De la composition d'un soda à sa consommation

Bac S 2015 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **8,5 points** **Durée conseillée 1 h 20**

1.1 Recopier et compléter la formule topologique de la molécule de caféine en faisant figurer les doublets non liants.

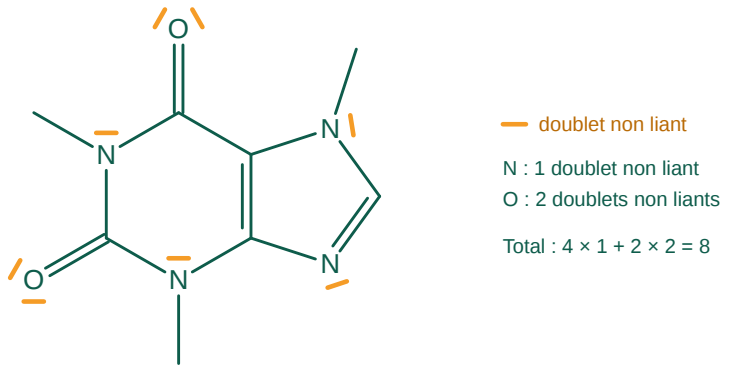
Données utiles $Z(\mathrm{N}) = 7$; $Z(\mathrm{O}) = 8$

Azote ($Z = 7$) : 5 électrons de valence. Chaque atome N de la molécule engage 3 électrons dans des liaisons ; il lui reste **1 doublet non liant**.

Oxygène ($Z = 8$) : 6 électrons de valence. Chaque atome O engage 2 électrons dans la double liaison $\mathrm{C{=}O}$; il lui reste **2 doublets non liants**.

4 atomes N portant chacun 1 doublet, 2 atomes O portant chacun 2 doublets : 8 doublets non liants à dessiner.

PIÈGE
Oublier le doublet de l'atome d'azote doublement lié du cycle à cinq atomes : il forme aussi trois liaisons (une simple, une double), donc il porte un doublet comme les trois autres.



1.1 · Formule topologique de la caféine complétée : les doublets non liants sont en orange

1.2 Déterminer la formule brute de la caféine.

Dans une formule topologique, chaque sommet et chaque extrémité de trait est un atome de carbone, qui porte assez d'atomes H pour former 4 liaisons.

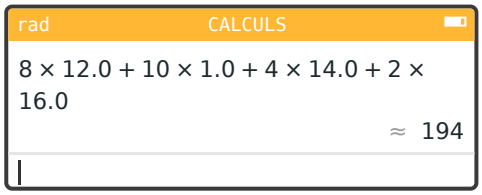
- Carbone : 5 atomes dans les cycles et 3 groupes méthyle, soit 8 C.
- Hydrogène : $3 \times 3 = 9$ H dans les groupes $\mathrm{CH_3}$ et 1 H sur le carbone CH du cycle à cinq atomes, soit 10 H.
- 4 N et 2 O.

Vérification : $M = 8 \times 12{,}0 + 10 \times 1{,}0 + 4 \times 14{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 194{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, valeur de l'énoncé.

Formule brute de la caféine : $\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2}$

MÉTHODE
Toujours contrôler une formule brute avec la masse molaire quand elle est donnée : un atome H oublié se voit tout de suite.

À LA CALCULATRICE



1.3 À l'aide des données fournies, évaluer la concentration molaire approximative de la caféine dans le soda.

Données utiles 75 mg de caféine correspondent à environ deux canettes de 33 cL ; $M = 194{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Deux canettes représentent un volume $V = 2 \times 0{,}33 = 0{,}66$ L et contiennent une masse $m = 75\ \text{mg} = 75 \times 10^{-3}$ g de caféine.

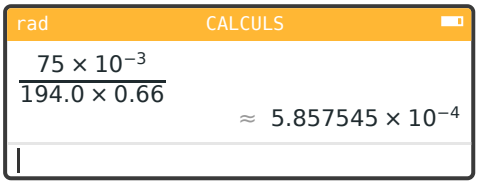
$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M\,V} = \frac{75 \times 10^{-3}}{194{,}0 \times 0{,}66}$$

$c \approx 5{,}9 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Les unités : 75 mg en grammes, 33 cL en litres, et le volume de DEUX canettes.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme 75 mg et 33 cL. La donnée dit « environ » : c'est un ordre de grandeur.

