Conservateur et parfum

Bac S 2006 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1 Partie I, A. Quelle masse m_0 d'acide benzoïque faut-il peser pour préparer la solution S_0 ? La solution est-elle saturée ?

Données utiles $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_0 = 100\ \text{mL}$; $M = 122\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; solubilité : $2{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C

Quantité d'acide à dissoudre : $n_0 = C_0\,V_0$, et $m_0 = n_0\,M$, donc $m_0 = C_0\,V_0\,M$.

$$m_0 = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}100 \times 122 = 0{,}12\ \text{g}$$

Concentration en masse de S_0 : $C_m = \dfrac{m_0}{V_0} = \dfrac{0{,}12}{0{,}100} = 1{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette valeur est inférieure à la solubilité ($2{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) : tout le solide se dissout.

$m_0 = 0{,}12\ \text{g}$; la solution S_0 n'est pas saturée ($1{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} < 2{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

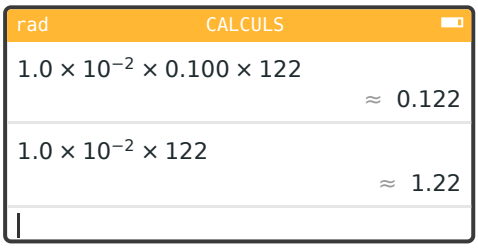
PIÈGE

Laisser V_0 en millilitres, ou comparer la masse 0,12 g à la solubilité : celle-ci est donnée pour un litre, il faut comparer deux concentrations en masse.

COMPRENDRE

C_0 n'a que deux chiffres significatifs : le résultat en garde deux, soit 0,12 g et non 0,122 g. On peut aussi écrire directement $C_m = C_0\,M$.

À LA CALCULATRICE



2 Partie I, A. Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

L'acide benzoïque cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{–COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{–COO}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$$

COMPRENDRE

La double flèche indique une transformation limitée : la mesure du pH le confirmera à la question 5.

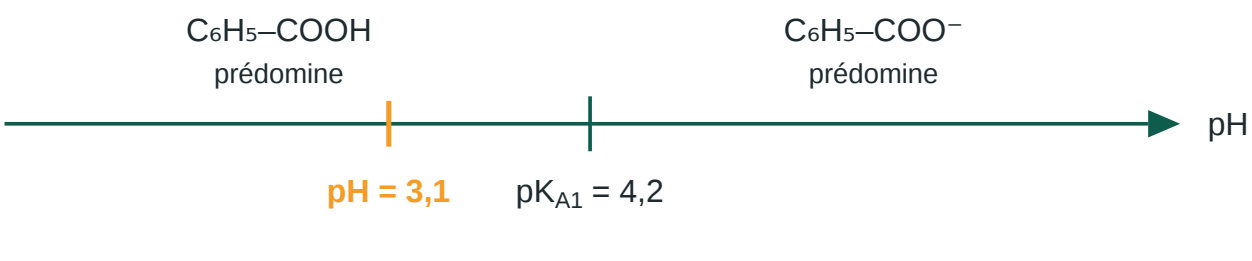
3 Partie I, A. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_0.

Données utiles $\text{p}K_{A1} = 4{,}2$; pH de S_0 : 3,1

Pour $\text{pH} < \text{p}K_{A1}$, l'acide $\text{C}_6\text{H}_5\text{–COOH}$ prédomine ; pour $\text{pH} > \text{p}K_{A1}$, c'est la base $\text{C}_6\text{H}_5\text{–COO}^-$ (voir le diagramme).

Dans S_0 : $\text{pH} = 3{,}1 < 4{,}2$.

L'espèce prédominante dans S_0 est l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{–COOH}$.



3 · Diagramme de prédominance (en orange : la solution S_0)

4 Partie I, A. Compléter le tableau d'avancement de l'annexe en fonction de C_0, V_0 et $x_{éq}$.

La quantité initiale d'acide benzoïque est $n_0 = C_0\,V_0$; l'eau, solvant, est en excès. D'après les nombres stœchiométriques, il se forme autant d'ions benzoate que d'ions oxonium.

À l'équilibre : $n(\mathrm{C_6H_5{-}COOH}) = C_0\,V_0 - x_{éq}$ et $n(\mathrm{C_6H_5{-}COO^-}) = n(\mathrm{H_3O^+}) = x_{éq}$.

Équation de la réaction		$C_6H_5{-}COOH(aq)$ +	$H_2O(l)$ =	$C_6H_5{-}COO^-(aq)$ +	$H_3O^+(aq)$
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière en mol			
État initial	0	C_0V_0	excès	0	0
État final (à l'équilibre)	$x_{éq}$	$C_0V_0 - x_{éq}$	excès	$x_{éq}$	$x_{éq}$

4 · Annexe complétée (en orange : ce que l'élève écrit)

5 Partie I, A. Déterminer l'avancement maximal x_{max}. Montrer que $\tau = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{C_0}$, puis le calculer. Ce résultat est-il en accord avec la question 3 ?

