

2 exercices de la TS1 sur les extractions et identifications.

terminale S spécialité
année 2006-2007

exercice 1 : (Nouvelle-Calédonie, novembre 2003)

Selon la légende, le café fut remarqué pour la première fois quelque 850 ans avant notre ère : un berger du Yemen nota que ses brebis étaient dans un état d'excitation inhabituel lorsqu'elles consommaient les baies des arbres d'une montagne... on considère que c'est la caféine contenue dans les grains de café de ces baies qui était responsable de cette excitation.

Plus la teneur en caféine d'une tasse de café est importante, plus l'excitation du consommateur sera grande.

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de café de provenance différentes (notées boisson 1 et boisson 2) pour déterminer le plus excitant.

On extrait la caféine des feuilles de thé et, avec la caféine purifiée, on prépare des solutions de caféine de différentes concentrations.

A l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure ensuite l'absorbance A de ces solutions de caféine.

1. Extraction de la caféine

Le thé contient environ 5 % de caféine, mais il contient aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses...

données :

	dans le dichlorométhane	dans l'eau à 25 °C	dans l'eau à 65 °C
solubilité de la caféine	importante	faible	très importante

- Le dichlorométhane a pour densité 1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience.

- Le dichlorométhane n'est pas soluble à l'eau.

L'extraction de la caféine se déroule quatre étapes :

- étape 1 : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit des feuilles de thé et de l'eau distillée. Le chauffage est l'agitation durant deux heures.

- étape 2 : la phase aqueuse précédente est refroidie et mélangée à du dichlorométhane. Seule la phase organique est recueillie.

- étape 3 : la phase organique est mélangée à du sulfate de magnésium anhydre puis filtrée.

- étape 4 : après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.

1.1 Dans l'étape 1, quel est le rôle du réfrigérant ? Le schématiser surmontant le ballon sans oublier la circulation d'eau.

1.2 En utilisant les données, justifier le chauffage dans cette première étape.

1.3 Pour l'étape 2, dessiner le dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique. Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite ? Justifier.

1.4 Dans l'étape 2, quelle technique est mise en œuvre ?

1.5 Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

1.6 Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.

2. Préparation des solutions de caféine de différentes concentrations

Avec la caféine extraite que l'on a purifiée, on fabrique une solution de caféine dans le dichlorométhane de concentration 32 mg/L.

On désire préparer des solutions de concentrations 4,0 mg/L, 8,0 mg/L, 12 mg/L et 16 mg/L.

Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration 16 mg/L. justifier votre choix.

matériel à disposition :

- béchers de 100 mL et 200 mL ;
- fioles jaugées de 5,0 mL, 10,0 mL, 50 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL ;
- éprouvette graduée de 5 mL

3. Mesure de l'absorbance

On a tracé sur la figure 1 le spectre d'absorption de la caféine entre 220 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine.

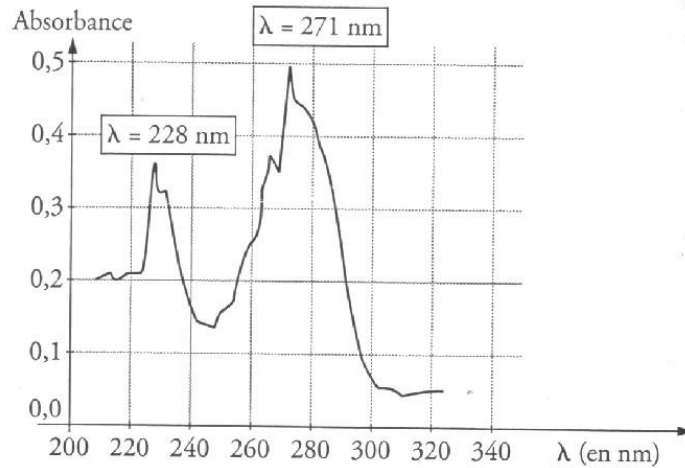


Figure 1

3.1 A quels domaines appartiennent ces longueurs d'onde ?

On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées. Pour cela, il faut régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la caféine. On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm et l'on mesure l'absorbance des cinq solutions de caféine. A l'aide de ces mesures, on obtient la courbes de la figure 2.

