Synthèse d'un conservateur

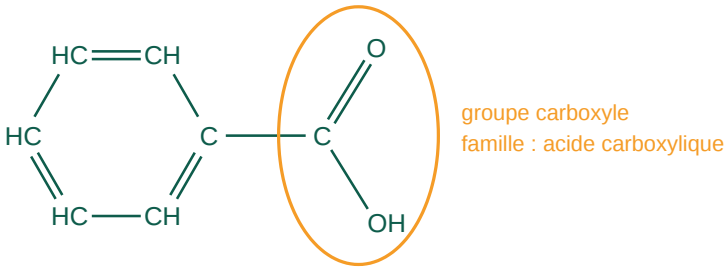
Bac 2022 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Représenter la formule semi-développée de l'acide benzoïque, entourer le groupe caractéristique et identifier la famille fonctionnelle correspondante.

Formule semi-développée : voir le schéma. Le groupe entouré, $-\mathrm{COOH}$, est le groupe carboxyle.

L'acide benzoïque appartient à la famille des **acides carboxyliques**.

PIÈGE
Recopier la formule topologique de la figure 1 : il faut écrire les atomes C et H du cycle.



Q1 · Formule semi-développée de l'acide benzoïque

Q2 Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance, l'obtention de l'ion benzoate lors de la transformation modélisée par la réaction n°1.

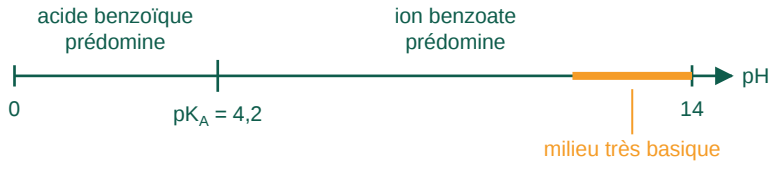
Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{C_7H_6O_2/C_7H_5O_2^-}) = 4{,}2$

Diagramme de prédominance : voir le schéma. La forme acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme basique si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$.

La réaction n°1 se déroule en milieu très basique : le pH est proche de 14, très supérieur à $4{,}2$.

$\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$: la forme basique du couple, l'**ion benzoate**, prédomine ; c'est elle qui est obtenue.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. L'acide, qui porte le proton, est toujours du côté des pH faibles.



Q2 · Diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate

Q3 Écrire la demi-équation électronique entre le benzaldéhyde et l'alcool benzylique, puis identifier l'oxydant et le réducteur du couple.

$$C_7H_6O\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = C_7H_8O\,(aq)$$

Le benzaldéhyde capte des électrons : c'est l'oxydant. L'alcool benzylique peut les céder : c'est le réducteur.

Couple C_7H_6O/C_7H_8O : oxydant = **benzaldéhyde**, réducteur = **alcool benzylique**.

MÉTHODE
Équilibrer dans l'ordre : les atomes C (déjà fait), les O avec H_2O (inutile ici), les H avec H^+, puis les charges avec des électrons.

Q4 Pour chaque étape du protocole numérotée de ① à ⑥, indiquer sans justifier s'il s'agit d'une transformation chimique, d'une analyse, d'une purification ou d'une séparation.

- Étape ① (a, b) : transformation chimique de réactifs.
- Étape ② (c, d, e) : séparation.
- Étape ③ (f) : transformation chimique de réactifs.
- Étape ④ (g) : séparation.
- Étape ⑤ (h, i, j) : purification.
- Étape ⑥ (k) : analyse du produit synthétisé.

① transformation ; ② séparation ; ③ transformation ; ④ séparation ; ⑤ purification ; ⑥ analyse.

COMPRENDRE
L'étape ③ est bien une transformation : l'acide chlorhydrique apporte les ions H^+ de la réaction n°2. L'étape ⑤ est une recristallisation, technique de purification d'un solide.

Q5 Proposer, en justifiant, un dispositif expérimental permettant d'optimiser la vitesse de formation du produit de synthèse.

La température est un facteur cinétique : chauffer le mélange réactionnel rend la transformation plus rapide (ici elle dure 48 h à température ambiante).

On utilise un montage de chauffage à reflux : ballon, chauffe-ballon et réfrigérant à eau vertical. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon, ce qui évite toute perte de matière.

Un **chauffage à reflux** : la transformation est accélérée sans perte de réactifs ni de produits.

PIÈGE
Répondre seulement « on chauffe » : la question demande un dispositif et une justification. Il faut nommer le montage et donner le rôle du réfrigérant.

Q6 Schématiser l'ampoule à décanter et son contenu en justifiant la position des deux phases. Indiquer, en justifiant, dans quelle phase se trouvent l'ion benzoate et l'alcool benzylique.

Données utiles densités : éther diéthylique 0,71 ; eau 1,0 ; solubilités du tableau

L'eau et l'éther diéthylique ne sont pas miscibles : il y a deux phases. L'éther est moins dense que l'eau ($0{,}71 < 1{,}0$), donc la phase organique est au-dessus de la phase aqueuse.