À LA CALCULATRICE



2.1 Dans l'opération 1, peut-on remplacer la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par des pastilles d'hydroxyde de sodium solide pour réaliser la synthèse ? Justifier.

D'après l'équation de l'étape (a), l'eau est un réactif, au même titre que le benzonitrile et l'ion hydroxyde. Dans le ballon, elle n'est apportée que par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Avec des pastilles solides, il n'y aurait pas d'eau dans le milieu, et les ions HO^- ne seraient pas en solution.

Non : sans la solution aqueuse, il manque le réactif H_2O et la transformation (a) ne peut pas avoir lieu.

COMPRENDRE
Autre argument recevable : la soude solide est corrosive et sa dissolution dégage beaucoup d'énergie thermique ; une solution déjà préparée se manipule plus sûrement.

2.2 Quelles opérations correspondent à l'étape (a) de la synthèse de l'acide benzoïque ?

L'étape (a) est la réaction du benzonitrile avec l'eau et les ions hydroxyde : on introduit les réactifs (opération 1), puis on chauffe à reflux le temps que la réaction se fasse (opération 2).

L'opération 3 a lieu « une fois la réaction terminée » : on transvase et on refroidit le mélange qui contient l'ion benzoate. L'étape (b) commence à l'opération 4, avec l'apport des ions H_3O^+.

Étape (a) : opérations 1 et 2 ; l'opération 3 (refroidissement) fait la transition avec l'étape (b).

COMPRENDRE
Associer aussi l'opération 3 à l'étape (a) se défend, puisque l'acide n'est ajouté qu'à l'opération 4. L'essentiel est de justifier avec les réactifs présents.

2.3 Donner deux raisons qui justifient l'utilisation du chauffage à reflux.

- Chauffer : la température est un facteur cinétique ; à l'ébullition, la transformation est plus rapide.
- À reflux : les vapeurs se liquéfient dans le réfrigérant à eau et retombent dans le ballon ; on chauffe longtemps sans perdre de réactifs ni de produits.

Le chauffage à reflux accélère la réaction et évite les pertes de matière.

2.4 Donner les rôles de chacune des opérations 4, 5 et 6.

Données utiles solubilité de l'acide benzoïque : $1{,}7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 0 °C ; ion benzoate : $650\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C

- Opération 4 : l'acide chlorhydrique apporte les ions H_3O^+ qui transforment l'ion benzoate en acide benzoïque (étape (b)). Très peu soluble dans l'eau froide, celui-ci précipite. L'excès d'acide garantit que tout l'ion benzoate réagit.
- Opération 5 : la filtration sous vide sépare les cristaux d'acide benzoïque du liquide ; le lavage élimine les impuretés restées sur le solide.
- Opération 6 : le passage à l'étuve sèche les cristaux en éliminant l'eau qui les imprègne.

4 : formation et précipitation de l'acide benzoïque ; 5 : isolement du solide ; 6 : séchage.

COMPRENDRE
Le lavage se fait à froid et en milieu acide pour perdre le moins de produit possible : l'acide benzoïque est peu soluble à 0 °C, alors que l'ion benzoate est très soluble.

2.5 Quel critère doit-on choisir pour régler une température de l'étuve adaptée à l'opération 6 ? Justifier.

Données utiles T_{fusion}(acide benzoïque) $= 122{,}4$ °C

L'étuve doit faire évaporer l'eau des cristaux : la température doit être assez élevée pour que le séchage soit rapide.

Mais le produit doit rester solide : il faut rester nettement en dessous de la température de fusion de l'acide benzoïque, 122,4 °C.

Critère : une température inférieure à 122,4 °C, par exemple entre 80 °C et 100 °C.

2.6 Citer deux méthodes permettant de vérifier la nature du produit obtenu.

- Mesurer la température de fusion du solide sur un banc Kofler et la comparer à la valeur tabulée, 122,4 °C.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince, avec un dépôt du produit obtenu et un dépôt d'acide benzoïque de référence.

Température de fusion (banc Kofler) et chromatographie sur couche mince.

