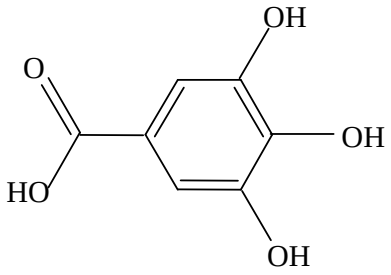
Liban 2005 **EXERCICE I : DE LA POUDRE DE TARA AU GALLATE DE PROPYLE (7 points)**

Le *gallate de propyle, de masse molaire* 212 *g.mol*$^{-1}$ *est un composé organique de formule semi-développée* : $C_6H_2(OH)_3$ - COO - C_3H_7.
Il est utilisé comme additif alimentaire pour ses propriétés anti-oxydantes, il est identifié par le code E310.

Le gallate de propyle peut être obtenu à partir de l'acide gallique dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

L'acide gallique :
Nomenclature : Acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque
Formule semi-développée : $C_6H_2(OH)_3$-COOH
Formule topologique :



Masse molaire : M = 170 g.mol^{-1}

Solide à la température ambiante; température de fusIon 253 °C

Solubilité: très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude

Couple acide gallique / ion gallate : pKa = 3,1

L'acide gallique est extrait du tanin contenu dans les gousses des fruits du tara, arbuste du Pérou.

A – « Extraction » de l'acide gallique

Le tanin est extrait de la poudre de tara par dissolution dans l'eau chaude et filtration.
On additIonne de l'hydroxyde de sodium solide $NaOH_{(s)}$ au filtrat pour obtenir un pH de l'ordre de 11. On chauffe à reflux pendant une trentaine de minutes en présence de pierre ponce. La saponificatIon du tanin produit l'ion gallate.
Après refroidissement dans la glace, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, le pH de la solution atteint la valeur 1,5 et l'acide gallique précipite .

1. a) Compléter la légende du schéma du montage de chauffage à reflux porté **en annexe à joindre à la copie.**
   b) Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux.
   c) Comment peut-on rapidement s'assurer que le pH atteint la valeur souhaitée ?

2. Écrire la formule semi-développée de l'ion gallate.

3. Dans cette question on notera AH l'acide gallique et A^- l'ion gallate.

   a) Écrire l'équation modélisant la réaction de l'acide gallique avec l'eau.

   b) Donner l'expression de la constante d'acidité Ka du couple AH/A^-

   c) Calculer le rapport des concentrations à l'équilibre $[AH]_{eq}$ / $[A^-]_{eq}$ dans la solution de pH égal à 1,5. (On acceptera le résultat numérique sous forme de puissance de dix non entière).

   Indiquer l'espèce prédominante.

   d) Représenter sur un axe de pH les domaines de prédominance de AH et A^- .
   Justifier.

   e) Pourquoi refroidit-on le mélange réactionnel ?

   f) Indiquer un procédé permettant de vérifier la pureté de l'acide gallique.

B – De l'acide gallique au gallate de propyle

On réalise un mélange équimolaire d'acide gallique et d'un alcool B. Après addition d'acide sulfurique concentré, le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. On obtient ainsi le gallate de propyle.

1. Nommer le groupe caractéristique obtenu, et l'entourer dans la formule topologique du gallate de propyle reproduite en **annexe**.

2. Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcool utilisé pour cette synthèse.

3.

   a) Écrire l'équation de la réaction de synthèse du gallate de propyle.

   b) Nommer cette réaction. Indiquer deux caractéristiques principales de cette réaction.

   c) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

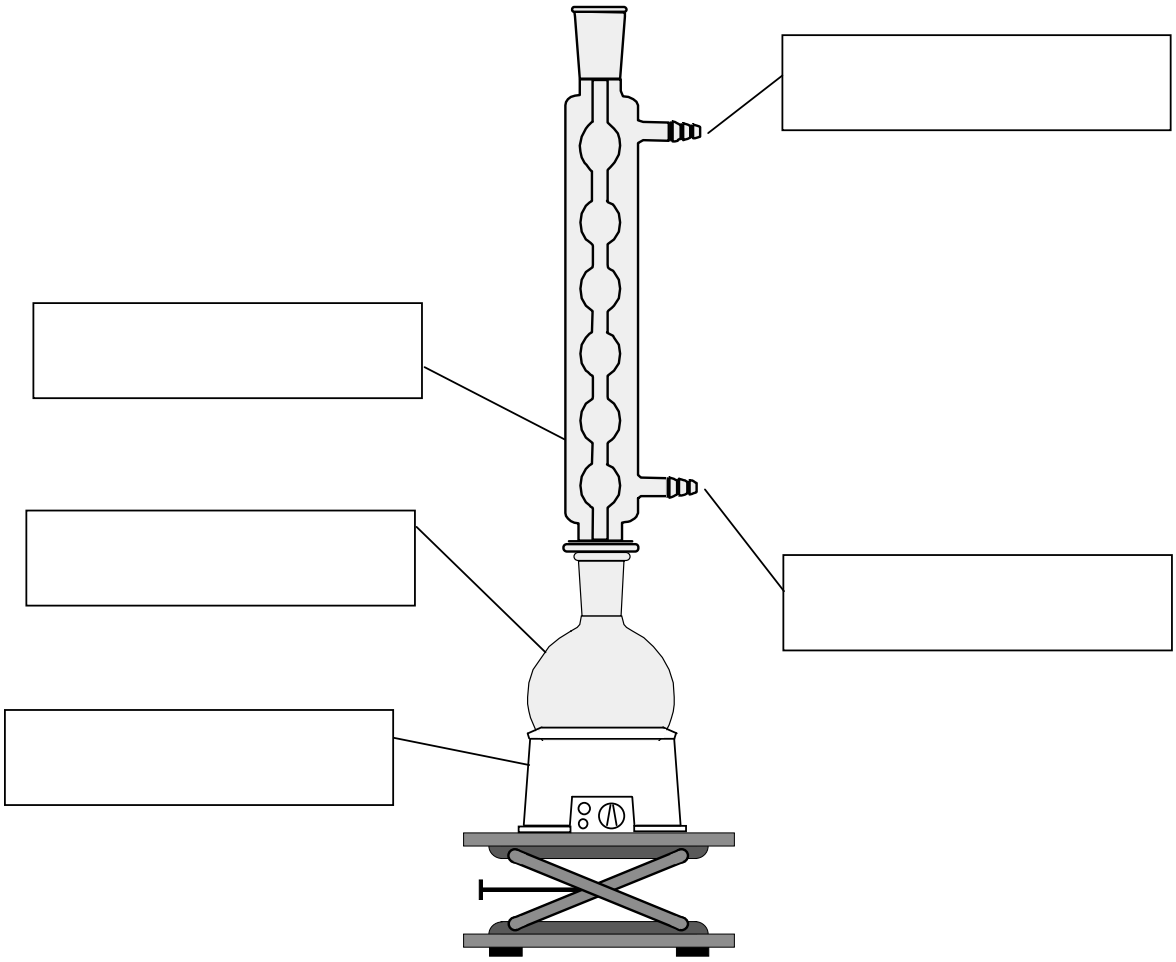
   d) Quel est le rôle de la pierre ponce ?

4. Le rendement de la synthèse est de 70%.
   Quelle masse de gallate de propyle peut-on espérer obtenir à partir d'une masse m = 17,0 g d'acide gallique ?

5. Pour préparer le gallate de propyle a-t-on intérêt à utiliser de l'alcool en excès ? Justifier.

EXERCICE I : **ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE**

Le montage de chauffage à reflux



Formule topologique du gallate de propyle:

