Synthèse d'un composé aromatique présent dans l'olivier de Bohème

Bac S 2007 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Choisir la ou les bonnes réponses : estérification, hydrolyse d'un ester, saponification ; réaction rapide ou lente.

Un acide carboxylique (l'acide benzoïque) réagit avec un alcool (l'éthanol) pour former un ester et de l'eau : c'est une estérification. Cette transformation est lente.

Propositions exactes : **a** et **e**.

PIÈGE
L'hydrolyse d'un ester est la réaction inverse (ester + eau) ; la saponification fait réagir un ester avec les ions hydroxyde. Aucune des deux ne correspond aux réactifs utilisés ici.

1.2.1 Justifier, à l'aide d'une construction graphique sur l'annexe 1, l'évolution de la vitesse de la réaction.

Données utiles $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$

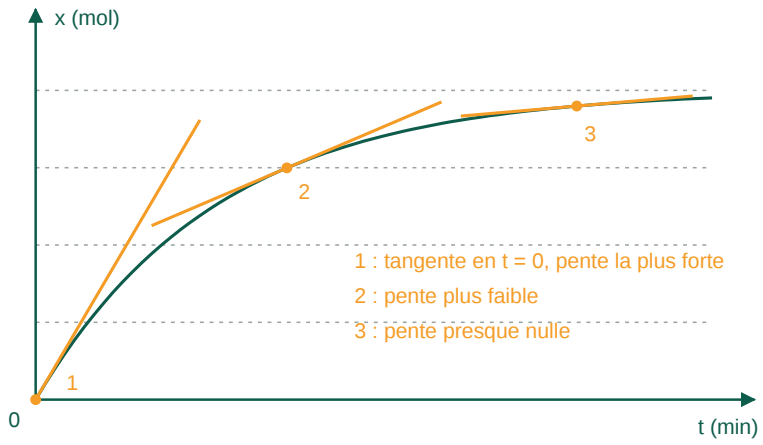
Le volume V étant constant, v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$ à la date considérée.

On trace la tangente à trois dates : elle est de moins en moins inclinée, puis presque horizontale.

La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps, jusqu'à s'annuler quand x atteint sa valeur finale.

COMPRENDRE
Les réactifs sont consommés peu à peu : leur concentration, qui est un facteur cinétique, diminue, donc la réaction ralentit.

COMPRENDRE
Le programme actuel définit plutôt la vitesse volumique d'apparition d'un produit, $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$. La lecture graphique par la pente de la tangente est identique.



1.2.1 · Annexe 1 : tangentes à la courbe à trois dates

1.2.2 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

$t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de l'avancement final : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Ce n'est pas la moitié de la durée de la réaction. Et pour une transformation limitée comme celle-ci, la référence est x_f, pas x_{max}.

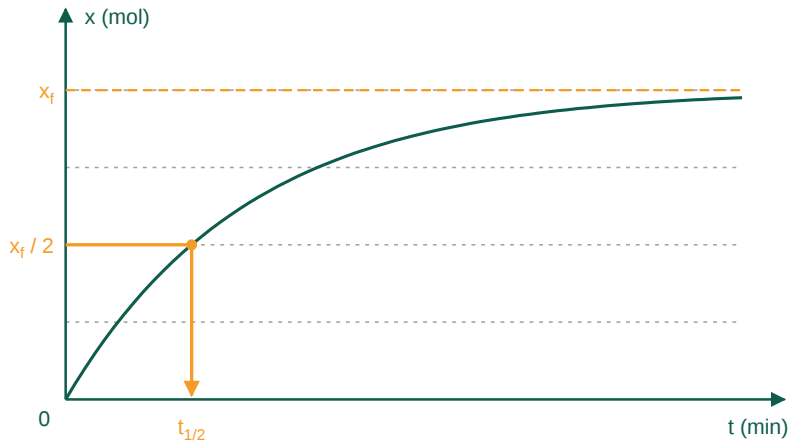
1.2.3 À l'aide d'une autre construction graphique sur l'annexe 1, expliquer comment déterminer ce temps de demi-réaction.

On repère x_f grâce au palier de la courbe (4 divisions), puis on place $\frac{x_f}{2}$ sur l'axe des ordonnées (2 divisions).