Données utiles $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_0 = 0{,}100\ \mathrm{L}$; $\mathrm{pH} = 3{,}1$

Si la transformation était totale, l'acide benzoïque (réactif limitant, l'eau étant en excès) serait entièrement consommé : $C_0\,V_0 - x_{max} = 0$.

$$x_{max} = C_0\,V_0 = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}100 = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

D'après le tableau, $x_{éq} = n(\mathrm{H_3O^+})_{éq} = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}\,V_0$, donc

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}\,V_0}{C_0\,V_0} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{C_0}$$

Avec $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = 10^{-\mathrm{pH}} = 10^{-3{,}1} = 7{,}9 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$\tau = \frac{10^{-3{,}1}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 7{,}9 \times 10^{-2}$$

Moins de 8 % des molécules d'acide ont réagi : la forme acide reste très majoritaire, en accord avec la question 3.

$x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$; $\tau = 7{,}9 \times 10^{-2}$, soit 7,9 % : transformation très limitée, l'acide benzoïque prédomine bien.

PIÈGE
Oublier le signe « moins » dans $10^{-\mathrm{pH}}$, ou conclure sans chiffre : l'accord avec la question 3 se justifie par la valeur de τ, très inférieure à 1.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-2} \times 0.100$ ≈ 0.001

$10^{-3.1}$ ≈ 7.943282×10^{-4}

$\dfrac{10^{-3.1}}{1.0 \times 10^{-2}}$ ≈ 0.07943282

6 Partie I, A. Donner l'expression du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$ en fonction de $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$ et C_0. Calculer $Q_{r,éq}$.

Données utiles $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = 10^{-3{,}1}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (Q5)

Pour la réaction de la question 2 (l'eau, solvant, n'apparaît pas) :

$$Q_{r,éq} = \frac{[\mathrm{C_6H_5{-}COO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{C_6H_5{-}COOH}]_{éq}}$$

D'après le tableau d'avancement, en divisant les quantités par V_0 :

- $[\mathrm{C_6H_5{-}COO^-}]_{éq} = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$;
- $[\mathrm{C_6H_5{-}COOH}]_{éq} = C_0 - [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$.

$$Q_{r,éq} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}^2}{C_0 - [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}} = \frac{\left(10^{-3{,}1}\right)^2}{1{,}0 \times 10^{-2} - 10^{-3{,}1}}$$

$$Q_{r,éq} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}^2}{C_0 - [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}} = 6{,}9 \times 10^{-5}$$

PIÈGE
Écrire $[\mathrm{C_6H_5{-}COOH}]_{éq} = C_0$: la part d'acide qui a réagi (8 %) n'est pas négligée ici. Garder $10^{-3{,}1}$ dans la calculatrice plutôt qu'une valeur arrondie.

COMPRENDRE
Les concentrations sont en fait divisées par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: $Q_{r,éq}$ n'a pas d'unité.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{(10^{-3.1})^2}{1.0\times10^{-2}-10^{-3.1}} \approx 6.854007\times10^{-5}$$

7 Partie I, A. Retrouver la valeur donnée du pK_{A1} du couple acide benzoïque / ion benzoate.

Données utiles $Q_{r,éq}=6{,}9\times10^{-5}$ (Q6)

La réaction étudiée est celle de l'acide du couple avec l'eau : sa constante d'équilibre est la constante d'acidité, $Q_{r,éq}=K_{A1}$.

$$pK_{A1}=-\log K_{A1}=-\log\left(6{,}9\times10^{-5}\right)=4{,}2$$

$pK_{A1}=4{,}2$: on retrouve la valeur donnée dans l'énoncé.

MÉTHODE
Mesurer le pH d'une solution d'acide faible de concentration connue suffit à déterminer le K_A du couple : pH, puis $[H_3O^+]_{éq}$, puis $Q_{r,éq}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$-\log(6.854006536\times10^{-5}) \approx 4.164055$$

1 Partie I, B. Après ajout de soude, le pH vaut 6,2. Indiquer sans calcul l'espèce du couple acide benzoïque / ion benzoate qui prédomine.

Le pH de la solution est maintenant supérieur au pK_{A1} : $6{,}2>4{,}2$. D'après le diagramme de la partie A, on se trouve dans le domaine de la base.

L'ion benzoate $C_6H_5-COO^-$ prédomine.

2 Partie I, B. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde. Exprimer sa constante d'équilibre K, puis la calculer.

Données utiles $pK_{A1}=4{,}2$; $pK_{A2}=14{,}0$

$$C_6H_5-COOH\,(aq)+HO^-\,(aq)\rightleftharpoons C_6H_5-COO^-\,(aq)+H_2O\,(l)$$

$$K=\frac{[C_6H_5-COO^-]_{éq}}{[C_6H_5-COOH]_{éq}\,[HO^-]_{éq}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$ pour faire apparaître K_{A1} et $K_{A2}=[H_3O^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq}$:

$$K=\frac{[C_6H_5-COO^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[C_6H_5-COOH]_{éq}}\times\frac{1}{[H_3O^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq}}=\frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

$$K=\frac{10^{-4,2}}{10^{-14,0}}=10^{14,0-4,2}=10^{9,8}$$

$$K=\frac{K_{A1}}{K_{A2}}=10^{9,8}=6{,}3\times10^9$$

PIÈGE
Inverser le rapport : K_{A2}/K_{A1} donnerait $1{,}6\times10^{-10}$, valeur absurde pour une réaction entre un acide et la base forte HO^-.

