Synthèse de l'acide caprylique par sonochimie

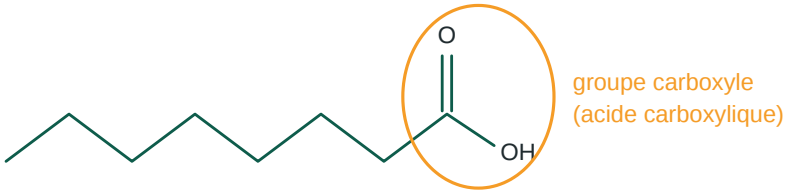
Bac 2021 Métropole Septembre Sujet 2 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1.1 Recopier la formule topologique de l'acide caprylique, entourer son groupe caractéristique et nommer la fonction chimique associée.

La molécule compte huit atomes de carbone ; le groupe caractéristique est en bout de chaîne (voir la formule ci-dessous).

Groupe **carboxyle** $-\mathrm{COOH}$ entouré : fonction **acide carboxylique**.

PIÈGE
Entourer seulement $\mathrm{C{=}O}$ ou seulement $-\mathrm{OH}$: le groupe carboxyle réunit le carbone, l'oxygène doublement lié et le groupe hydroxyle. Compter aussi les sommets : sept sur le zigzag, plus le carbone du groupe.



1.1 · Formule topologique de l'acide caprylique, groupe caractéristique entouré

1.2.1 Écrire l'équation de la réaction acide-base modélisant la transformation entre l'acide caprylique, noté $\mathrm{R{-}CO_2H}$, et l'eau.

L'acide cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$\mathrm{R{-}CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons R{-}CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

COMPRENDRE
Couples mis en jeu : $\mathrm{R{-}CO_2H}$ / $\mathrm{R{-}CO_2^-}$ et $\mathrm{H_3O^+}$ / $\mathrm{H_2O}$. La double flèche annonce une transformation qui peut être limitée, ce que la question suivante vérifie.

1.2.2 Déterminer le taux d'avancement de cette transformation. En déduire si l'acide caprylique est un acide fort ou un acide faible.

Données utiles $m = 0{,}68$ g ; $V = 1{,}00$ L ; pH $= 3{,}6$; $M = 144\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Avancement final : d'après l'équation, $x_f = n_f(\mathrm{H_3O^+}) = [\mathrm{H_3O^+}]_f \times V = c^\circ \times 10^{-\mathrm{pH}} \times V$.

Avancement maximal : l'eau est en large excès, l'acide est limitant, donc $x_{max} = n_0 = \dfrac{m}{M}$.

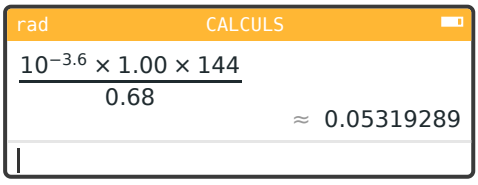
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{c^\circ \times 10^{-\mathrm{pH}} \times V \times M}{m} = \frac{1 \times 10^{-3{,}6} \times 1{,}00 \times 144}{0{,}68}$$

$\tau = 5{,}3 \times 10^{-2}$, soit environ 5 % : $\tau < 1$, la transformation est limitée, l'acide caprylique est un acide **faible**.

PIÈGE
Confondre x_f, déduit du pH mesuré, et x_{max}, déduit de la masse dissoute. Ne pas oublier la masse molaire : 0,68 g n'est pas une quantité de matière.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse 0,68 g. Seuls 5 % environ des molécules d'acide ont réagi avec l'eau : un acide fort donnerait $\tau = 1$, soit un pH égal à $-\log(n_0/V) \approx 2{,}3$.

À LA CALCULATRICE



1.2.3 Représenter le diagramme de prédominance du couple auquel appartient l'acide caprylique. En déduire la forme prépondérante dans la solution préparée.

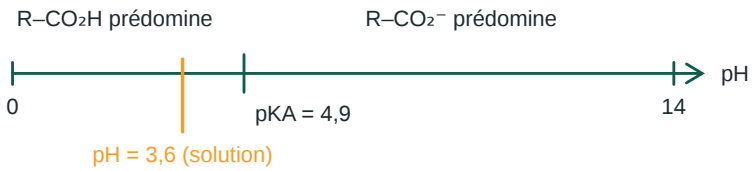
Données utiles $\mathrm{p}K_A = 4{,}9$; $\mathrm{pH} = 3{,}6$

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ l'acide $\mathrm{R{-}CO_2H}$ prédomine ; pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$ c'est la base $\mathrm{R{-}CO_2^-}$ (diagramme ci-dessous).

