De la poudre de tara au gallate de propyle

Bac S 2005 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1 Partie A. a) Compléter la légende du montage de chauffage à reflux (annexe). b) Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux. c) Comment s'assurer rapidement que le pH atteint la valeur souhaitée ?

a) Voir l'annexe complétée : réfrigérant à boules, ballon, chauffe-ballon ; l'eau entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut.

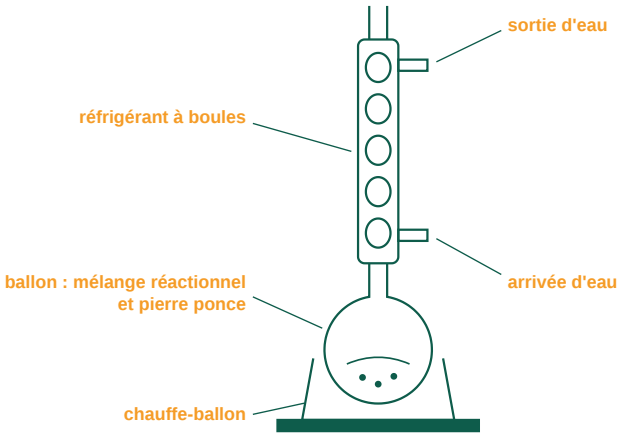
b) Chauffer élève la température, qui est un facteur cinétique : la saponification est plus rapide. Les vapeurs formées se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : aucune espèce n'est perdue.

c) On dépose une goutte de solution, prélevée avec une baguette de verre, sur un morceau de papier pH et on compare la teinte obtenue à l'échelle de couleurs.

Le reflux accélère la transformation sans perte de matière ; le pH se contrôle au papier pH.

PIÈGE
Inverser l'arrivée et la sortie d'eau. L'eau entre toujours par le bas : le réfrigérant se remplit entièrement et reste froid sur toute sa hauteur.

COMPRENDRE
Deux idées sont attendues en b) : l'effet de la température sur la durée de la transformation, et le rôle du réfrigérant qui conserve les réactifs et les produits. Une seule des deux ne donne que la moitié des points.



1 · Annexe complétée : montage de chauffage à reflux

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

L'ion gallate est la base conjuguée de l'acide gallique : le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ a cédé un ion H^+ et devient le groupe carboxylate $-\mathrm{COO}^-$.

Ion gallate : $\mathrm{C_6H_2(OH)_3-COO^-}$

PIÈGE
Oublier la charge négative, ou retirer l'hydrogène d'un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ du cycle : le $\mathrm{p}K_a$ de 3,1 est celui du groupe carboxyle.

3 Partie A. a) Équation de la réaction de AH avec l'eau. b) Expression de K_a. c) Calculer $[AH]_{éq}/[A^-]_{éq}$ à pH = 1,5 et indiquer l'espèce prédominante. d) Domaines de prédominance sur un axe de pH, à justifier. e) Pourquoi refroidit-on ? f) Procédé pour vérifier la pureté.

Données utiles $pK_a = 3{,}1$; pH = 1,5 ; température de fusion de l'acide gallique : 253 °C ; très peu soluble dans l'eau froide

a) $AH\,(aq) + H_2O\,(l) = A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$

b) $K_a = \dfrac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

c) On isole le rapport demandé, avec $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$ et $K_a = 10^{-pK_a}$:

$$\frac{[AH]_{éq}}{[A^-]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{K_a} = 10^{pK_a - pH} = 10^{3{,}1-1{,}5} = 10^{1{,}6} \approx 40$$

Le rapport est supérieur à 1 : $[AH]_{éq} > [A^-]_{éq}$, l'acide gallique AH prédomine.

d) Voir l'axe. D'après c), $[AH]_{éq} > [A^-]_{éq}$ équivaut à $10^{pK_a - pH} > 1$, soit $pH < pK_a$: AH prédomine en dessous de 3,1. À l'inverse, A^- prédomine pour $pH > 3{,}1$. Les deux concentrations sont égales à $pH = pK_a$.

e) L'acide gallique est soluble dans l'eau chaude mais très peu dans l'eau froide. À froid, l'acide formé lors de l'ajout d'acide chlorhydrique précipite presque entièrement : on le récupère par filtration.

f) On mesure sa température de fusion sur un banc Kofler : le solide est pur si elle vaut 253 °C.

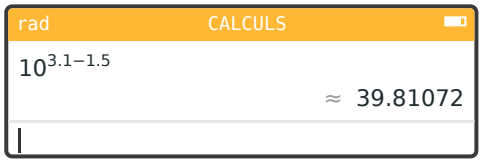
$\dfrac{[AH]_{éq}}{[A^-]_{éq}} = 10^{1{,}6} \approx 40$: AH prédomine à pH = 1,5.

PIÈGE
Calculer le rapport inverse $[A^-]_{éq}/[AH]_{éq} = 10^{pH-pK_a}$. Contrôle rapide : à pH inférieur au pK_a, la forme acide domine, donc le rapport demandé doit dépasser 1.

COMPRENDRE
L'épreuve se passait sans calculatrice : $10^{1{,}6}$ suffisait. À pH 11, c'est l'ion gallate, soluble, qui est présent ; l'acide chlorhydrique le transforme en AH, qui ne reste pas dissous à froid.

MÉTHODE
Autre contrôle de pureté possible : une chromatographie sur couche mince, avec un dépôt du solide obtenu et un dépôt d'acide gallique de référence. Une seule tache, à la même hauteur que la référence, indique un produit pur.

