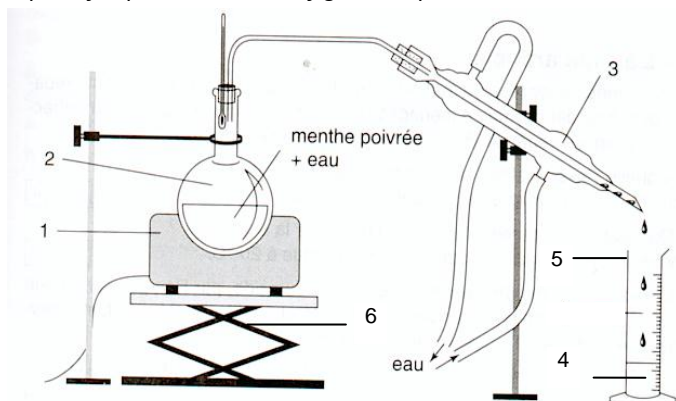


Exercice n°1: Extraction de la menthone (9 points)

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



- 1) Donner le nom du montage utilisée.
- 2) Nommer les différents éléments numérotés de 1 à 6 qui constituent ce montage.
- 3) Décrire succinctement le principe de ce montage. Quel est le rôle de 3 ?

• Le liquide obtenu en 4 est trouble car il contient deux phases mal séparées : l'huile essentielle de menthe et l'eau. Afin de faciliter leur séparation, on y ajoute une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. On place ensuite le contenu de dans une ampoule à décanter. On verse du dichlorométhane dans l'ampoule puis après agitation et décantation, on recueille la phase organique. On ajoute du sulfate de magnésium anhydre à la phase organique afin de la sécher. Après filtration, on procède à l'évaporation du solvant afin d'isoler l'huile essentielle de menthe.

On donne les caractéristiques physiques suivantes :

	Huile essentielle de menthe	Dichlorométhane	Eau salée saturée
Densité par rapport à l'eau	0,9	1,3	1,1
Solubilité dans l'eau	faible	quasi nulle	-
Solubilité dans l'eau salée	très faible	quasi nulle	-
Solubilité dans le dichlorométhane	importante	-	quasi nulle

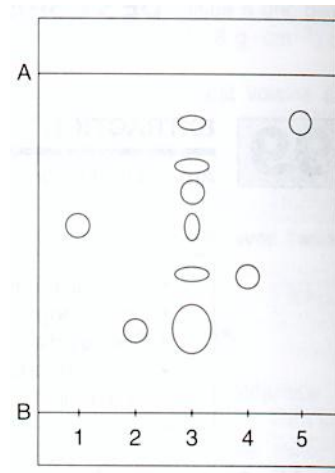
- 4) Comment s'appelle la technique qui consiste à ajouter du chlorure de sodium au liquide en 4 ?
À l'aide du tableau des caractéristiques physiques, expliquer l'intérêt de cet ajout.

5) Citer deux raisons qui justifient le choix du dichlorométhane comme solvant extracteur.

6) Faire un schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la position des phases aqueuse et organique obtenues. Justifier.

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-après.

- 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 menthofurame



- 7) Que matérialisent les deux traits situés en haut et en bas du chromatogramme et repérés par les lettres A et B ?
- 8) Interpréter ce chromatogramme. Justifier soigneusement.
- 9) Exprimer puis calculer, pour l'éluant et le support utilisé, le rapport frontal R_f de la menthone. Faire apparaître sur le chromatogramme, par des doubles flèches, les distances choisies.

Exercice n°2: Dosage des ions cuivre II présents dans la bouillie bordelaise (11 points)

La bouillie bordelaise est un pesticide fabriquée en mélangeant une solution de sulfate de cuivre et de la chaux éteinte $Ca(OH)_2$. Elle contient 20% en masse d'élément cuivre. Elle a été utilisée ou l'est encore sur les arbres fruitiers (pêcher, pommier, abricotier, prunier) avant la floraison et après récolte. La bouillie bordelaise s'utilise aussi sur la pomme de terre, tomate, vigne ou fraisier.

D'après un article de Wikipédia.

1. Préparation de la solution S_1

Une masse $m = 0,50$ g de bouillie bordelaise est introduite dans une fiole jaugée de volume $V_T = 100,0$ mL dans laquelle est ajouté de l'acide sulfurique concentré. Après dissolution totale de la bouillie bordelaise, de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge puis la fiole jaugée est bouchée puis agitée. Soit S_1 la solution préparée.

- 1.1. Quelle verrerie, parmi la liste suivante, permet de prélever un volume de 20 mL ?
Bécher de 100 mL, éprouvette graduée de 50 mL, pipette jaugée de 20,0 mL, fiole jaugée de 20,0 mL.

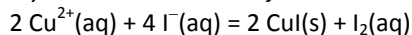
1.2. Expliquer succinctement comment on mesure 0,50 g de bouillie bordelaise.

2. Réaction entre les ions cuivre II et les ions iodure

Un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 est introduit dans un erlenmeyer muni d'une agitation mécanique. On y ajoute $V_3 = 20$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_3 = 0,10$ mol.L⁻¹.

