Spécialité : A propos de conservateurs

Bac S 2009 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.

Un acide de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ion hydrogène H^+ (un proton).

COMPRENDRE
La base conjuguée est l'espèce obtenue après la perte du proton : ici l'ion benzoate $C_6H_5CO_2^-$. Acide et base conjuguée forment un couple.

1.2 Écrire la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

L'acide benzoïque cède un proton à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+/H_2O) :

$$C_6H_5CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Écrire HO^- dans les produits : un acide qui réagit avec l'eau forme toujours des ions oxonium H_3O^+. Vérifier aussi la conservation de la charge.

COMPRENDRE
L'acide benzoïque est un acide faible : la transformation est limitée, d'où la double flèche (le sujet de 2009 notait « = »).

1.3 Déterminer le domaine de prédominance de chaque espèce du couple.

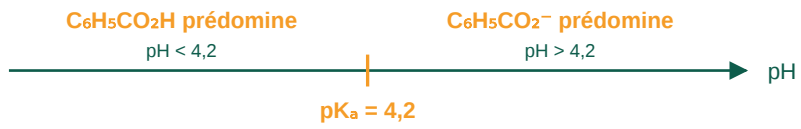
Données utiles $pK_A(C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-) = 4{,}2$

On utilise la relation $pH = pK_A + \log\dfrac{[C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]}$.

- Si $pH < pK_A$, alors $[C_6H_5CO_2H] > [C_6H_5CO_2^-]$: l'acide prédomine.
- Si $pH > pK_A$, alors $[C_6H_5CO_2^-] > [C_6H_5CO_2H]$: la base prédomine.

L'acide benzoïque prédomine pour $pH < 4{,}2$; l'ion benzoate prédomine pour $pH > 4{,}2$.

MÉTHODE
Sur un axe de pH, l'acide est toujours à gauche du pK_A et la base à droite. À $pH = pK_A$, les deux concentrations sont égales.



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

2.1 Annoter le schéma du montage à reflux (document 1 de l'annexe). Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

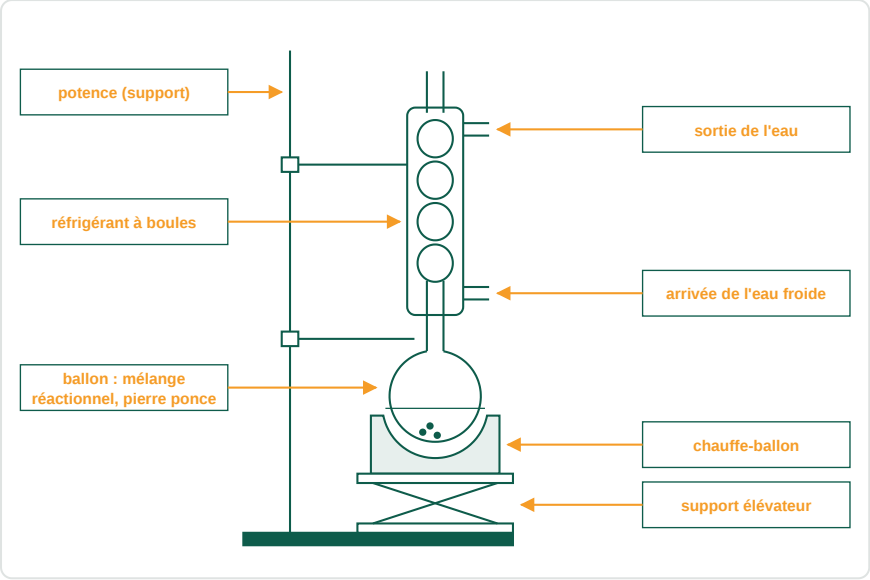
Le schéma annoté est donné ci-dessous.

Chauffer accélère la transformation : la température est un facteur cinétique. Le réfrigérant à boules condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux permet de chauffer longtemps à ébullition, donc d'accélérer la réaction, sans perte de matière (ni réactifs, ni produits, ni solvant).

PIÈGE
L'eau froide entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut : ainsi le manchon reste toujours rempli. Inverser les deux légendes coûte des points.

COMPRENDRE
La pierre ponce régularise l'ébullition. Le support élévateur permet de retirer rapidement le chauffe-ballon pour arrêter le chauffage.



2.1 · Document 1 de l'annexe, annoté (en orange, ce que l'élève écrit)

2.2 Quel composé recueille-t-on dans le filtre du büchner ? Justifier.

La filtration sépare un solide d'un liquide. Le seul solide présent dans le ballon est le précipité marron formé par la réaction (1) ; le benzoate de sodium, très soluble dans l'eau, reste en solution et traverse le filtre.

On recueille dans le filtre le dioxyde de manganèse $\mathrm{MnO_2\,(s)}$.

COMPRENDRE
Le filtrat incolore montre qu'il ne reste plus d'ions permanganate, violets en solution : ils ont été entièrement consommés. Cet indice annonce le résultat de la question 2.4.

2.3 Déterminer la quantité de matière initiale des deux réactifs, l'alcool et l'ion permanganate.

Données utiles alcool benzylique : $V = 2{,}5$ mL, $\rho = 1{,}05\ \mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, $M = 108\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; permanganate de potassium : $m = 4{,}5$ g, $M = 158\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

Alcool benzylique (liquide) : $m = \rho V$, donc

$$n_i(\text{alcool}) = \frac{\rho V}{M} = \frac{1{,}05 \times 2{,}5}{108} = 2{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Permanganate de potassium (solide) : sa dissolution $\mathrm{KMnO_4\,(s) \longrightarrow K^+\,(aq) + MnO_4^-\,(aq)}$ libère un ion permanganate par entité $\mathrm{KMnO_4}$, donc

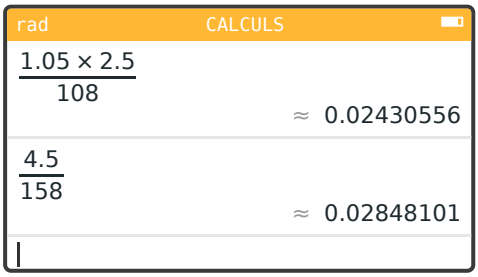
$$n_i(\mathrm{MnO_4^-}) = \frac{m}{M} = \frac{4{,}5}{158} = 2{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_i(\text{alcool}) = 2{,}4 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(\mathrm{MnO_4^-}) = 2{,}8 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
La masse volumique est en $\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$: le volume reste en mL, sans conversion en litre.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données les moins précises (2,5 mL et 4,5 g). On garde les valeurs non arrondies en mémoire pour la suite.

À LA CALCULATRICE



2.4 Compléter (numériquement quand c'est possible) le tableau d'avancement (document 2 de l'annexe). Montrer que le réactif en excès est l'alcool.

Données utiles $n_i(\text{alcool}) = 2{,}43 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(\text{MnO}_4^-) = 2{,}85 \times 10^{-2}$ mol (2.3, valeurs non arrondies)

Le tableau complété est donné ci-dessous.

Si l'alcool était limitant : $n_i(\text{alcool}) - 3\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{2{,}43 \times 10^{-2}}{3} = 8{,}1 \times 10^{-3}$ mol.

Si l'ion permanganate était limitant : $n_i(\text{MnO}_4^-) - 4\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{2{,}85 \times 10^{-2}}{4} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ mol.

L'avancement maximal est la plus petite des deux valeurs : $x_{max} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ mol. Il reste alors $2{,}43 \times 10^{-2} - 3 \times 7{,}12 \times 10^{-3} = 2{,}9 \times 10^{-3}$ mol d'alcool.

$x_{max} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ mol : l'ion permanganate est le réactif limitant, l'alcool benzylique est en excès.

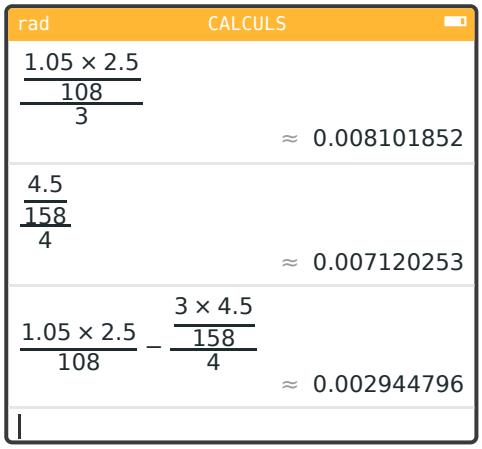
Équation chimique		$3\,C_6H_5CH_2OH(aq) + 4\,MnO_4^-(aq) = 3\,C_6H_5CO_2^-(aq) + 4\,MnO_2(s) + HO^-(aq) + 4\,H_2O(l)$					
État	x (mol)	Quantités de matière (mol)					
initial	0	$2{,}4\times10^{-2}$	$2{,}8\times10^{-2}$	0	0	excès	solvant
intermédiaire	x	$2{,}4\times10^{-2} - 3x$	$2{,}8\times10^{-2} - 4x$	$3x$	$4x$	excès	solvant
final si réaction totale	x_{max}	$2{,}4\times10^{-2} - 3x_{max} = 2{,}9\times10^{-3}$	$2{,}8\times10^{-2} - 4x_{max} = 0$	$3x_{max} = 2{,}1\times10^{-2}$	$4x_{max} = 2{,}8\times10^{-2}$	excès	solvant

2.4 · Document 2 de l'annexe, complété (en orange, ce que l'élève écrit)

PIÈGE
Comparer directement $2{,}4 \times 10^{-2}$ et $2{,}8 \times 10^{-2}$ mol : l'alcool, moins abondant, semblerait limitant. Il faut diviser chaque quantité par son nombre stœchiométrique (3 et 4).

MÉTHODE
Réactif limitant : calculer n_i/ν pour chaque réactif ; le plus petit quotient donne x_{max} et désigne le réactif limitant.

À LA CALCULATRICE



2.5 Donner le nom des phases 1 et 2 de l'ampoule à décanter et leur composition. Justifier.

Données utiles masse volumique du cyclohexane : $0{,}78\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; solubilités du tableau de données

Le cyclohexane n'est pas miscible à l'eau et sa masse volumique ($0{,}78\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) est inférieure à celle de l'eau ($1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) : la phase organique surnage.

L'alcool benzylique en excès est peu soluble dans l'eau et très soluble dans le cyclohexane : il passe dans la phase organique. Le benzoate de sodium, très soluble dans l'eau et insoluble dans le cyclohexane, reste dans la phase aqueuse.

Phase 1 (supérieure) : phase organique, cyclohexane et alcool benzylique en excès. Phase 2 (inférieure) : phase aqueuse, eau, ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$, Na^+, K^+ et HO^-.

PIÈGE
Affirmer que la phase organique est « toujours au-dessus ». La position se justifie par les masses volumiques : un solvant plus dense que l'eau serait au-dessous.

COMPRENDRE
Cette extraction liquide-liquide sert à purifier : elle retire de la phase aqueuse l'alcool qui n'a pas réagi. On garde donc la phase inférieure.

3.1 Pourquoi est-il intéressant de laisser l'erlenmeyer dans la glace ?

Données utiles solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : $1{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10 °C ; $2{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C ; $68\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 95 °C

D'après le tableau, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau diminue fortement quand la température baisse.

À froid, l'acide benzoïque est très peu soluble : il cristallise presque entièrement, ce qui limite les pertes par dissolution.

COMPRENDRE
La glace absorbe aussi l'énergie libérée par la réaction entre l'acide concentré et le milieu basique, ce qui rend la manipulation plus sûre.

3.2 Déterminer la quantité de matière maximale d'acide benzoïque que l'on peut obtenir.

Données utiles $x_{max} = 7{,}12 \times 10^{-3}$ mol (2.4, valeur non arrondie)

D'après le tableau d'avancement, la réaction (1) forme au maximum $n(C_6H_5CO_2^-) = 3\,x_{max}$.

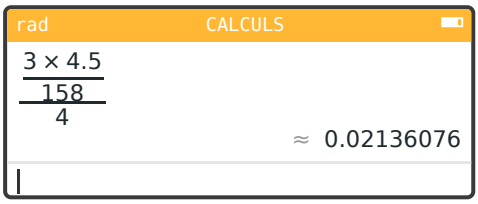
D'après l'équation (2), avec l'acide chlorhydrique en excès, une mole d'ions benzoate donne une mole d'acide benzoïque :

$$n_{max}(C_6H_5CO_2H) = 3\,x_{max} = 3 \times 7{,}12 \times 10^{-3} = 2{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_{max}(C_6H_5CO_2H) = 2{,}1 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Partir de la quantité initiale d'alcool ($2{,}4 \times 10^{-2}$ mol) : l'alcool est en excès, c'est le réactif limitant, l'ion permanganate, qui fixe la quantité de produit.

À LA CALCULATRICE



3.3.1 Citer une méthode permettant d'identifier et de vérifier la pureté de l'acide formé.

On mesure la température de fusion du solide sec, par exemple sur un banc Kofler, et on la compare à la valeur tabulée de l'acide benzoïque.

Mesure de la température de fusion : une valeur égale à celle de l'acide benzoïque identifie le produit et indique qu'il est pur.

COMPRENDRE
Une impureté abaisse la température de fusion. Autre méthode possible : une chromatographie sur couche mince, avec un dépôt d'acide benzoïque de référence ; un produit pur ne donne qu'une tache.

3.3.2 Le solide obtenu étant pur, déterminer le rendement η de la synthèse réalisée.

Données utiles $m = 1{,}2$ g ; $M(C_6H_5CO_2H) = 122$ g · mol^{-1} ; $n_{max} = 2{,}14 \times 10^{-2}$ mol (3.2, valeur non arrondie)

Le rendement est le quotient de la masse obtenue par la masse maximale attendue :

$$\eta = \frac{m}{m_{max}} = \frac{m}{n_{max}\,M}$$

$$\eta = \frac{1{,}2}{2{,}14 \times 10^{-2} \times 122} = 0{,}46$$

$\eta = 0{,}46$, soit un rendement de 46 %.

PIÈGE
Utiliser la masse molaire du benzoate de sodium (144) au lieu de celle de l'acide benzoïque (122). Avec n_{max} arrondie à $2{,}1 \times 10^{-2}$ mol, on trouve 47 % : garder la valeur non arrondie.

COMPRENDRE
Un rendement inférieur à 100 % s'explique par les pertes aux filtrations, à la décantation et au rinçage, et par l'acide benzoïque resté dissous dans l'eau.

À LA CALCULATRICE

