Synthèse et recyclage du PET en vanilline

Bac 2023 Centres étrangers 2 Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q.1 Indiquer les précautions à prendre pour la manipulation des réactifs.

Données utiles acide téréphtalique : nocif pour la peau et les yeux ; éthylène glycol : nocif, irritant pour les yeux et les voies respiratoires, inflammable, explosif

Les deux réactifs sont nocifs pour la peau et les yeux : on porte une blouse, des gants et des lunettes de protection.

L'éthylène glycol irrite les voies respiratoires : on manipule sous la hotte.

Il est aussi inflammable et explosif : on travaille loin de toute flamme ou étincelle, avec un chauffage électrique (chauffe-ballon).

Blouse, gants, lunettes ; travail sous hotte ; aucune flamme à proximité.

MÉTHODE
Associer chaque précaution au risque du tableau qui la justifie : une liste d'équipements sans lien avec les risques indiqués ne rapporte pas tous les points.

Q.2 Identifier la molécule A formée lors de l'étape 1. Préciser sa formule chimique et son nom.

Un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ de l'acide réagit avec un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ du diol : il se forme un groupe ester et une petite molécule A.

Vérification par conservation des éléments (formules brutes : acide $\mathrm{C_8H_6O_4}$, diol $\mathrm{C_2H_6O_2}$, PET $\mathrm{H{-}(C_{10}H_8O_4)_n{-}OH}$) :

- réactifs : $10n$ C, $12n$ H, $6n$ O ;
- PET : $10n$ C, $8n+2$ H, $4n+1$ O.

Il reste pour les $(2n-1)$ molécules A : $12n-(8n+2)=2(2n-1)$ atomes H et $6n-(4n+1)=2n-1$ atomes O, soit 2 H et 1 O par molécule.

A est l'eau, de formule $\mathrm{H_2O}$.

COMPRENDRE
Une chaîne de n motifs contient $2n-1$ liaisons ester ($2n$ fonctions acide, mais une reste libre en bout de chaîne). Chaque estérification libère une molécule d'eau : d'où le coefficient $(2n-1)$.

Q.3 Expliquer l'intérêt d'éliminer la molécule A au cours de l'étape 1.

La double flèche de l'équation indique que la transformation est limitée : le PET et l'eau peuvent réagir ensemble (hydrolyse) et redonner les réactifs.

En retirant l'eau au fur et à mesure, on empêche cette réaction inverse : le quotient de réaction reste inférieur à la constante d'équilibre et le système continue d'évoluer dans le sens direct.

Éliminer l'eau déplace l'équilibre dans le sens de la formation du PET : le rendement augmente.

PIÈGE
Répondre que l'on « accélère » la réaction. Éliminer un produit ne joue pas sur la vitesse mais sur l'état final : c'est le rendement qui est amélioré.

Q.4 Nommer les étapes 1, 2 et 3 du protocole expérimental.

Étape 1 : **transformation** des réactifs (chauffage à reflux).

Étape 2 : **purification** du produit (lavages qui retirent les impuretés et les réactifs restants).

Étape 3 : séchage puis **analyse** du produit (identification par chromatographie et spectroscopie infrarouge).

1 : transformation ; 2 : purification ; 3 : analyse (identification).

Q.5 Expliquer pourquoi le PET appartient à la famille des polyesters.

Le PET est un polymère : sa molécule est une longue chaîne formée par la répétition, n fois, d'un même motif.

Ce motif contient deux groupes caractéristiques ester $-CO-O-C$, un de chaque côté du cycle.

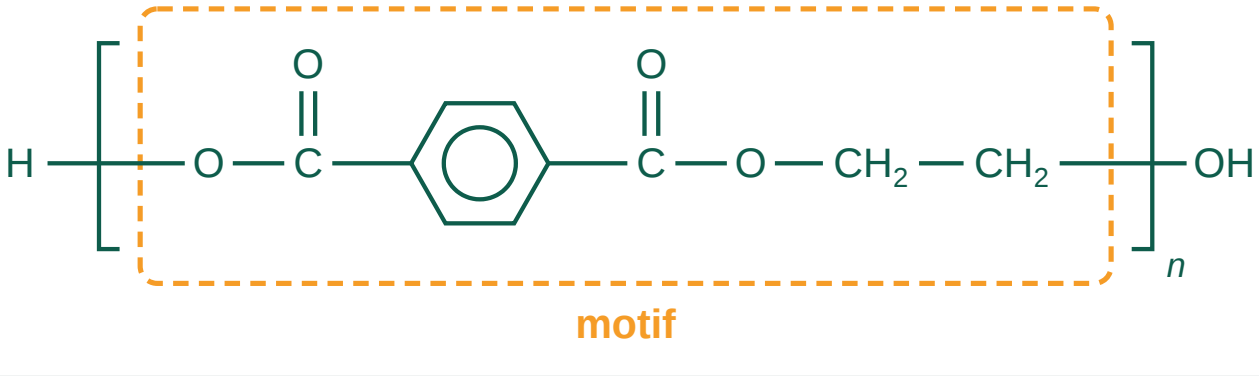
Macromolécule dont le motif répété porte des groupes ester : le PET est un polyester.

PIÈGE
Confondre le groupe ester $-CO-O-C$ avec le groupe carboxyle $-CO-OH$: dans l'ester, l'oxygène est lié à un carbone, pas à un hydrogène.

Q.6 Identifier le motif du PET.

Le motif est le groupe d'atomes qui se répète n fois : c'est ce qui est écrit entre les crochets, sans le H ni le OH des extrémités.

Motif : $-O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2^-$, de formule brute $C_{10}H_8O_4$.



Q.6 · Le motif du PET (encadré en orange) : tout ce qui se trouve entre les crochets

Q.7 Sachant que la masse molaire du motif du polymère est de 192 g·mol⁻¹, estimer la valeur de n.

Données utiles $M_{PET} = 3\,600\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{motif} = 192\ g \cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $M(H) = 1{,}0\ g \cdot mol^{-1}$

Une chaîne comporte n motifs, plus un atome H et un groupe OH aux extrémités :

$$M_{PET} = n\,M_{motif} + 2\,M(H) + M(O)$$

$$n = \frac{M_{PET} - 2\,M(H) - M(O)}{M_{motif}} = \frac{3\,600 - 18{,}0}{192} = 18{,}7$$

$n \approx 19$ motifs par chaîne en moyenne.

COMPRENDRE
La valeur trouvée n'est pas entière car 3 600 g·mol⁻¹ est une moyenne sur des chaînes de longueurs différentes. Les extrémités pèsent peu : $3\,600 \div 192 = 18{,}75$ conduit aussi à $n \approx 19$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{3600 - 18}{192} \approx 18.65625$

Q.8 Déterminer, en justifiant, si la synthèse réalisée permet de fabriquer une bouteille en plastique (32 g de PET en moyenne).

Données utiles acide téréphtalique : $m_1 = 20{,}0$ g, $M_1 = 166{,}14\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; éthylène glycol : $V_2 = 40$ mL, $\rho_2 = 1{,}1\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M_2 = 62{,}07\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{PET}} = 3\,600\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n \approx 19$ (Q.7)

On calcule la masse maximale de PET (transformation supposée totale) et on la compare à 32 g.

Quantités initiales.

Acide téréphtalique : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{20{,}0}{166{,}14} = 0{,}120\ \text{mol}$

Éthylène glycol : $n_2 = \dfrac{\rho_2\, V_2}{M_2} = \dfrac{1{,}1 \times 40}{62{,}07} = 0{,}71\ \text{mol}$

Réactif limitant. Les deux réactifs ont le même nombre stœchiométrique n et $n_1 < n_2$: l'acide téréphtalique est le réactif limitant.

Masse maximale de PET. Il faut n moles d'acide pour former une mole de PET :

$$n_{\text{PET}} = \frac{n_1}{n} \qquad m_{\text{PET}} = \frac{n_1}{n} M_{\text{PET}} = \frac{0{,}120}{19} \times 3\,600 = 22{,}8\ \text{g}$$

$m_{\text{PET, max}} = 22{,}8\ \text{g} < 32\ \text{g}$: même avec un rendement de 100 %, la synthèse ne permet pas de fabriquer une bouteille.

PIÈGE
Écrire $n_{\text{PET}} = n_1$. La lettre n de l'équation est un nombre stœchiométrique : une mole de PET consomme n moles d'acide. Sans cette division, on trouverait 433 g.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme m_1. Le calcul est mené avec la valeur non arrondie de n_1. Garder $n = 18{,}7$ donnerait 23,2 g : la conclusion ne dépend pas de l'arrondi de n.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer la démarche, calculer les quantités de matière, désigner le réactif limitant, en déduire la masse maximale, puis conclure par une comparaison chiffrée avec la valeur demandée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{20.0}{166.14} \approx 0.1203804$

$\dfrac{1.1 \times 40}{62.07} \approx 0.7088771$

$\dfrac{\frac{20.0}{166.14}}{19} \times 3600 \approx 22.80892$

Q.9 Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

Un acide de Brønsted est une espèce chimique capable de céder au moins un ion hydrogène H^+.

COMPRENDRE
L'acide téréphtalique possède deux groupes carboxyle : il peut céder deux ions H^+ successivement, d'où la notation AH_2 et l'existence de deux $\text{p}K_A$.

Q.10 Indiquer les formules brutes des formes 1 et 3 présentes sur le diagramme de prédominance.

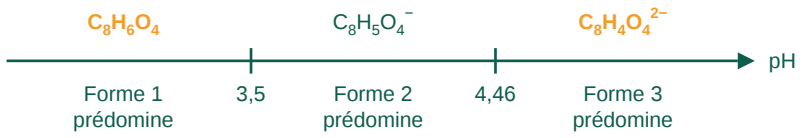
Données utiles forme 2 : $C_8H_5O_4^-$; $pK_{A1} = 3{,}5$; $pK_{A2} = 4{,}46$

La forme 1 prédomine pour $pH < pK_{A1}$: c'est l'acide conjugué de la forme 2, qui possède un ion H^+ de plus.

La forme 3 prédomine pour $pH > pK_{A2}$: c'est la base conjuguée de la forme 2, qui a cédé un ion H^+.

Forme 1 : $C_8H_6O_4$ (soit AH_2) ; forme 3 : $C_8H_4O_4^{2-}$ (soit A^{2-}).

PIÈGE
Oublier la charge : chaque ion H^+ cédé retire un atome H et une charge positive. De $C_8H_5O_4^-$ à la forme 3, la charge passe donc de -1 à -2.



Q.10 · Diagramme de prédominance complété (réponses en orange)

Q.11 Montrer que le choix d'une solution tampon à pH = 5,5 respecte les conditions expérimentales souhaitées.

Données utiles $pK_{A1} = 3{,}5$; $pK_{A2} = 4{,}46$; conditions : pas de forme acide de l'acide téréphtalique, milieu pas trop fortement basique

Première condition. $pH = 5{,}5 > pK_{A2} = 4{,}46$: c'est la forme 3, A^{2-}, qui prédomine. Elle n'a plus d'ion H^+ à céder : ce n'est pas une forme acide. Plus précisément :

$$\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]} = 10^{pH-pK_{A2}} = 10^{5{,}5-4{,}46} \approx 11$$

Le pH dépasse pK_{A2} d'une unité : les formes acides AH^- et surtout AH_2 sont très minoritaires.

Seconde condition. $pH = 5{,}5 < 7$: le milieu n'est pas basique, la transformation n'est pas limitée.

La solution tampon maintient le pH à cette valeur pendant toute la transformation.

À pH = 5,5, la forme A^{2-} prédomine nettement et le milieu n'est pas basique : les deux conditions sont respectées.

COMPRENDRE
Un pH juste au-dessus de 4,46 ne suffirait pas : pour $pH = pK_{A2}$, les formes 2 et 3 sont en quantités égales. Il faut s'en éloigner d'environ une unité, sans aller jusqu'au milieu basique.

À LA CALCULATRICE