On trace l'horizontale d'ordonnée $\frac{x_f}{2}$ jusqu'à la courbe, puis la verticale passant par ce point d'intersection.

$t_{1/2}$ est l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $\frac{x_f}{2}$.

COMPRENDRE
L'axe des temps n'est pas gradué : seule la construction est attendue, sans valeur numérique.



1.2.3 · Annexe 1 : lecture graphique du temps de demi-réaction

2.1.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

L'acide RCOOH cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, base du couple $\mathrm{H_3O^+}$ / $\mathrm{H_2O}$.

$$\mathrm{RCOOH\,(aq) + H_2O\,(l) = RCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

2.1.2 En déduire l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide benzoïque / ion benzoate.

$$K_a = \frac{[\mathrm{RCOO^-}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{RCOOH}]_{\text{éq}}}$$

COMPRENDRE
L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (divisées par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$), si bien que K_a est sans unité.

2.1.3 Sachant que cette constante d'acidité vaut $6{,}3 \times 10^{-5}$ à 25 °C, vérifier que $\mathrm{p}K_a = 4{,}2$.

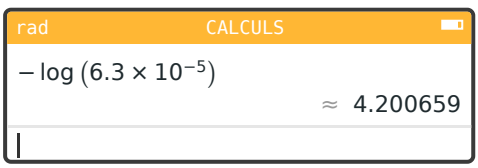
Données utiles $K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$

$$\mathrm{p}K_a = -\log K_a = -\log\left(6{,}3 \times 10^{-5}\right)$$

$\mathrm{p}K_a = 4{,}2$, valeur attendue.

PIÈGE
Utiliser la touche log (logarithme décimal) et non ln.

À LA CALCULATRICE



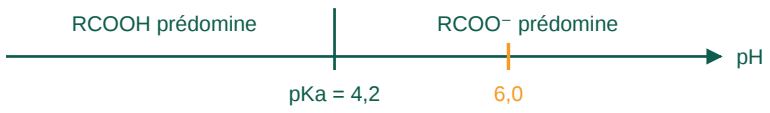
2.1.4 Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate.

Données utiles $\mathrm{p}K_a = 4{,}2$ (2.1.3)

Sur un axe gradué en pH, la frontière est placée à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a = 4{,}2$.

Pour $\mathrm{pH} < 4{,}2$, l'acide RCOOH prédomine ; pour $\mathrm{pH} > 4{,}2$, c'est l'ion benzoate $\mathrm{RCOO^-}$.

MÉTHODE
La forme acide est toujours du côté des pH faibles. À $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$, les deux formes ont la même concentration.



2.1.4 · Diagramme de prédominance (en orange : le pH de la question 2.1.5)

2.1.5 Le pH d'une solution d'acide benzoïque vaut 6,0. Quelle est l'espèce prédominante à cette valeur de pH ?

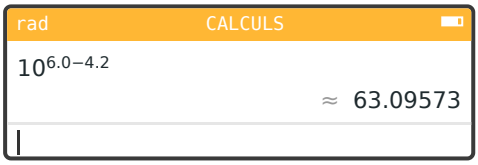
Données utiles $\mathrm{p}K_a = 4{,}2$; diagramme de la question 2.1.4

$\mathrm{pH} = 6{,}0 > \mathrm{p}K_a = 4{,}2$: on se trouve dans le domaine de la forme basique.

L'espèce prédominante est l'ion benzoate $\mathrm{RCOO^-}$.

COMPRENDRE
Avec $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]}$, le rapport des concentrations vaut $10^{1{,}8} \approx 63$: l'ion benzoate est environ 63 fois plus concentré que l'acide.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'acide benzoïque réagit avec les ions hydroxyde apportés par la soude ; les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs.

$$\mathrm{RCOOH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow RCOO^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple.

