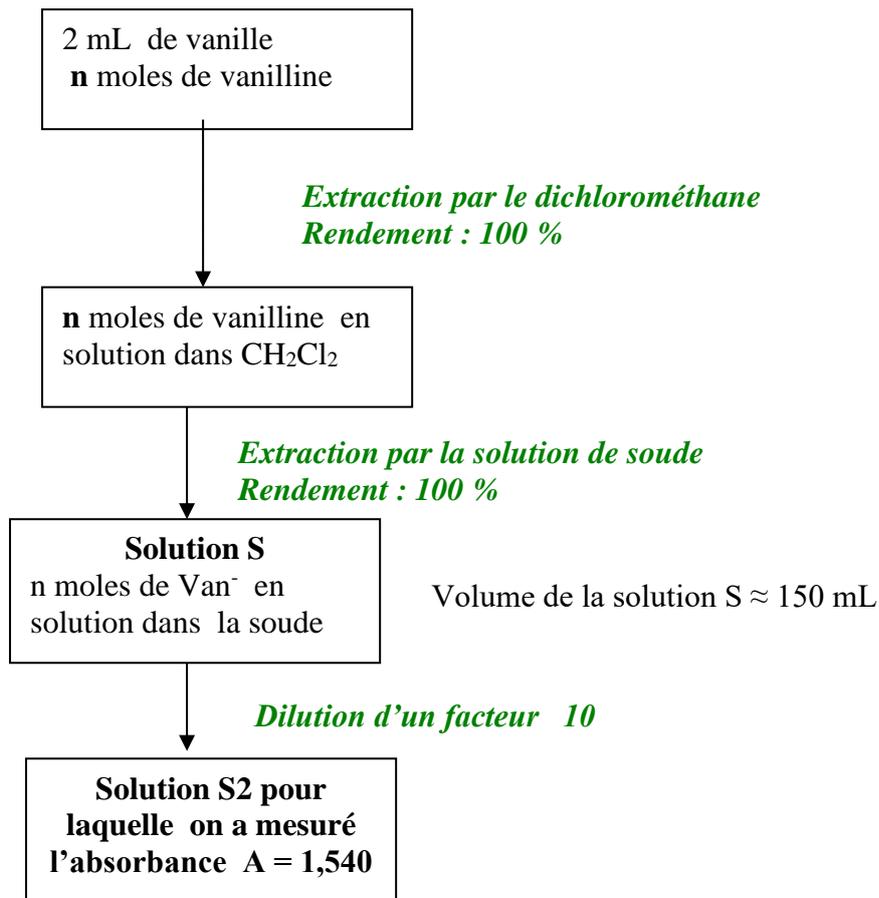
Résultats obtenus lors du TP ...trouvés sur les compte rendus

C : concentration de la solution S

λ_{travail}	365 nm	?	368 nm	363	?	365 nm ?	363nm	363 nm	360nm	363
Facteur de dilution	?	Pas de dilution	1/5	1/5	1/4	1/5	1/5	5/3 ??	1/8 ??	1/10
A	2,4	2,34	2,750	2,00	3,1	3,0	2,34	2,1	0,825	
C(molL ⁻¹)	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$

λ_{travail}	364 nm	?	362 nm	362nm	365nm	365 nm	370 nm	363 nm	365nm
Facteur de dilution	1/10	1/10	1/20	1/100	?		1/10	1/100	?
A	1,09	1,9	0,822	0,28	2,9	2,98	1,82	0,4	?
C(molL ⁻¹)	?	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$

- Beaucoup d'erreur pour cette réponse ... Avant tout bien reprendre et analyser les différentes étapes
Hypothèse : la TOTALITE de la vanilline est extraite (ou que le rendement de l'extraction est égal à 100 %), alors les différentes manipulations peuvent être schématisées selon



On en déduit le nombre de moles de Van⁻ contenue dans la solution S extraite :

$$n(\text{Van}^-) = C * V$$

V désignant le volume total de la solution extraite : on l'assimile au volume total de la solution de soude utilisée pour réaliser l'extraction, soit $V \approx 150 \text{ mL}$

$$\text{D'où } n(\text{Van}^-) = 7,8 \cdot 10^{-4} * 150 \cdot 10^{-3} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

Par ailleurs, avec un rendement supposé de 100% pour l'extraction, ce dernier nombre de mole s'identifie au nombre de moles de vanilline présentes dans l'échantillon de départ, c'est-à-dire dans 2 mL de la vanille alimentaire

$$n(\text{VanH contenue dans 2 mL de vanille}) = n(\text{Van}^-) = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