COMPRENDRE
Un spectre infrarouge convient aussi (bandes O–H et C=O du groupe carboxyle). En 2015, on pouvait encore citer la RMN du proton : elle ne figure plus au programme actuel de spécialité.

2.7 Quelle masse maximale d'acide benzoïque peut être obtenue par la mise en œuvre de ce protocole ?

Données utiles benzonitrile : $V = 2{,}0$ mL, $\rho = 1{,}01\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 103{,}04\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; soude : $V' = 24$ mL à $c_m = 100\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $M(\text{NaOH}) = 40{,}00\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = 122{,}12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantités initiales :

$$n(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}) = \frac{\rho V}{M} = \frac{1{,}01 \times 2{,}0}{103{,}04} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n(\text{HO}^-) = \frac{c_m V'}{M(\text{NaOH})} = \frac{100 \times 24 \times 10^{-3}}{40{,}00} = 6{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Dans l'étape (a), les nombres stœchiométriques valent tous 1 et $n(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}) < n(\text{HO}^-)$; l'eau, solvant, est en large excès : le benzonitrile est le réactif limitant.

Si les deux étapes sont totales (acide en excès à l'étape (b)) : $n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_{\max} = n(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-) = n(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})$.

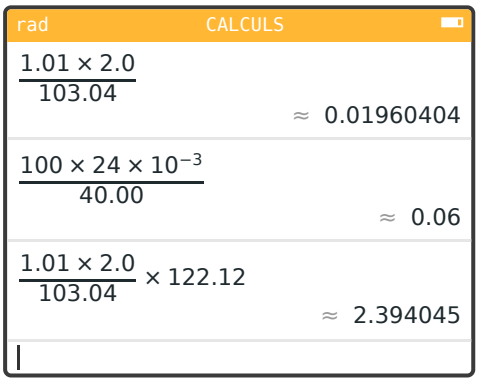
$$m_{\max} = \frac{\rho V}{M} \times M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{1{,}01 \times 2{,}0}{103{,}04} \times 122{,}12$$

$m_{\max} \approx 2{,}4$ g

PIÈGE
Calculer la masse sans avoir identifié le réactif limitant, ou oublier de convertir 24 mL en litres dans le calcul de $n(\text{HO}^-)$.

COMPRENDRE
La masse pesée sera plus faible : un peu d'acide benzoïque reste dissous dans le filtrat et l'eau de lavage.

À LA CALCULATRICE



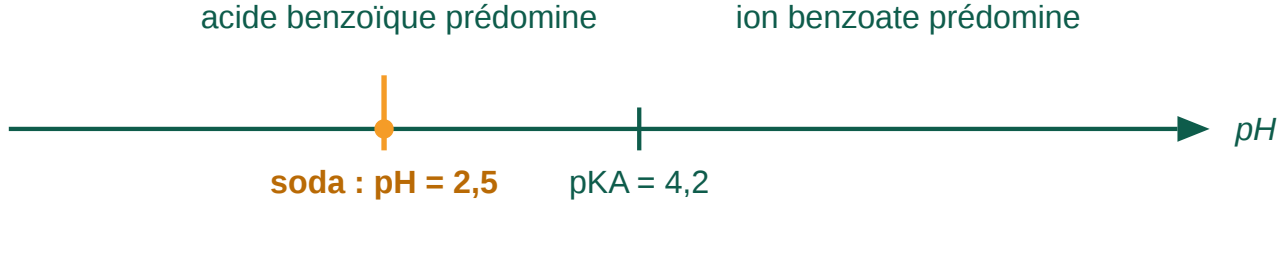
2.8 L'étiquette indique la présence d'acide benzoïque comme conservateur. Est-ce bien sous cette forme que l'espèce prédomine dans cette boisson ? Justifier.

Données utiles pH du soda : 2,5 ; $\text{p}K_A(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-) = 4{,}2$

Pour un couple acide/base, la forme acide prédomine si $\text{pH} < \text{p}K_A$, la forme basique si $\text{pH} > \text{p}K_A$.

Ici $\text{pH} = 2{,}5 < \text{p}K_A = 4{,}2$.

Oui : dans le soda, c'est bien la forme acide $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ qui prédomine sur l'ion benzoate.