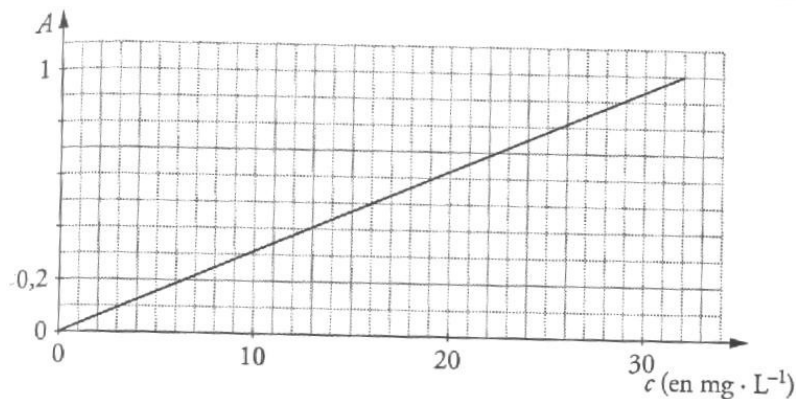


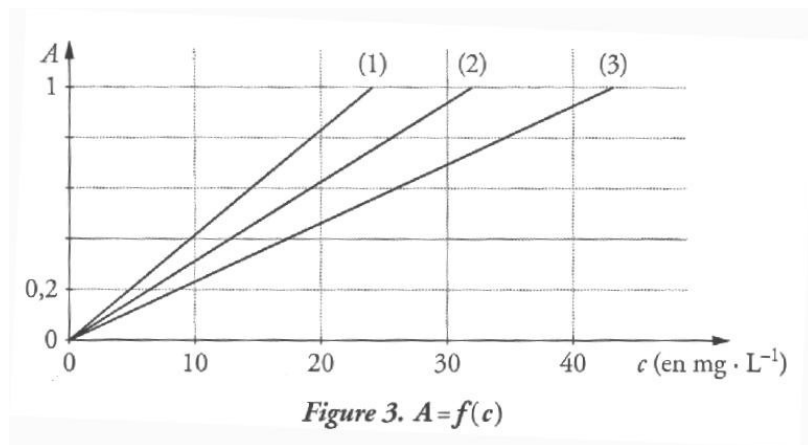
Figure 2. Droite d'étalonnage : $A = f(c)$

3.2 Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. on trouve $A_1 = 0,17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0,53$ pour la boisson 2.

Quel est le café le plus excitant pour le consommateur ?

3.3 A l'aide de la droite d'étalonnage, trouver quelle est la concentration de la solution qui a servi à faire le spectre d'absorption représenté sur la figure 1.

3.4 Parmi les trois droites d'étalonnage de la figure 3, l'une correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm. Sachant que la droite (2) correspond à un étalonnage à 271 nm, en déduire celle qui correspond à l'étalonnage à 228 nm.

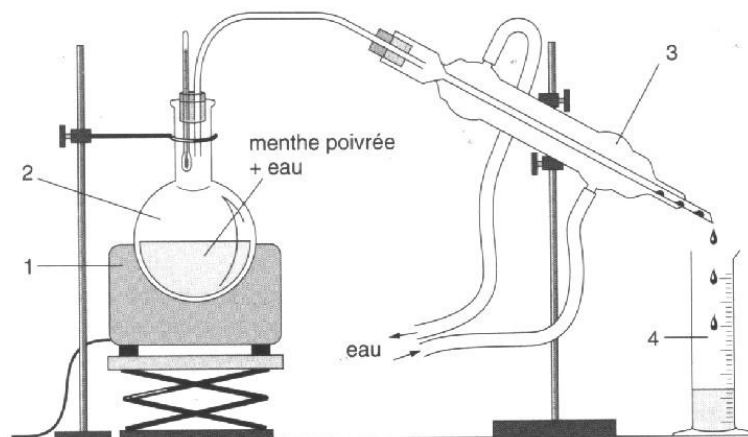


exercice 2 : (Amérique du Nord, juin 2001)

1. l'arôme naturel

La menthone est un des constituants de certaines espèces de menthe dont la menthe poivrée « mentha piperita ». son odeur et sa saveur fraîche, analogues à celles de la menthe, en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires.