D'où la concentration molaire de la vanilline dans la vanille alimentaire

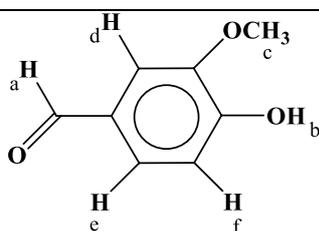
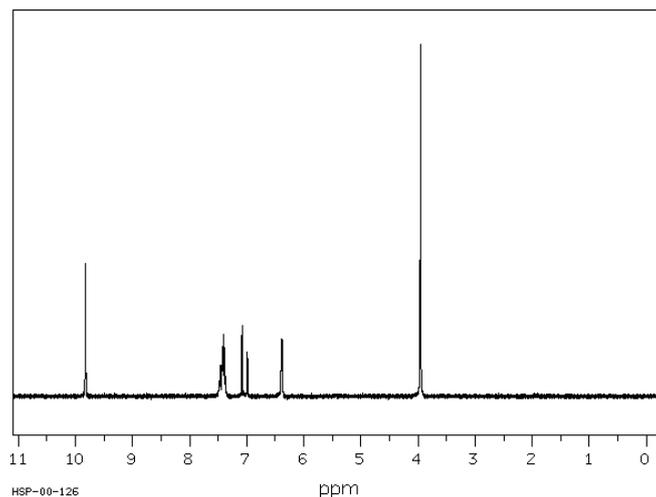
$$\mathbf{C_{\text{vanilline}} = 1,17 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-3} = 0,0585 \text{ molL}^{-1}}$$

Par ailleurs la vanilline de formule brute $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ a une masse molaire $M = 8 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 3 \cdot 16 = 152 \text{ g mol}^{-1}$

D'où la concentration massique de la vanilline dans la vanille alimentaire

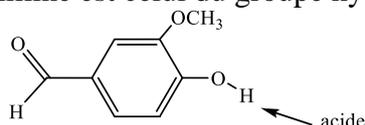
$$\mathbf{C_{\text{m vanilline}} = 0,0585 * 152 = 8,8 \text{ gL}^{-1}}$$

II5. Propriétés structurales de la vanilline



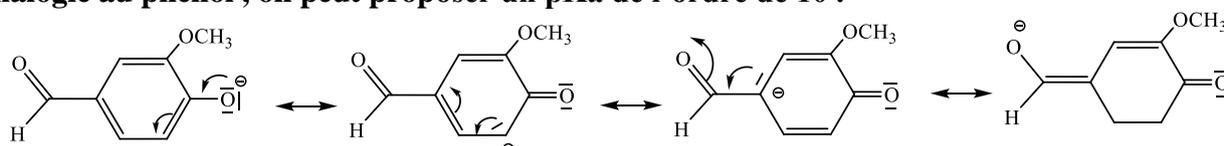
δ (ppm)			Attribution
9,9	Singulet	Valeur de δ caractéristique d'un H aldéhyde Singulet \Rightarrow pas de couplage \Rightarrow pas de h voisin	H _a
7,5	Massif	Valeur de δ caractéristique de H benzenique	H _d + H de HO
7,0	Doublet de doublet, dd	Valeur de δ caractéristique de H benzenique dd \Rightarrow 2 couplage avec 1 H voisin \Rightarrow au total 2 H voisin	H _e
6,5	d, constante de couplage faible	Valeur de δ caractéristique de H benzenique d \Rightarrow couplage avec 1 H voisin	H _f
4	Singulet	Pas de couplage \Rightarrow pas de H voisin	H _c

5b. Le proton à caractère acide de la vanilline est celui du groupe hydroxyle .



La forte stabilisation de la base conjuguée par mésomérie confère un caractère acide beaucoup plus marqué que celui des alcools (ROH – RO⁻ , pKa de l'ordre de 16) , ce qui permet de l'observer en solution aqueuse .

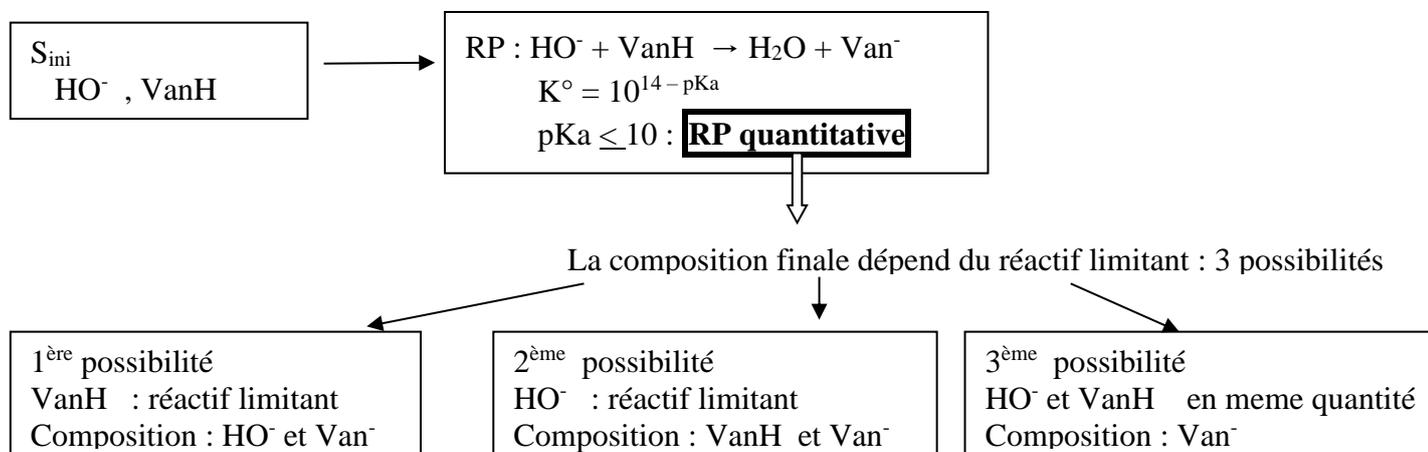
Par analogie au phénol , on peut proposer un pKa de l'ordre de 10 .