Dans la solution préparée, $\mathrm{pH} = 3{,}6 < \mathrm{p}K_A = 4{,}9$.

La forme prépondérante est la forme acide $\mathrm{R{-}CO_2H}$.

COMPRENDRE
Résultat cohérent avec la question précédente : si 5 % seulement de l'acide a réagi, environ 95 % reste sous la forme $\mathrm{R{-}CO_2H}$.



1.2.3 · Diagramme de prédominance du couple de l'acide caprylique

2.1 Justifier, à l'aide de la figure 1, que ces ultrasons peuvent être utilisés en sonochimie.

Données utiles fréquence utilisable en sonochimie : entre 20 kHz et 1 MHz

Sur la figure 1, deux maximums successifs sont séparés par une période. Entre le maximum à $t = 0$ et celui à $t = 50$ µs on compte deux périodes : $2T = 50$ µs, donc $T = 25$ µs $= 25 \times 10^{-6}$ s.

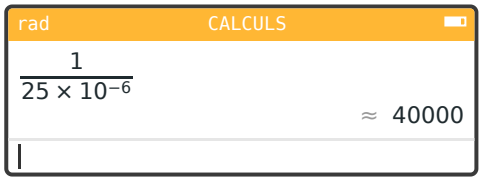
$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{25 \times 10^{-6}} = 4{,}0 \times 10^4 \text{ Hz}$$

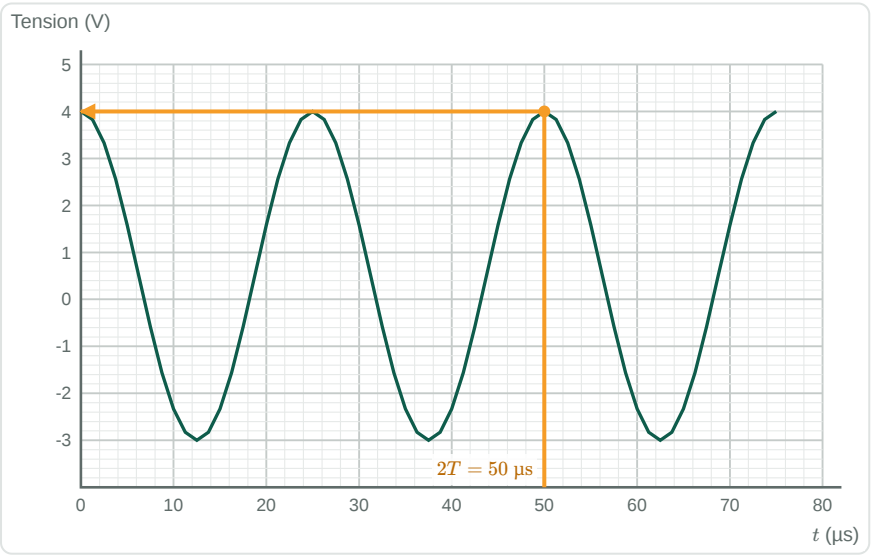
$f = 40$ kHz : valeur comprise entre 20 kHz et 1 MHz, ces ultrasons conviennent à la sonochimie.

PIÈGE
Laisser T en microseconde : $1/25$ donne 0,04, qui n'est pas une fréquence en hertz.

MÉTHODE
Mesurer plusieurs périodes puis diviser réduit l'incertitude de lecture. Convertir ensuite la période en seconde avant de calculer la fréquence en hertz.

À LA CALCULATRICE





2.1 · Figure 1 du sujet : deux périodes séparent les maximums situés à 0 et à 50 µs

2.2 Le milieu réactionnel initial comporte deux phases. Donner la nature et la position relative de chacune des phases. Justifier.

Données utiles $\rho(\text{octan-1-ol}) = 0{,}82\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\rho(\text{solution d'acide nitrique}) = 1{,}4\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Le mélange contient une phase organique, l'octan-1-ol, et une phase aqueuse, la solution d'acide nitrique : ces deux liquides ne sont pas miscibles.

La phase la moins dense surnage. Or $0{,}82\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} < 1{,}4\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Phase supérieure : octan-1-ol (phase organique) ; phase inférieure : solution aqueuse d'acide nitrique.