COMPRENDRE
K_{A2} est le produit ionique de l'eau K_e. Comme K est très supérieure à 10^4, la transformation est quasi totale : presque tout l'acide touché par la soude devient ion benzoate.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$10^{14.0-4.2} \approx 6.309573\times10^9$$

1 Partie II, A. Déterminer les quantités de matière n_1 d'acide benzoïque et n_2 de méthanol introduites.

Données utiles $m_1 = 12{,}2$ g ; $M_1 = 122$ g · mol^{-1} ; $V_2 = 30$ mL ; $\rho_2 = 0{,}80$ g · mL^{-1} ; $M_2 = 32$ g · mol^{-1}

Acide benzoïque (solide) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{12{,}2}{122} = 0{,}100$ mol.

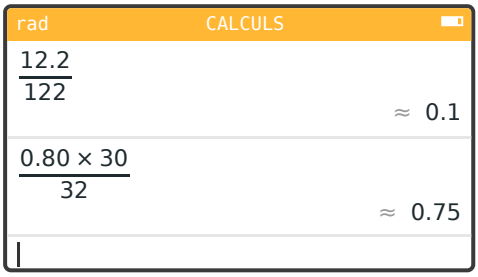
Méthanol (liquide) : sa masse est $m_2 = \rho_2 V_2$, donc

$$n_2 = \frac{\rho_2 V_2}{M_2} = \frac{0{,}80 \times 30}{32} = 0{,}75 \text{ mol}$$

$n_1 = 0{,}100$ mol ; $n_2 = 0{,}75$ mol

PIÈGE
Utiliser la masse volumique de l'acide benzoïque (1,3) à la place de celle du méthanol. Ici ρ_2 est en g · mL^{-1} et V_2 en mL : aucune conversion n'est nécessaire.

À LA CALCULATRICE



2 Partie II, A. Au vu du mode opératoire, identifier les facteurs cinétiques sur lesquels on joue pour réaliser le plus rapidement cette synthèse.

- La **température** : le mélange est chauffé, ce qui augmente la vitesse de la réaction.
- La présence d'un **catalyseur** : les ions H^+ apportés par les quelques gouttes d'acide sulfurique concentré accélèrent la réaction sans figurer dans son équation.

Deux facteurs cinétiques : la température (chauffage) et l'emploi d'un catalyseur (acide sulfurique).

PIÈGE
Citer la pierre ponce : elle régularise l'ébullition et n'accélère rien. De même, un catalyseur ne modifie pas l'état final : il ne change pas le rendement.

3 Partie II, A. On a effectué un chauffage à reflux du mélange réactionnel. Quelle en est l'utilité ?

Chauffer accélère la transformation. Le réfrigérant vertical condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux permet de travailler à température élevée, donc plus vite, sans perte de réactifs ni de produits.

1 Partie II, B. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du benzoate de méthyle.

Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau :

$$C_6H_5{-}COOH + CH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5{-}COO{-}CH_3 + H_2O$$

COMPRENDRE
L'estérification est lente et limitée, d'où le catalyseur, le chauffage et la double flèche. On vérifie la masse molaire de l'ester $C_8H_8O_2$: $8 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 16 = 136$ g · mol^{-1}.

2 Partie II, B. Déterminer le réactif limitant. En déduire la quantité de matière théorique d'ester que l'on pourrait obtenir si la transformation était totale.

Données utiles $n_1 = 0{,}100$ mol et $n_2 = 0{,}75$ mol (Q1 de la partie II, A)

Les réactifs réagissent mole à mole (nombres stœchiométriques égaux à 1). Comme $n_1 < n_2$, l'acide benzoïque serait épuisé le premier : c'est le réactif limitant, et $x_{max} = n_1$.

Une mole d'acide consommée donne une mole d'ester : $n_{\text{théo}} = x_{max} = n_1$.

Réactif limitant : l'acide benzoïque ; $n_{\text{théo}} = 0{,}100$ mol d'ester.

COMPRENDRE
Le méthanol est en large excès (7,5 fois plus) : cet excès déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester et améliore le rendement.

3 Partie II, B. Définir et calculer le rendement expérimental de cette synthèse.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 9{,}52$ g ; $M_{\text{ester}} = 136$ g · mol^{-1} ; $n_{\text{théo}} = 0{,}100$ mol (Q2)

Le rendement est le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théo}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{n_{\text{théo}}\, M_{\text{ester}}}$$

$$\eta = \frac{9{,}52}{0{,}100 \times 136} = 0{,}700$$

$\eta = 0{,}700$, soit 70,0 %

PIÈGE
Diviser la masse d'ester par la masse d'acide introduite (9,52 / 12,2) : les masses molaires diffèrent, le rendement se calcule en quantités de matière ou avec la masse théorique d'ester, 13,6 g.

À LA CALCULATRICE