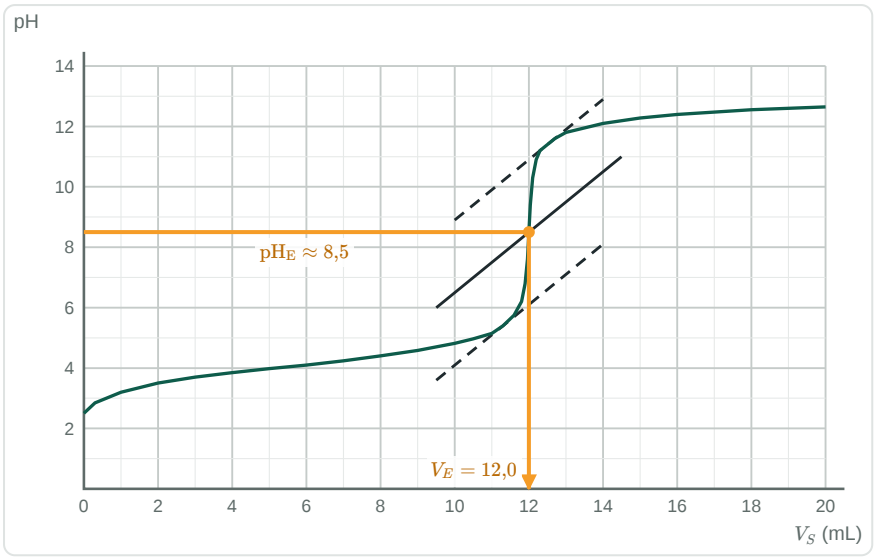
2.2.2 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.

Données utiles courbe $\mathrm{pH} = f(V_S)$ de l'annexe 2

Méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle et équidistante. Elle coupe la courbe au point d'équivalence E.

$V_E = 12{,}0\ \mathrm{mL}$ et $\mathrm{pH_E} \approx 8{,}5$

COMPRENDRE
$\mathrm{pH_E} > 7$: à l'équivalence, la solution contient l'ion benzoate, qui est une base.



2.2.2 · Annexe 2 : méthode des tangentes parallèles

2.2.3 Montrer que la quantité de matière d'acide benzoïque présent dans le mélange réactionnel dosé est $n_1(ac) = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $C_S = 2{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 12{,}0\ \text{mL}$ (2.2.2)

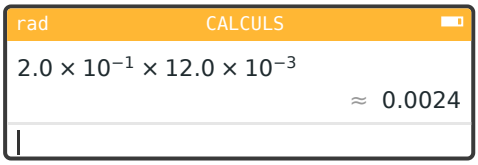
À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) : $n_1(ac) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = C_S \times V_E$

$n_1(ac) = 2{,}0 \times 10^{-1} \times 12{,}0 \times 10^{-3}$

$n_1(ac) = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Convertir V_E en litres : $12{,}0\ \text{mL} = 12{,}0 \times 10^{-3}$ L.

À LA CALCULATRICE



2.2.4 Pour refaire ce titrage plus rapidement avec un indicateur coloré, faut-il choisir l'hélianthine ou la phénolphtaléine, et pourquoi ?

Données utiles zones de virage : hélianthine 3,2 – 4,4 ; phénolphtaléine 8,2 – 10,0 ; $pH_E \approx 8{,}5$ (2.2.2)

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Or $pH_E \approx 8{,}5$ est compris entre 8,2 et 10,0, mais pas entre 3,2 et 4,4.

Il faut choisir la phénolphtaléine.

COMPRENDRE
L'hélianthine changerait de teinte progressivement, entre 1 et 8 mL versés environ, bien avant l'équivalence : le volume relevé serait faux.

3.1 Calculer la quantité de matière $n_0(ac)$ d'acide benzoïque introduit.

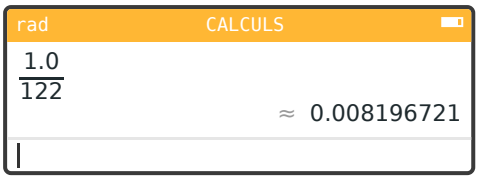
Données utiles $m = 1{,}0$ g ; $M(ac) = 122\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n_0(ac) = \frac{m}{M(ac)} = \frac{1{,}0}{122}$$

$n_0(ac) = 8{,}2 \times 10^{-3}$ mol

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($m = 1{,}0$ g).

