

## TP N°6 : OXYDATION DU MENTHOL EN MENTHONE PAR L'EAU DE JAVEL

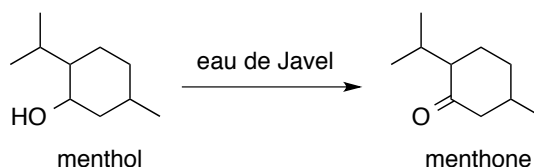
**Objectif :** Le but de ce TP est de mettre en œuvre une réaction d'oxydation d'un composé organique par un réactif de la vie courante, et d'interpréter différentes étapes du protocole à l'aide de diagrammes potentiel-pH.



### I. Principe général

Le menthol ((-)-menthol lorsqu'il s'agit de l'extrait naturel) est l'un des constituants de la menthe poivrée appartenant à la famille des terpènes. Son produit d'oxydation, la menthone, est également contenu dans la menthe mais en plus faible proportion, ou bien obtenue par synthèse par oxydation du menthol. Son odeur et sa saveur en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires.

Au cours de ce TP, on oxyde un alcool secondaire, le menthol (solide) en la cétone correspondante, la menthone (liquide). L'oxydant utilisé est l'eau de Javel, qui est un mélange basique d'hypochlorite de sodium (NaClO) et de chlorure de sodium.



### II. Données et consignes de sécurité

| Composé                              | Acide acétique glacial  | Menthol   | Menthone   | Eau de Javel très concentrée   | Ether diéthylique   |
|--------------------------------------|---|---|--|--|---|
| Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> ) | 60,05   | 156,3   | 154,3  | -  | -   |
| Densité                              | 1,049   | -   | 0,89   | -  | 0,71  |
| Température d'ébullition (°C)        | 118   | -   | 209  | -  | 34  |
| Solubilité dans l'eau                | -   | soluble   | peu soluble  | soluble  | -   |
| Sécurité et remarques                | Corrosif, provoque de graves brûlures. A manipuler avec des gants et des lunettes. Inflammable.<br> | Peut causer une irritation de la peau. Risque de lésions oculaires. A manipuler avec des gants et des lunettes.<br> | Nocif par ingestion. Peut causer des irritations oculaires et gêne respiratoire.<br> | Peut causer de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires. Toxique pour la vie aquatique.<br> | Nocif par ingestion. Peut causer somnolence et vertige. Très inflammable.<br> |

Remarque : L'acide acétique glacial ne signifie pas qu'il est à 0°C, mais qu'il est pur à 99,5 %. Il est surnommé "glacial" car il a tendance à cristalliser à des températures inférieures à 17 °C.

### III. Manipulation

#### Consignes :

- » L'organisation lors d'un TP de chimie organique est primordiale et permet de faire la différence entre les candidats aux concours. Avant de commencer la manipulation, **il est obligatoire de lire intégralement l'énoncé**. Les temps d'attente devront être exploités au mieux (anticipation des prochaines étapes du protocole, rédaction du compte-rendu, préparation des calculs pour le rendement...).
- » Il vous est demandé d'être particulièrement vigilants en ce qui concerne la **sécurité**. Les produits doivent être manipulés avec le **matériel de protection** adapté. Vous veillerez à ce que votre paillasse soit en permanence **propre et bien rangée**.

#### 1. Synthèse

- » Introduire 0,0125 mol de menthol dans un ballon de 100 mL. Placer le ballon dans un bain de glace et sur un agitateur magnétique.
- » Y ajouter environ 10 mL d'acide acétique concentré. Adapter une ampoule de coulée isobare et lancer l'agitation.
- » Introduire 10 mL d'eau de Javel (provenant d'un berlingot) dans l'ampoule de coulée et la verser sur le contenu du ballon par petites portions. La solution prend une coloration jaune qui disparaît progressivement pour conduire à un mélange blanchâtre. Attendre la décoloration avant de procéder à un nouvel ajout. La durée totale de l'addition dure environ 10 minutes.
- » L'eau de Javel étant en excès, la couleur jaune ne doit plus disparaître après le dernier ajout. A l'aide d'une baguette en verre, déposer une goutte du mélange sur un papier imbibé d'une solution d'iodure de potassium (= test au KI) : si le papier brunit, l'eau de Javel est bien en excès. Sinon, introduire une quantité supplémentaire d'eau de Javel jusqu'à ce que ça soit le cas.
- » Laisser agiter la solution à température ambiante pendant encore 5 min, puis ajouter une petite spatule de sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . En ajouter une quantité suffisante pour que la solution vire du jaune au blanc, et que le test au KI soit négatif.