La solution devient alors jaune.

La réaction d'oxydoréduction mise en jeu est la suivante:



2.1. Donner les deux demi-équations d'oxydoréduction mises en jeu dans cette transformation chimique mettant en jeu les couples $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^{-}(\text{aq})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{CuI}(\text{s})$.

2.2. Quelle est l'origine de la coloration jaune ?

2.3. On suppose que les ions iodure $\text{I}^{-}(\text{aq})$ sont en large excès et que la réaction est totale.

Etablir la relation entre la quantité d'ions cuivre II $n_i(\text{Cu}^{2+})$ initialement présente et la quantité de diiode formée $n(\text{I}_2)$.

On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.

3. Dosage

On ajoute un peu de thiodène au milieu réactionnel, puis on effectue un dosage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On trouve à l'équivalence $V_{2E} = 15,8$ mL.

L'ion thiosulfate a pour formule $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$. Les deux couples d'oxydoréduction mis en présence sont : $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^{-}(\text{aq})$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.

3.1. Quelle est l'espèce chimique dosée ?

3.2. Etablir l'équation de la réaction de dosage.

3.3. Comment repère-t-on visuellement l'équivalence du titrage ? Justifier.

3.4. En notant $n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ la quantité d'ions thiosulfate versée à l'équivalence montrer, en utilisant les résultats des questions 2.3. et 3.2. que : $n_i(\text{Cu}^{2+}) = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.

3.5. En déduire la quantité $n_i(\text{Cu}^{2+})$ d'ions cuivre II présente dans le volume V_1 de solution S_1 .

3.6. En déduire la masse d'élément cuivre $m(\text{Cu})$, exprimée en cuivre métal, dans la solution S_1 . La masse molaire atomique du cuivre est $M(\text{Cu}) = 63,5$ g.mol⁻¹.

3.7. Trouver le pourcentage en masse de l'élément cuivre de la bouillie bordelaise.

Ce résultat est-il en accord avec la valeur annoncée dans le texte introductif ?

4. Retour sur les approximations et la méthode de dosage

4.1. Calculer la quantité d'ions iodure $n(\text{I}^{-})$ introduite puis montrer qu'ils sont bien en large excès par rapport aux ions cuivre II d'après l'énoncé de la question 2.3.

On précise que dans des conditions stoechiométriques, la

relation suivante est vérifiée : $n_i(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n_i(\text{I}^{-})}{2}$.

4.2. La méthode de dosage des ions cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est-elle directe ou indirecte ? Justifier.

Exercice n°1: Extraction de la menthone (9 points)

1) Il s'agit d'un montage d'**hydrodistillation**.

(1 pt)

- 2) 1: chauffe ballon;
 2: ballon;
 3: réfrigérant ou condenseur à eau;
 4: distillat ;
 5: éprouvette graduée ;
 6 : pied élévateur.

(1,5 pt)

3) On porte à ébullition un mélange d'eau et de menthe poivrée. La menthone et d'autres espèces volatiles contenues dans la menthe poivrée, sont vaporisées et entraînées par la vapeur d'eau jusqu'au réfrigérant.

Le réfrigérant permet de liquéfier (condenser) les vapeurs formées. Des gouttelettes coulent alors dans le réfrigérant et tombent dans l'éprouvette graduée.

(1 pt)

4) L'ajout de chlorure de sodium au distillat est appelée **relargage**.

L'huile essentielle de menthe est **moins soluble** dans l'eau salée que dans l'eau. L'ajout d'eau salée au distillat permet de solubiliser toute l'huile essentielle dans le dichlorométhane et ainsi de nettement séparer les deux phases du distillat : l'huile essentielle de menthe et l'eau salée.

(1 pt)

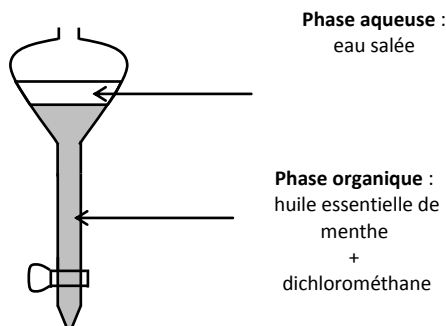
5) 1^{ère} raison : le **solvant extracteur** doit être **non miscible avec l'eau salée**.

2^{nde} raison : **l'huile essentielle** de menthe doit être **plus soluble** dans le solvant extracteur que dans l'eau salée.

Le dichlorométhane, comme solvant extracteur, vérifie ces deux propriétés.

(1 pt)

6) Le dichlorométhane a une densité supérieure à celle de l'eau salée (1,3 contre 1,1). Ainsi la phase organique, constituée de l'huile essentielle de menthe solubilisée dans le dichlorométhane, constitue la phase inférieure du distillat.



(1 pt)

7) A: ligne de front du solvant;
 B: ligne de dépôt.

(0,5 pt)

8) Les dépôts 1, 2, 4 et 5 donnent une **seule tache**: ce sont des espèces chimiques **pures**.