2.8 · Diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate

3 Combien de bouteilles de soda de 1,5 L une personne adulte peut-elle consommer par jour, sans que l'acide phosphorique ne présente un risque pour la santé ?

Données utiles prise d'essai $V = 10{,}0$ mL ; $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; tableau de mesures pH = f(V) ; DJA de l'acide phosphorique : $70\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1{,}0$, $M(\text{O}) = 16{,}0$, $M(\text{P}) = 31{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Démarche. Trouver par le titrage la masse d'acide phosphorique dans une bouteille, puis la comparer à la masse journalière admissible pour un adulte.

Titrage. Réaction support :

$$\text{H}_3\text{PO}_4\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

On trace pH = f(V) à partir du tableau. Le saut de pH se situe entre 4 mL et 6 mL ; la méthode des tangentes parallèles donne $V_E \approx 5{,}3$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = C\,V_E = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 5{,}3 \times 10^{-3} = 5{,}3 \times 10^{-5}$ mol dans 10,0 mL de soda.

Masse dans une bouteille. $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \times 1{,}0 + 31{,}0 + 4 \times 16{,}0 = 98{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

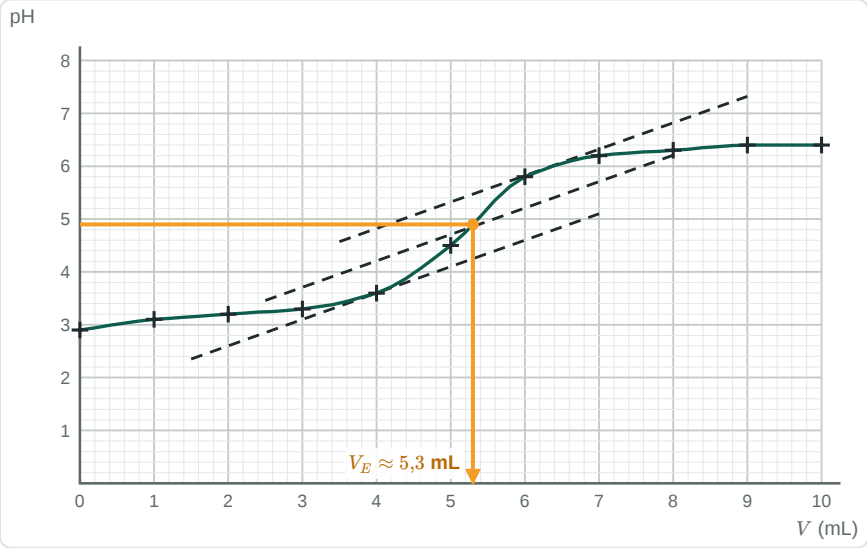
Dans 10,0 mL : $m = n\,M = 5{,}3 \times 10^{-5} \times 98{,}0 = 5{,}2 \times 10^{-3}$ g.

Une bouteille de 1,5 L contient 150 fois ce volume : $m_b = 150 \times 5{,}2 \times 10^{-3} \approx 0{,}78$ g.

Dose admissible. Pour un adulte de 70 kg (hypothèse) : $m_{\text{DJA}} = 70 \times 70 = 4{,}9 \times 10^3$ mg, soit 4,9 g par jour.

Conclusion. $N = \dfrac{m_{\text{DJA}}}{m_b} = \dfrac{4{,}9}{0{,}78} \approx 6{,}3$

> Un adulte de 70 kg peut boire environ 6 bouteilles de 1,5 L par jour, soit 9 L : l'acide phosphorique du soda ne présente pas de risque pour une consommation courante.



3 · Courbe de titrage tracée à partir du tableau, tangentes parallèles et lecture de V_E

PIÈGE
Arrondir à 7 bouteilles : on dépasserait la dose admissible. Ne pas confondre non plus la prise d'essai (10,0 mL) et le volume équivalent (5,3 mL).

COMPRENDRE
Le tableau n'a qu'un point par millilitre : V_E est connu à 0,2 mL près environ. Avec 5,1 mL ou 5,5 mL, on trouve encore 6 bouteilles.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer la démarche, poser clairement toute hypothèse (ici la masse de l'adulte), enchaîner des calculs courts, conclure par une phrase qui répond à la question et commente le résultat.

À LA CALCULATRICE