#### 2. Traitement de la réaction

- » Verser le mélange réactionnel dans 20 mL d'eau glacée.
- » **Proposer un protocole** permettant d'isoler la menthone et le mettre en oeuvre. Il faudra en outre s'assurer d'avoir éliminé l'acide restant. Le mettre en oeuvre après validation par le professeur.



#### 3. Evaluation de la pureté du produit obtenu

- » Réaliser une chromatographie sur couche mince du produit obtenu. La CCM sera effectuée sur une plaque de silice éluée dans un mélange 90/10 de cyclohexane/acétate d'éthyle. La révélation sera effectuée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium.
- » Proposer une deuxième méthode pour vérifier la pureté de la menthone synthétisée et la mettre en oeuvre.

#### IV. Questions

1. Ecrire les demi-équations redox ainsi que l'équation-bilan de la réaction effectuée, sachant que le couple du chlore mis en jeu est  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$ .
2. Déterminer la masse de menthol à peser.
3. Faire un schéma annoté du montage utilisé.
4. A l'aide des documents suivants, calculer la quantité de matière d'ions hypochlorite introduite.

##### Doc 1 : Etiquette du berlingot



##### Doc 2 : Principe du degré chlorométrique

L'eau de Javel est une solution basique équimolaire de chlorure de sodium  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  et d'hypochlorite de sodium  $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ . L'eau de Javel est commercialisée sous plusieurs niveaux de dilution. La quantité de chlore est exprimée en degré chlorométrique ou en pourcentage de chlore actif.

- » Le degré chlorométrique (°chl) d'une eau de Javel, utilisé essentiellement dans les pays francophones, est défini comme le volume de dichlore gazeux susceptible d'être libéré dans les conditions normales de température et pression (20 °C et 1 bar) par rétrodismutation d'un litre d'eau de Javel mis en présence d'un excès d'acide.
- » Le pourcentage de chlore actif rend compte de la quantité totale de dichlore utilisé lors de la fabrication de l'eau de Javel.

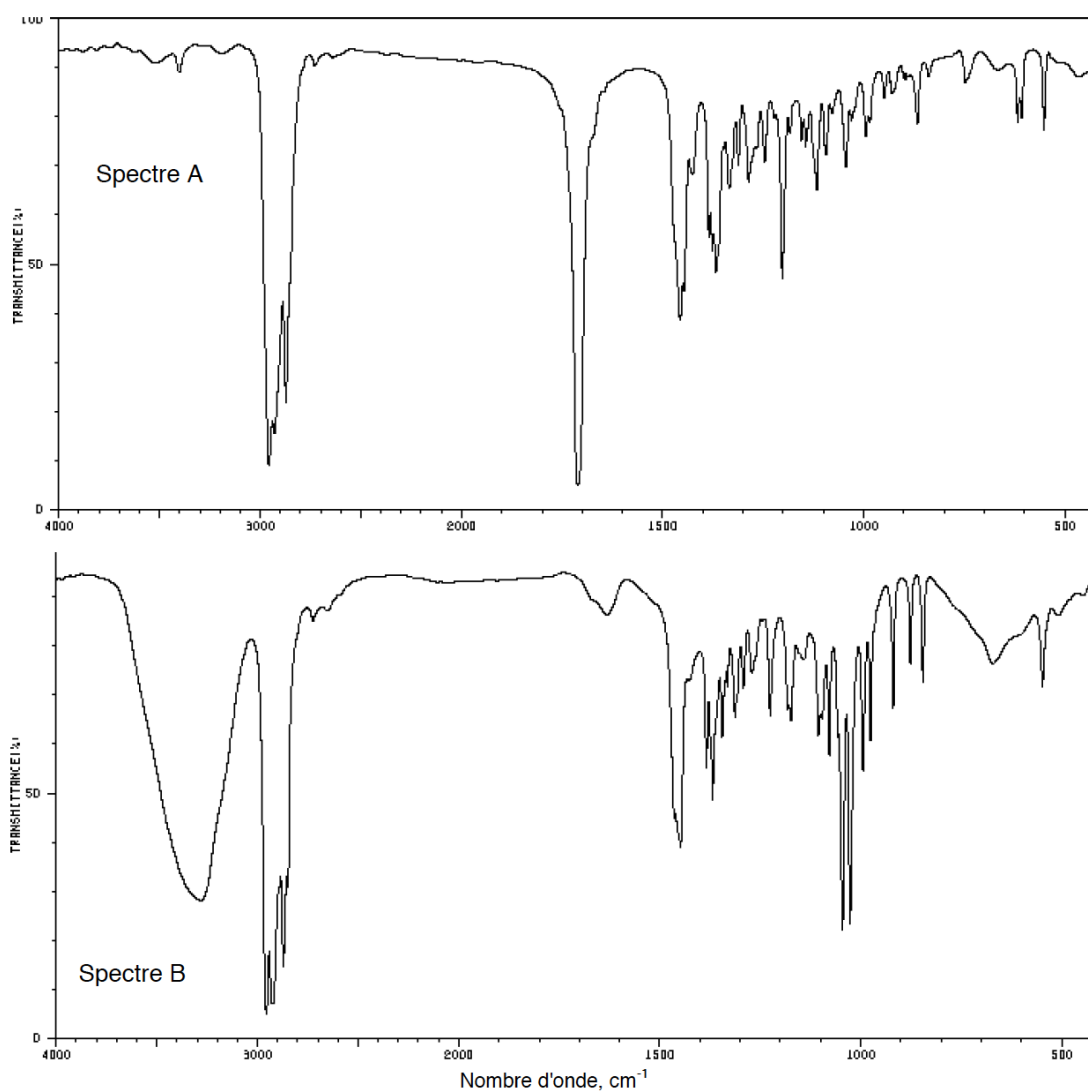
Ex : Un berlingot affichant 36°chl contient une solution à 9,6% en chlore actif.