À LA CALCULATRICE





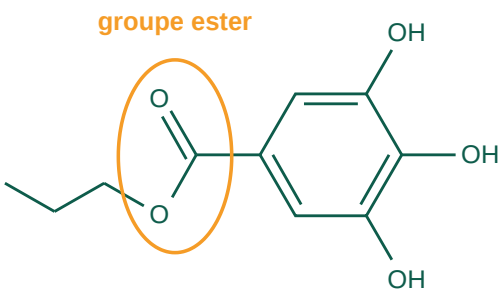
3 · Domaines de prédominance du couple AH / A^-

1 Partie B. Nommer le groupe caractéristique obtenu et l'entourer dans la formule topologique du gallate de propyle (annexe).

Le gallate de propyle contient l'enchaînement $-CO-O-C$: un carbone doublement lié à un oxygène et lié à un second oxygène, lui-même lié à une chaîne carbonée.

Le groupe caractéristique obtenu est le groupe **ester** (entouré sur l'annexe).

PIÈGE
N'entourer que $C{=}O$: ce serait un groupe carbonyle. Le groupe ester comprend le carbone et ses deux atomes d'oxygène.



1 · Annexe complétée : groupe ester du gallate de propyle

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

Dans l'ester $C_6H_2(OH)_3-COO-C_3H_7$, la chaîne $-C_3H_7$ provient de l'alcool. Sur la formule topologique, cette chaîne est linéaire et liée à l'oxygène par un carbone d'extrémité : le groupe hydroxyle de l'alcool est porté par le carbone 1.

Alcool B : propan-1-ol, $CH_3-CH_2-CH_2-OH$

PIÈGE
Répondre « propanol » sans indice de position. La formule brute C_3H_8O correspond aussi au propan-2-ol, qui donnerait une chaîne ramifiée sur la formule topologique.

3 Partie B. a) Écrire l'équation de la réaction de synthèse du gallate de propyle. b) Nommer cette réaction et indiquer deux caractéristiques principales. c) Rôle de l'acide sulfurique ? d) Rôle de la pierre ponce ?

a) L'acide gallique réagit avec le propan-1-ol :

$$C_6H_2(OH)_3-COOH + CH_3-CH_2-CH_2-OH$$
$$= C_6H_2(OH)_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$$

b) C'est une estérification. Elle est lente et limitée : l'état final est un équilibre où il reste de l'acide et de l'alcool.

c) L'acide sulfurique est un catalyseur : il augmente la vitesse de la réaction sans modifier l'état final, et il n'apparaît pas dans l'équation.

d) La pierre ponce régularise l'ébullition : les bulles de vapeur se forment à sa surface, ce qui évite les projections.

Estérification, lente et limitée, catalysée par l'acide sulfurique.

PIÈGE
Écrire une flèche simple dans l'équation, ou oublier la molécule d'eau : l'estérification produit un ester et de l'eau, et la transformation n'est pas totale.

COMPRENDRE
Le chauffage et le catalyseur jouent sur la durée, pas sur le rendement. Seule une modification des quantités (excès d'un réactif, élimination d'un produit) change la composition de l'état final.

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

Données utiles $M(\text{acide}) = 170\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{ester}) = 212\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; rendement $\eta = 0{,}70$; mélange équimolaire

Quantité d'acide gallique : $n_{\text{acide}} = \dfrac{m}{M(\text{acide})} = \dfrac{17{,}0}{170} = 0{,}100\ \text{mol}$

Le mélange est équimolaire et une mole d'acide donne une mole d'ester : si la transformation était totale, $n_{\max} = n_{\text{acide}} = 0{,}100\ \text{mol}$.

Avec le rendement $\eta = \dfrac{n_{\text{ester}}}{n_{\max}}$:

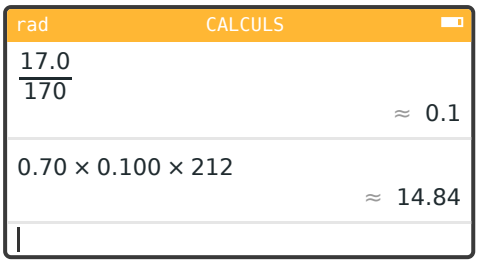
$$m_{\text{ester}} = \eta \times n_{\max} \times M(\text{ester}) = 0{,}70 \times 0{,}100 \times 212 = 15\ \text{g}$$

$m_{\text{ester}} \approx 15\ \text{g}$

PIÈGE
Appliquer les 70 % à la masse d'acide ($0{,}70 \times 17{,}0 = 11{,}9$ g) : le rendement porte sur des quantités de matière d'ester, et les masses molaires de l'acide et de l'ester sont différentes.

COMPRENDRE
Le rendement « 70 % » n'a que deux chiffres significatifs : le résultat 14,84 s'arrondit à 15 g. Sans calculatrice : $0{,}70 \times 0{,}100 = 0{,}070$, puis $0{,}070 \times 212 \approx 14{,}8$.

À LA CALCULATRICE



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

L'estérification est limitée. Un excès d'alcool augmente la concentration d'un réactif : le quotient de réaction diminue et l'équilibre est déplacé dans le sens direct, celui de la formation de l'ester. Une plus grande part de l'acide gallique, réactif limitant, est alors transformée.

Oui : avec l'alcool en excès, le rendement de la synthèse dépasse 70 %.

COMPRENDRE

On met en excès le réactif le moins coûteux et le plus facile à séparer : ici le propan-1-ol, un liquide courant, plutôt que l'acide gallique extrait de la poudre de tara.