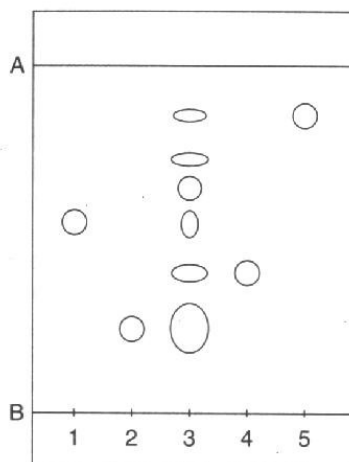
1.1 L'extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée se fait en utilisant le dispositif expérimental de la figure ci-après :



- Donner le nom de cette technique.
- Nommer les différents éléments numérotés qui constituent ce montage.

1.2 Pour vérifier la présence de menthone dans l'huile essentielle extraite, on réalise une chromatographie sur couche mince. L'éluant est un mélange constitué de 75 % de chloroforme et de 25 % de cyclohexane. Le chromatogramme est donné ci-dessous.

Légende des dépôts :
 1 : dépôt de menthone
 2 : dépôt de menthol
 3 : dépôt d'huile essentielle de menthe poivrée
 4 : dépôt d'eucalyptol
 5 : dépôt de menthofuranne



a. Que matérialisent les deux traits situés en haut et en bas du chromatogramme et repérés par les lettres A et B ?

b. En interprétant ce chromatogramme, nommer les substances contenues dans l'huile essentielle étudiée.

c. Calculer, pour l'éluant et le support utilisé, le rapport frontal R_f de la menthone.

2. l'arôme artificiel

La menthone ne représente que 10 % de l'huile essentielle, mais on peut préparer cet arôme par oxydation ménagée du menthol, lui même obtenu par extraction de l'espèce végétale (50 % d'huile essentielle).

2.1 A quelle classe d'alcool peut-on rattacher le menthol ?

Sous quel état physique se présente-t-il à 20 °C ?

2.2 Quel est le groupement fonctionnel porté par la menthone ?

Donner l'état physique de cette espèce chimique à 20 °C.

2.3 L'oxydation du menthol est réalisée, en milieu acide, par l'ion permanganate MnO_4^- qui appartient au couple oxydant/réducteur MnO_4^-/Mn^{2+} . Cette oxydation se traduit par l'équation suivante :



On se propose de traiter une masse $m_1 = 15,6$ g de menthol. On utilise un volume $V = 100$ mL de solution oxydante de concentration $C = 0,80$ mol/L acidifiée par quelques millilitres d'acide sulfurique concentré. Le dispositif expérimental utilisé est celui d'un chauffage à reflux.

Données :

	Menthol	Menthone
Formule brute	$C_{10}H_{18}CHOH$	$C_{10}H_{18}CO$
Formule semi-développée		
Couleur	Blanc	Incolore
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	156	154
Température d'ébullition en °C	215	209
Température de fusion en °C	43	-6,5

- a. Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?
- b. Y-a-t-il un réactif en excès ? Si oui, lequel ?

Quelle masse théorique maximale m_2 de menthone peut-on obtenir ?

- c. L'oxydation se déroule à une température de l'ordre de 55 °C. Justifier la nécessité d'atteindre cette température.

2.4 Le cyclohexane est un solvant organique de densité $d = 0,78$ par rapport à l'eau et de température d'ébullition 81 °C.

Parmi les espèces chimiques présentes dans le ballon, seule la menthone est soluble dans le cyclohexane. On transvase le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on y ajoute du cyclohexane. On agite puis on laisse reposer. On observe la séparation des deux phases.

Dans l'ampoule à décanter, quelle est la phase surnageante ? Justifier.

2.5 La séparation de la menthone et du cyclohexane se fait par distillation. On obtient une masse $m' = 11,2$ g de menthone.

- a. Le procédé de séparation vous paraît-il judicieux ?
- b. Calculer le rendement de cette préparation.