5. La concentration des solutions d'eau de Javel est peu fiable : il a été noté que selon la date du conditionnement du berlingot, la teneur réelle de la solution en ions hypochlorite peut être plus faible que celle indiquée sur l'étiquette. Proposer une explication à l'aide des diagrammes E-pH fournis.
6. Pourquoi est-il nécessaire de faire la réaction à froid ? Quelle réaction pourrait se produire à chaud ? Donner le sous-produit qui serait alors formé.
7. Pourquoi est-il nécessaire d'ajouter l'eau de Javel par petites portions ? Quelle est réaction pourrait se produire sinon ?
8. La réaction est exothermique. Comment modifier le montage pour l'améliorer ? Dessiner la nouvelle version. D'après vous, pourquoi n'a-t-on pas utilisé cette version du montage ?
9. Expliquer le principe du test au KI à l'aide des diagrammes E-pH fournis.
10. A quoi sert la spatule de sulfite de sodium ajoutée à la fin de la synthèse ? Donner l'équation bilan de la réaction alors effectuée.

11. Décrire précisément le protocole choisi pour le traitement du milieu réactionnel, en expliquant l'utilité de chaque étape.
12. Quelle est la différence entre une extraction et un lavage ?
13. Calculer la masse de menthone attendue et déterminer le rendement de la synthèse.
14. Reproduire la plaque CCM après révélation et l'interpréter totalement.
15. Evaluer la pureté du produit synthétisé grâce aux résultats des mesures effectuées.
16. Avec quelle technique la menthone obtenue aurait-elle pu être purifiée ?
17. Identifier le spectre IR du menthol et celui de la menthone, en donnant dans chaque cas les bandes caractéristiques. La menthone dont le spectre IR est présenté ici est-elle pure ?