L'huile essentielle de menthe (dépôt 3) donne plusieurs taches dont 4 sont identifiables. En effet, 4 taches de l'huile essentielle de menthe ont même centre que celles des dépôts 1, 2, 4 et 5. L'huile essentielle de menthe contient donc de la **menthone**, du **menthol**, de l'**eucalyptol** et de la **menthofurame**.

(1 pt)

9) Le rapport frontal R_f est défini par: $R_f = h / H$ avec:

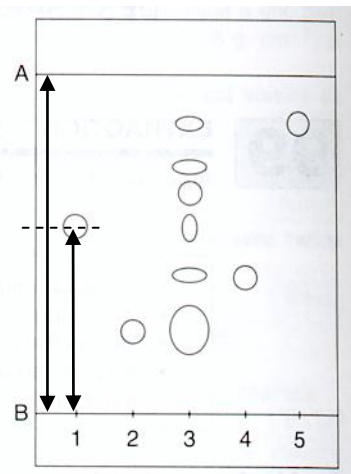
h: hauteur atteinte par le **centre de la tache** de la menthone.

H: hauteur atteinte par l'éluant.

H et h sont mesurés par rapport à la ligne de dépôt.

Ici: h = 2,4 cm et H = 4,5 cm

$$\text{donc } R_f = \frac{2,4}{4,5} = 0,53 .$$



(1 pt)

Exercice n°2: Dosage des ions cuivre II présents dans la bouillie bordelaise

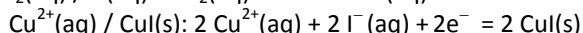
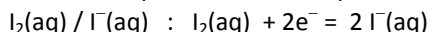
1.1. On souhaite prélever un volume de 20 mL : l'éprouvette graduée de 100 mL suffit ici car on n'a pas besoin de verrerie précise comme la pipette jaugée de 20,0 mL ou la fiole jaugée de 20,0 mL et le bécher ne sert pas à mesurer des volumes.

(0,5 pt)

1.2. On place une capsule de peser sur un balance électronique précise au centième de gramme (0,01 g). On tare la balance et on dépose la bouillie bordelaise jusqu'à ce que la balance affiche 0,50 g.

(1 pt)

2.1. Demi-équations électroniques :



(1 pt)

2.2. La couleur jaune est due à la formation de diiode $I_2(aq)$.

(0,5 pt)

2.3. Compte tenu des nombres stoechiométriques de l'équation de la réaction :

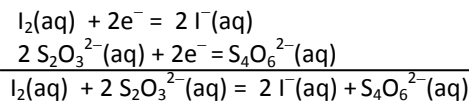
$$\frac{n_i(Cu^{2+})}{2} = n(I_2)$$

(0,5 pt)

3.1. L'espèce chimique dosée est le diiode $I_2(aq)$ que l'on vient de former lors de la réaction précédente.

(0,5 pt)

3.2. L'équation de la réaction de dosage est :



(1 pt)

3.3. En présence de thiodène, la solution, qui contient du diiode, se colore en noir. L'équivalence est repérée lorsque la solution passe du noir à l'incolore.

(0,5 pt)

3.4. A l'équivalence du titrage : $n(I_2) = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2}$

Or $\frac{n_i(Cu^{2+})}{2} = n(I_2)$ donc en galant les deux expressions :

$$n_i(Cu^{2+}) = n_E(S_2O_3^{2-})$$

(1 pt)

3.5. $n_i(Cu^{2+}) = n_E(S_2O_3^{2-}) = C_2 \times V_{2E}$

$$n_i(Cu^{2+}) = 2,00 \times 10^{-2} \times 15,8 \times 10^{-3} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

(1 pt)

3.6. $m(Cu^{2+}) = n_i(Cu^{2+}) \times M(Cu) = 3,16 \times 10^{-4} \times 63,5 = 2,01 \times 10^{-2} \text{ g.}$

On a donc: $m(Cu) = m(Cu^{2+}) = 2,01 \times 10^{-2} \text{ g.}$

Donc dans $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de S_1 on a $2,01 \times 10^{-2} \text{ g}$ de cuivre donc dans le volume $V_T = 100,0 \text{ mL}$ on a une masse de cuivre cinq fois plus importante, soit $10,05 \times 10^{-2} \text{ g}$ soit environ $0,10 \text{ g}$.

(1 pt)

3.7. Le pourcentage en masse de l'élément cuivre est :

$$P(Cu) = 100 \times \frac{m}{m(Cu)} = 100 \times \frac{0,10}{0,50} = 20 \%$$

On retrouve donc bien le pourcentage annoncé dans le texte introductif.

(1 pt)

4.1. Quantité d'ions iodure introduite :

$$n(I^-) = C_3 \times V_3 = 0,10 \times 20 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Or $n_i(Cu^{2+}) = 3,16 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,316 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Donc $\frac{n(I^-)}{2} > n_i(Cu^{2+})$. Les ions iodures sont bien introduits en excès devant les ions cuivre II.

(1 pt)

4.2. La méthode de dosage des ions cuivre II est indirecte. En effet on ne dose pas directement les ions cuivre II, mais le diiode formé lors de la réaction des ions cuivre II avec les ions iodure.

(0,5 pt)