À LA CALCULATRICE



3.2 Calculer la quantité de matière $n_0(et)$ d'éthanol introduit.

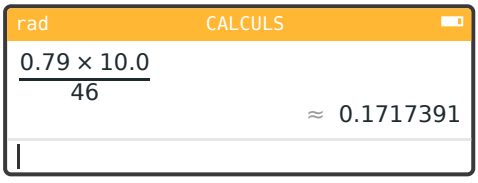
Données utiles $V = 10{,}0\ \text{cm}^3$; $\mu = 0{,}79\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M(et) = 46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse d'éthanol est $m(et) = \mu \times V$, donc $n_0(et) = \dfrac{\mu \times V}{M(et)} = \dfrac{0{,}79 \times 10{,}0}{46}$

$$n_0(et) = 0{,}17\ \text{mol}$$

PIÈGE
L'éthanol est un liquide : passer par la masse volumique. Ici μ est en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et V en cm^3, aucune conversion n'est nécessaire.

À LA CALCULATRICE



3.3 Compléter littéralement le tableau d'avancement molaire de l'annexe 3.

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x_f, chaque produit gagne x_f.

$$n_1(ac) = n_0(ac) - x_f\ ;\ n_1(et) = n_0(et) - x_f\ ;\ n_1(be) = x_f\ ;\ n_1(eau) = x_f$$

Équation de la réaction		C_6H_5COOH (s) + CH_3CH_2OH (l) = $C_6H_5COOCH_2CH_3$ (l) + H_2O (l)			
État du système	Avancement x (mol)	Quantité de matière (en mol)			
État initial	x = 0	n_0(ac)	n_0(et)	0	0
État final	x = x_f	n_1(ac) = n_0(ac) − x_f	n_1(et) = n_0(et) − x_f	n_1(be) = x_f	n_1(eau) = x_f

3.3 · Annexe 3 complétée

3.4 À l'aide du tableau d'avancement et des réponses précédentes, déterminer la quantité de matière $n_1(be)$ de benzoate d'éthyle formée lorsque la réaction est terminée.

Données utiles $n_1(ac) = 2{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ (2.2.3) ; $n_0(ac) = 8{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ (3.1)

D'après le tableau : $n_1(ac) = n_0(ac) - x_f$, donc $x_f = n_0(ac) - n_1(ac)$, et $n_1(be) = x_f$.

$$n_1(be) = 8{,}2 \times 10^{-3} - 2{,}4 \times 10^{-3}$$

$$n_1(be) = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

COMPRENDRE
L'énoncé renvoie à la question 2.2.2, mais la valeur utile, $n_1(ac)$, a été établie à la question 2.2.3.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$8.2 \times 10^{-3} - 2.4 \times 10^{-3}$

$\approx$ 0.0058

3.5 Exprimer puis calculer le rendement de la réaction à la date t_∞.

Données utiles $n_1(be) = 5{,}8 \times 10^{-3}$ mol (3.4) ; $n_0(ac) = 8{,}2 \times 10^{-3}$ mol (3.1) ; $n_0(et) = 0{,}17$ mol (3.2)

Les nombres stœchiométriques sont égaux et $n_0(ac) < n_0(et)$: l'acide benzoïque est le réactif limitant, d'où $x_{max} = n_0(ac)$.

$$r = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n_1(be)}{n_0(ac)} = \frac{5{,}8 \times 10^{-3}}{8{,}2 \times 10^{-3}}$$

$r = 0{,}71$, soit 71 %.

PIÈGE
Diviser par $n_0(et)$. Le rendement se calcule toujours par rapport au réactif limitant.

COMPRENDRE
$r < 100$ % alors que le système n'évolue plus : la transformation est limitée, elle aboutit à un état d'équilibre.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{5.8 \times 10^{-3}}{8.2 \times 10^{-3}}$

$\approx$ 0.7073171

3.6 Citer deux méthodes qui permettraient d'augmenter la vitesse de cette réaction.

Élever la température du mélange (chauffage à reflux) ; ajouter un catalyseur (ions H^+, apportés par quelques gouttes d'acide sulfurique).

PIÈGE
Ne pas confondre vitesse et rendement. Un catalyseur accélère la réaction sans modifier l'état final ; retirer un produit améliore le rendement, ce qui n'est pas la question posée.