### Annexes

#### Spectres IR :



**Masses molaires :** (en g/mol)    H : 1,0    C : 12,0    O : 16,0    Cl : 35,5

**Données redox :** Potentiels standard (en V) :

$\text{HClO}/\text{Cl}_2$  : 1,61

$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  : 1,36

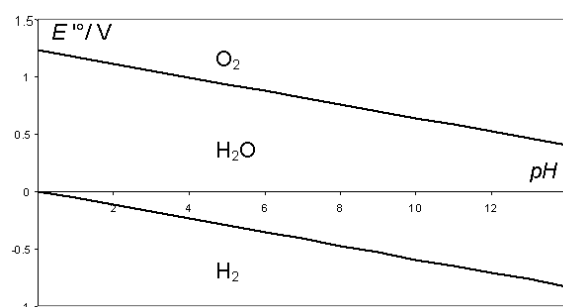
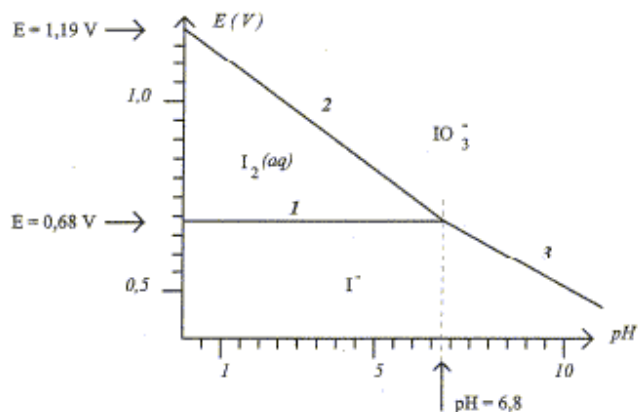
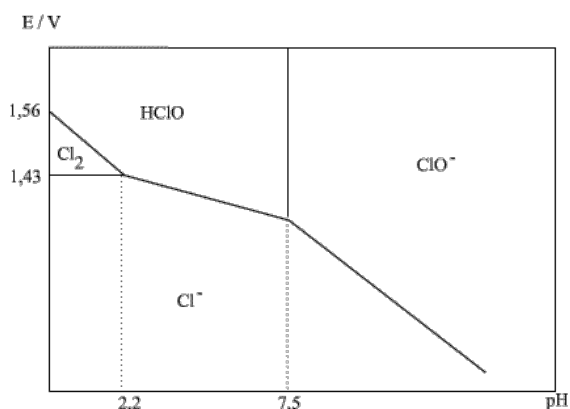
$\text{I}_2/\text{I}^-$  : 0,53

$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  : 1,19

$\text{HClO}/\text{Cl}^-$  : 1,48

$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  : -0,93

Diagrammes E-pH utiles :



Données spectroscopiques IR :

| Liaison                               | Nature      | Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$                           | Intensité       |
|---------------------------------------|-------------|--|-----------------|
| O-H alcool libre                      | élongation  | 3580-3670  | F, large        |
| O-H alcool lié                        | élongation  | 3200-3400  | F, large        |
| N-H amine                             | élongation  | 3100-3500  | m               |
| C-H ( $\text{C}_{\text{digonal}}$ )   | élongation  | 3300-3310  |                 |
| C-H ( $\text{C}_{\text{trigonal}}$ )  | élongation  | 3000-3100  | m ou f          |
| C-H aromatique                        | élongation  | 3030-3080  | m               |
| C-H ( $\text{C}_{\text{tétraonal}}$ ) | élongation  | 2800-3000  | m               |
| C-H aldéhyde                          | élongation  | 2750-2900  | F               |
| O-H acide carboxylique                | élongation  | 2500-3200  | M               |
| C=C                                   | élongation  | 2100-2250  | F à m; large    |
| C=O (anhydride)                       | élongation  | 1700-1840  | F ou m          |
| C=O (chlorure d'acyle)                | élongation  | 1770-1820  | F ; 2 bandes    |
| C=O (ester)                           | élongation  | 1700-1740  | F               |
| C=O (aldéhyde et cétone)              | élongation  | 1650-1730  | F               |
|                                       |             | (abaissement de 20 à 30 $\text{cm}^{-1}$ si conjugaison) |                 |
| C=O (acide)                           | élongation  | 1680-1710  | F               |
| C=C                                   | élongation  | 1625-1685  | m               |
| C=C aromatique                        | élongation  | 1450-1600  | (3 ou 4 bandes) |
| N=O                                   | élongation  | 1510-1580 et 1325-1365                                   | F ; 2 bandes    |
| N-H amine ou amide                    | déformation | 1560-1640  | F ou m          |

1. F: fort, m : moyen; f: faible ;

#### Bilan des compétences et capacités expérimentales mobilisées dans ce TP :

- Mettre en œuvre des règles de sécurité adéquates (*Réaliser*).
- Mettre en œuvre une extraction liquide-liquide et un lavage en justifiant son intérêt (*Réaliser et analyser*).
- Mettre en œuvre le séchage d'un liquide et évaporer le solvant résiduel à l'évaporateur rotatif (*Réaliser*).
- Déterminer le rendement d'une synthèse (*Réaliser et valider*).
- Mettre en œuvre une analyse par chromatographie sur couche mince et interpréter le résultat (*Réaliser et valider*).
- Mesurer un indice de réfraction, exploiter le résultat (*Réaliser et valider*).
- Confirmer une structure à l'aide de données spectroscopiques (*Valider*).
- Résumer sa démarche et ses résultats à l'écrit de façon claire et complète en faisant apparaître les points clés du raisonnement (*Communiquer*).