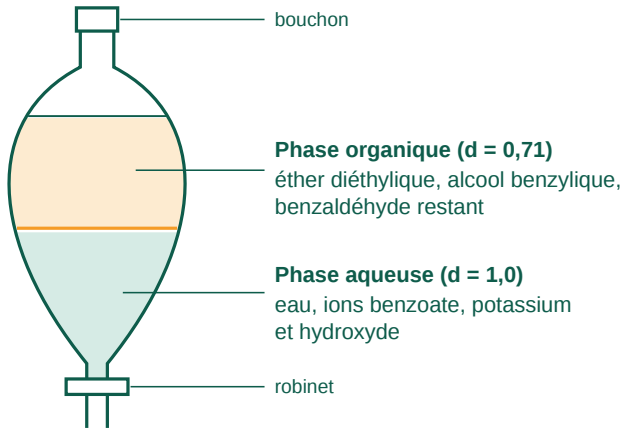
L'ion benzoate est très soluble dans l'eau et très peu dans l'éther : il se trouve dans la phase aqueuse.

L'alcool benzylique est très soluble dans l'éther et peu dans l'eau : il se trouve dans la phase organique.

Phase organique **au-dessus** (alcool benzylique) ; phase aqueuse **en dessous** (ion benzoate).

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position dépend uniquement des densités, à comparer à chaque fois.

COMPRENDRE
Cette extraction sépare les deux produits de la réaction n°1. On garde la phase aqueuse car elle contient l'ion benzoate, qui donnera l'acide benzoïque.



Q6 · Ampoule à décanter après agitation et décantation

Q7 À l'étape f du protocole, justifier à l'aide des données l'apparition d'un solide.

Données utiles $pK_A = 4{,}2$; pH final $= 2$; solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : très faible ; température de fusion : $122{,}3\ ^\circ\text{C}$

À $\text{pH} = 2$, on a $\text{pH} < pK_A$: l'acide benzoïque prédomine. Les ions benzoate ont été transformés par les ions H^+ de l'acide chlorhydrique (réaction n°2).

L'acide benzoïque est très peu soluble dans l'eau, et encore moins à froid (bain d'eau glacée). Sa température de fusion, $122{,}3\ ^\circ\text{C}$, indique qu'il est solide à cette température.

L'acide benzoïque formé, très peu soluble dans l'eau, **précipite** : c'est le solide blanc.

COMPRENDRE
L'ion benzoate, chargé, est très soluble dans l'eau ; l'acide benzoïque, molécule neutre, l'est très peu. Changer le pH suffit à faire passer l'espèce de l'état dissous à l'état solide.

Q8 Interpréter le résultat de la chromatographie sur couche mince.

Le dépôt C (produit synthétisé) donne une seule tache : aucune autre espèce n'est détectée sous UV.

Cette tache est à la même hauteur que celle du dépôt B : le produit est de l'acide benzoïque.

Il n'y a pas de tache à la hauteur de celle du dépôt A : le produit ne contient pas de benzaldéhyde.

Le produit synthétisé est de l'**acide benzoïque**, pur d'après la CCM.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : horizontalement, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce ; verticalement, le nombre de taches d'un dépôt indique le nombre d'espèces détectées.

Q9 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse de l'acide benzoïque. Commenter.

Données utiles $m(\text{KOH}) = 10$ g ; $V = 5{,}0$ mL de benzaldéhyde ; $d = 1{,}05$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0$ g · mL^{-1} ; $M(\text{KOH}) = 56$, $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) = 106$, $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = 122$ g · mol^{-1} ; $m = 1{,}1$ g

Quantités initiales :

$$n_0(\text{HO}^-) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{10}{56} = 0{,}18 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) = \frac{d\,\rho_{\text{eau}}\,V}{M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})} = \frac{1{,}05 \times 1{,}0 \times 5{,}0}{106} = 5{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Réactif limitant : $\frac{n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})}{2} = 2{,}5 \times 10^{-2} \text{ mol} < \frac{n_0(\text{HO}^-)}{1}$: c'est le benzaldéhyde.

Deux moles de benzaldéhyde donnent une mole d'ion benzoate (réaction n°1), donc une mole d'acide benzoïque (réaction n°2). Si les transformations sont totales :

$$m_{\text{max}} = \frac{n_0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})}{2} \times M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{1{,}05 \times 1{,}0 \times 5{,}0}{2 \times 106} \times 122 = 3{,}0 \text{ g}$$

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{max}}} = \frac{1{,}1}{3{,}0} = 0{,}36$$

Le rendement est faible. Causes possibles : transformation incomplète au bout de 48 h, acide benzoïque resté dissous lors des filtrations et de la recristallisation, pertes lors des transvasements.

$\eta \approx 0{,}36$, soit **36 %** : rendement faible, à cause des pertes aux différentes étapes.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 du benzaldéhyde : on trouverait $m_{\text{max}} = 6{,}0$ g et un rendement deux fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $m = 1{,}1$ g et $V = 5{,}0$ mL. On garde la valeur non arrondie de m_{max} dans la calculatrice : avec 3,0 g arrondi, on obtiendrait 37 %.

MÉTHODE
Rendement : 1) quantités initiales ; 2) réactif limitant, en divisant par les coefficients ; 3) masse maximale de produit ; 4) rapport de la masse obtenue à la masse maximale.

À LA CALCULATRICE