COMPRENDRE
L'octan-1-ol possède une longue chaîne carbonée, peu d'affinité avec l'eau : il ne se mélange pas à la solution aqueuse. Les ultrasons agitent ce milieu à deux phases et favorisent le contact entre réactifs.

2.3 Citer deux avantages de la sonochimie.

D'après l'introduction et les schémas des deux transformations :

- le rendement est plus élevé : plus de 90 % avec ultrasons, contre 75 % sans ;
- la durée est bien plus courte : 20 min au lieu de 12 h.

Deux avantages : meilleur rendement et transformation beaucoup plus rapide (on peut aussi citer la réduction des déchets).

PIÈGE
Ne pas écrire que les ultrasons « donnent le même produit plus vite » : sans ultrasons, le produit obtenu est différent (groupe $-\text{ONO}_2$ au lieu de l'acide carboxylique).

2.4 Montrer que le spectre IR obtenu (figure 2) peut être celui de l'acide caprylique.

Données utiles $\text{O}-\text{H}$ acide carboxylique : 2500 - 3200 cm^{-1} (F à m) ; $\text{C}=\text{O}$ acide carboxylique : 1680 - 1720 cm^{-1} (F)

Le spectre présente :

- une bande forte et très large, entre 2500 et 3200 cm^{-1} environ : liaison $\text{O}-\text{H}$ d'un acide carboxylique ;
- une bande forte et fine vers 1700 cm^{-1}, dans l'intervalle 1680 - 1720 cm^{-1} : liaison $\text{C}=\text{O}$ d'un acide carboxylique.

Il n'y a pas de bande $\text{O}-\text{H}$ d'alcool au-delà de 3200 cm^{-1} : l'octan-1-ol de départ est absent.

Les deux bandes du groupe carboxyle sont présentes : le spectre peut être celui de l'acide caprylique.

COMPRENDRE
Les pics fins vers 2900 cm^{-1}, posés sur la bande large, viennent des liaisons $\text{C}-\text{H}$ de la chaîne carbonée. Le spectre confirme un groupe, pas la molécule entière : d'où « peut être ».

MÉTHODE
Pour chaque bande, donner trois éléments : la position lue, l'allure (large ou fine, forte ou moyenne), puis la liaison du tableau. Citer aussi une bande absente quand elle écarte le réactif.

2.5 Calculer le rendement de la synthèse réalisée. Commenter.

Données utiles octan-1-ol : $V_1 = 6{,}3$ mL, $\rho_1 = 0{,}82\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $M_1 = 130\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; solution d'acide nitrique : $V_2 = 3{,}6$ mL, $\rho_2 = 1{,}4\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 65 % en masse, $M_2 = 63\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; acide caprylique : $M_3 = 144\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m_{exp} = 5{,}5$ g

Quantités initiales :

$n_1 = \dfrac{\rho_1 \times V_1}{M_1} = \dfrac{0{,}82 \times 6{,}3}{130} = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'octan-1-ol ;

$n_2 = \dfrac{0{,}65 \times \rho_2 \times V_2}{M_2} = \dfrac{0{,}65 \times 1{,}4 \times 3{,}6}{63} = 5{,}2 \times 10^{-2}$ mol d'acide nitrique.

D'après le schéma de la transformation, une mole d'octan-1-ol réagit avec une mole d'acide nitrique et donne une mole d'acide caprylique. Comme $n_1 < n_2$, l'octan-1-ol est le réactif limitant.

Masse maximale d'acide caprylique : $m_{max} = n_1 \times M_3 = 4{,}0 \times 10^{-2} \times 144 = 5{,}7$ g.

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{max}} = \frac{5{,}5}{5{,}7}$$

$\eta = 0{,}96$, soit 96 % : rendement supérieur à 90 %, en accord avec la valeur annoncée pour la synthèse sous ultrasons.

PIÈGE

Oublier le facteur 0,65 : la solution ne contient que 65 % d'acide nitrique en masse. Convertir aussi le volume en masse avec la masse volumique avant de diviser par la masse molaire.

COMPRENDRE

Le sujet ne donne pas d'équation ajustée ; on admet les proportions 1 pour 1 du schéma. Chaque molécule d'acide caprylique provenant d'une molécule d'octan-1-ol, la quantité maximale de produit reste n_1 tant que l'acide nitrique est en excès.

À LA CALCULATRICE