9. ... « *S'approprier – Analyser* »...

L'interprétation et exploitation des courbes suppose impérativement de s'interroger sur la composition de la solution que l'on dose !

On adopte la démarche classique : bilan des espèces introduites , recherche de la RP ...



Pour déterminer dans quel cas on se trouve , on s'interroge sur les phénomènes à prévoir lors de l'introduction d'acide chlorhydrique en corrélation avec les courbes fournies .

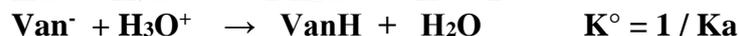
Pour les deuxième et troisième possibilités , si on ajoute de l'acide , il ne peut se produire qu'UNE SEULE réaction $Van^- + H_3O^+ \rightarrow VanH + H_2O$ et alors on ne peut avoir qu'une seule équivalence ...

On peut aussi utiliser la forte décroissance de la première partie de la courbe conductimétrie pour confirmer la présence d'ions HO^- dans la solution S_{ini} .

Conclusion : la solution S_{ini} est constituée de HO^- et de Van^-
 Si n désigne la quantité de vanilline utilisée pour réaliser la solution S_{ini} , on a $n(Van^-) = n$

Interprétation des courbes

Lorsqu'on introduit dans la solution S_{ini} une solution d'acide chlorhydrique , on peut envisager 2 réactions



Avec $pK_a < 10$: on peut donc considérer que les deux réactions se produiront successivement , ce que confirme les deux équivalences.

Soient V_{e1} et V_{e2} les deux volumes équivalents

$0 < V < V_{e1}$: dosage des ions hydroxydes selon $HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$

Diminution de la conductivité liée à la consommation de HO^-

Relation à l'équivalence $n(H_3O^+)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(HO^-)$ soit $C_{HCl} V_{e1} = (C - C_{van}) V_{dosé}$

$V_{e1} < V < V_{e2}$: dosage des ions Van^- selon $Van^- + H_3O^+ \rightarrow VanH + H_2O$

Augmentation de la conductivité liée aux ions Cl^- ajoutés , $\lambda_{Cl^-} - \lambda_{Van^-} > 0$

Relation à l'équivalence $n(H_3O^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(Van^-)$ soit $C_{HCl} (V_{e2} - V_{e1}) = C_{van} V_{dosé}$

Applications :

▪ Détermination des volumes équivalents : la méthode utilisée doit être mentionnée sur le compte rendu
Utilisation de la courbe dérivée ou méthode des tangentes ou utilisation des points anguleux de la courbe conductimétrique

$$V_{e1} = 9,0 \text{ mL et } V_{e2} = 19,0 \text{ mL}$$

On en déduit $n(\text{VanH}) = n(\text{Van}^-) = 0,1 * (19,0 - 9,0) = 1 \text{ mmole}$ ou $C = 1/20 = 0,05 \text{ molL}^{-1}$

▪ La préparation de 100 mL de S_{ini} nécessite donc une quantité de vanilline $0,05 * 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ou

$$\text{Masse de vanilline , } m = 5,0 \cdot 10^{-3} * 152 = 0,76 \text{ g ou } 760 \text{ mg}$$

▪ La pK_a s'identifie au pH à la demi équivalence ..du dosage de la base faible (!) , c'est-à-dire le pH correspondant à un volume $V_{e1} + (V_{e2} - V_{e1}) / 2 = (V_{e1} + V_{e2}) / 2$

On lit sur le graphe $pK_a = pH(V = 14 \text{ mL}) = 7,5$

▪ Préparation de la solution S_0 de concentration $C = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Facteur de dilution $4,00 \cdot 10^{-4} / 5,00 \cdot 10^{-2} = 2 / 250$

On prélève 2 mL de la solution S_{ini} que l'on introduit dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge .