EXERCICE III. SYNTHÈSE D'UN CONSERVATEUR (4 points)

L'acide benzoïque est un conservateur présent dans de nombreuses boissons sans alcool. Son code européen est E 210. Il peut être préparé par synthèse en laboratoire.
Principe de cette synthèse : *l'oxydation,* ***en milieu basique*** *et à chaud de l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ par les ions permanganate MnO_4^- en excès, conduit à la formation d'ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$ et de dioxyde de manganèse MnO_2 (solide brun).* ***Cette transformation est totale.***
Après réduction, par l'éthanol, des ions permanganate MnO_4^- excédentaires et élimination du dioxyde de manganèse MnO_2, on obtient une solution incolore contenant les ions benzoate.
L'addition d'acide chlorhydrique à cette solution permet la cristallisation de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (solide blanc), que l'on recueille après filtration, lavage et séchage.

Certaines aides au calcul comportent des résultats ne correspondant pas au calcul à effectuer.

1. Questions relatives au protocole expérimental

1.1. Donner, sans justifier, le nom des parties manquantes (verrerie, nom de montage…), notées de ❶ à ❸ dans le texte de l'encadré ci-dessous décrivant le protocole expérimental.

1/ Formation de l'acide benzoïque :

Après avoir versé dans un ballon bicol posé sur un valet et sous la hotte un volume V_1 = 2,0 mL d'alcool benzylique puis bouché l'ensemble, on ajoute environ 20 mL de soude de concentration 2 mol.L^{-1} à l'aide d' ❶. On introduit ensuite quelques grains de pierre ponce dans le ballon pour réguler l'ébullition lors du chauffage.

On réalise alors ❷, permettant de chauffer le mélange sans perte de matière ni surpression.

Après avoir versé lentement une solution aqueuse de permanganate de potassium dans le ballon, on porte le mélange à ébullition douce pendant 10 minutes environ. On ajoute quelques millilitres d'éthanol afin d'éliminer le réactif en excès, puis on refroidit le ballon et son mélange.

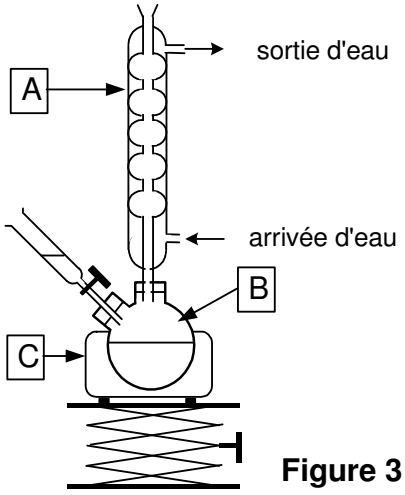


Figure 3

2/ Cristallisation de l'acide benzoïque :

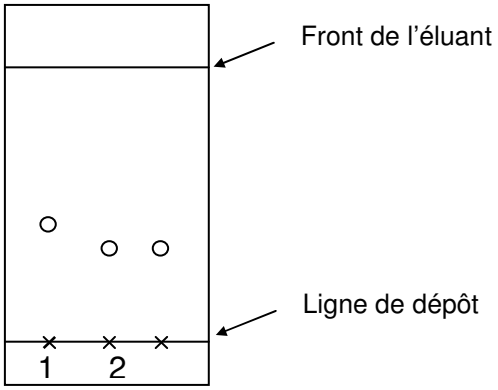
On filtre le mélange obtenu, rapidement, en utilisant ❸ et on recueille un filtrat limpide et incolore. Le filtrat est ensuite versé dans un becher et refroidi dans la glace.

On ajoute prudemment 8,0 mL d'acide chlorhydrique concentré goutte à goutte et on observe la formation du précipité blanc d'acide benzoïque. On filtre et on rince avec un peu d'eau bien froide.

On récupère les cristaux d'acide benzoïque sur une coupelle préalablement pesée dont la masse est m = 140,4 g.
On les sèche dans une étuve, puis on pèse l'ensemble et on trouve une masse m' = 141,8 g.

1.2. Nommer sur la copie les éléments du montage de la **figure 3** ci-dessus repérés par les lettres A, B et C.
1.3. *Afin de caractériser le produit formé, on réalise une chromatographie sur couche mince.*
Dans trois tubes à essais, on verse 1 mL d'éluant E ; dans le tube 1 on ajoute une goutte d'alcool benzylique, dans le tube 2 une pointe de spatule du solide obtenu et dans le tube 3 une pointe de spatule d'acide benzoïque pur.

On réalise une chromatographie sur couche mince à partir du contenu des trois tubes et l'éluant E puis on révèle le chromatogramme sous rayonnement UV.



Interpréter le chromatogramme réalisé lors de la synthèse et conclure quant à la nature du solide obtenu.

2. Rendement de la synthèse

Répondre, dans cette seconde partie, en choisissant la bonne réponse. Justifier clairement ce choix (définition, expression littérale et application numérique, tableau d'avancement …).
Une réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.

Données :

Nom	***Alcool benzylique***	***Permanganate de potassium***	***Acide benzoïque***
Formule	$C_6H_5CH_2OH$	$KMnO_4$	$C_6H_5CO_2H$
Masse molaire en g.mol^{-1}	$M_1 = 108$	$M_2 = 158$	$M_3 = 122$
Masse volumique en g.mL^{-1}	$\rho_1 = 1,0$		$\rho_3 = 1,3$

2.1. *L'oxydation se fait en milieu basique. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit entre l'alcool benzylique et les ions permanganate s'écrit :*

$$3\ C_6H_5CH_2OH\ (\ell) + 4\ MnO_4^-(aq) = 3\ C_6H_5CO_2^-(aq) + 4\ H_2O\ (\ell) + 4\ MnO_2\ (s) + HO^-(aq)$$

Les couples oxydant / réducteur mis en jeu lors de la synthèse de l'acide benzoïque sont les suivants :

$$C_6H_5CO_2^-\ (aq) / C_6H_5CH_2OH\ (\ell) \quad et \quad MnO_4^-\ (aq) / MnO_2\ (s).$$

Choisir les deux demi-équations électroniques associées à la transformation décrite ci-dessus.

a) $C_6H_5CO_2^-\ (aq) + 4\ e^- + 4\ H_2O\ (\ell) = C_6H_5CH_2OH\ (\ell) + 5\ HO^-(aq)$

b) $C_6H_5CO_2^-\ (aq) + 4\ e^- + 5\ H^+\ (aq) = C_6H_5CH_2OH\ (\ell) + H_2O\ (\ell)$

c) $MnO_4^-\ (aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- = Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O\ (\ell)$

d) $MnO_4^-\ (aq) + 3\ e^- + 2\ H_2O\ (\ell) = MnO_2\ (s) + 4\ HO^-(aq)$

e) $MnO_4^-\ (aq) + 3\ e^- + 4\ H^+\ (aq) = MnO_2\ (s) + 2\ H_2O\ (\ell)$

2.2. La quantité n_1 d'alcool benzylique contenue dans la prise d'essai de 2,0 mL vaut :

a) $n_1 = 1{,}9 \times 10^{-2}$ mol ;
b) $n_1 = 5{,}4 \times 10^{-2}$ mol ;
c) $n_1 = 1{,}9 \times 10^{-5}$ mol.

Aide au calcul		
$\frac{2,0}{108} = 1{,}9 \times 10^{-2}$	$\frac{108}{2,0} = 54$	$\frac{2{,}0 \times 10^{-3}}{108} = 1{,}9 \times 10^{-5}$

Pour toute la suite, on précise que la quantité d'ions permanganate apportée vaut $n_2 = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

2.3. *Lors de l'oxydation de l'alcool benzylique, les ions permanganate doivent être introduits en excès.*

Choisir la bonne proposition (on pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système).

a) Les ions permanganate ont été introduits en excès.
b) Les ions permanganate n'ont pas été introduits en excès.

Aide au calcul	
$\frac{1,9}{3} = 0{,}63$	$1{,}9 \times 3 = 5{,}7$

2.4. *Lors de la cristallisation, le passage des ions benzoate à l'acide benzoïque se fait selon l'équation chimique :* $C_6H_5CO_2^-\,(aq) + H_3O^+ = C_6H_5CO_2H\,(s) + H_2O\,(\ell)$

La masse théorique maximale m_{max} d'acide benzoïque qu'il aurait été possible d'obtenir vaut :

a) $m_{max} = 1{,}6 \times 10^{-2}$ g ;
b) $m_{max} = 6{,}6$ g ;
c) $m_{max} = 2{,}3$ g.

Aide au calcul		
$\frac{1,9}{122} = 1{,}6 \times 10^{-2}$	$5{,}4 \times 122 = 6{,}6 \times 10^2$	$1{,}9 \times 122 = 2{,}3 \times 10^2$

2.5. Le rendement r de la synthèse effectuée vaut :

a) $r = 21$ % ;
b) $r = 61$ % ;
c) $r = 88$ %.

Aide au calcul		
$\frac{1,4}{6,6} = 0{,}21$	$\frac{1,4}{2,3} = 0{,}61$	$\frac{1,4}{1,6} = 0{,}88$