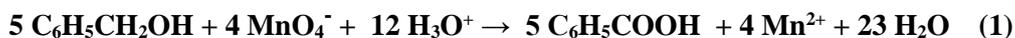


1^{ère} partie : synthèse de l'acide benzoïque

Une réaction chimique est mise en œuvre afin d'obtenir de l'acide benzoïque C_6H_5COOH :

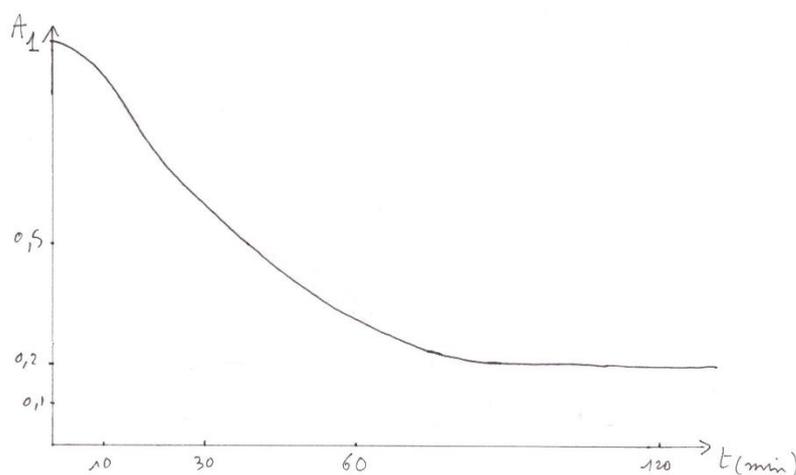
On oxyde l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ par l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide selon la réaction d'oxydoréduction (1) d'équation :



Cette réaction est totale mais lente. On envisage donc d'en réaliser un suivi cinétique afin d'en estimer la durée. On travaille en solution dans l'éthanol et toutes les espèces de la réaction sont dissoutes. Parmi ces espèces, une seule est colorée : l'ion permanganate MnO_4^- qui, dans les conditions de l'expérience, absorbe fortement la lumière à 550 nm.

A la date $t = 0$ s, on mélange $n_1 = 2,0 \times 10^{-2}$ mol d'alcool benzylique avec $n_2 = 2,0 \times 10^{-2}$ mol de permanganate (ainsi que de l'acide sulfurique (en excès) et de l'éthanol (solvant)). Le volume total de la solution réalisée vaut $V_s = 1,0$ L.

Une partie du mélange est rapidement placée dans une cuve de spectrophotométrie et on enregistre les valeurs de l'absorbance $A_{(550)}$ au cours du temps. On obtient la courbe ci-dessous.

**Questions**

Les couples ox/red mis en jeu dans la réaction sont MnO_4^-/Mn^{2+} et $C_6H_5COOH/C_6H_5CH_2OH$.

a) Ecrire la demi-équation de réduction de MnO_4^- en Mn^{2+}



b) Ecrire la demi-équation d'oxydation de $C_6H_5CH_2OH$ en C_6H_5COOH



c) Retrouver rigoureusement l'équation de la réaction (1)

Afin d'équilibrer (obligatoire) l'échange d'électrons, il faut multiplier par 4 tous les nombres stœchiométriques dans (a) et par 5 dans (b). On finit en convertissant les $12 H^+$ en $12 H_3O^+$ ce qui revient à rajouter $12 H_2O$ de chaque côté, comme il en restait 11 à droite, cela en fait 23...

1) Mise en œuvre de la réaction

a. Quel est le réactif limitant ?

On peut faire un tableau d'avancement afin de constater que la quantité de MnO_4^- s'exprime sous la forme $n_2 - 4x$ et celle d'alcool $n_1 - 5x$. Comme $n_1 = n_2$, on voit que l'alcool sera consommé le premier (n_{alcool} sera égal à zéro pour un x_{max} plus petit que si c'est $n_{permanganate}$)

C'est donc l'alcool benzylique le réactif limitant.

- b. Quelle masse maximum d'acide benzoïque peut-on envisager d'obtenir ?
(acide benzoïque : $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$)

D'après l'équation de la réaction, les stoechiométries de l'alcool réagissant et de l'acide formé sont égales. Partant de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'alcool, on envisage au maximum la formation de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide soit $m_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \times 122 = 2,4 \text{ g}$ d'acide benzoïque.

2) Suivi cinétique

- a. Exprimer la loi de Beer-Lambert explicitant la relation de proportionnalité entre l'absorbance mesurée à 550 nm et la concentration en ions permanganate dans la solution réalisée.

$$A_{(550)} = \epsilon l c = \epsilon l [\text{MnO}_4^-]$$

- b. En considérant les conditions initiales, justifier que $A_{(550)} = 50 \times [\text{MnO}_4^-]$

$$\text{A } t = 0 \text{ min, } A = 1 \text{ et } [\text{MnO}_4^-] = \frac{n}{V} = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{1,0} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\epsilon l \text{ vaut donc } A/[\text{MnO}_4^-] = 50$$

- c. Expliquer pourquoi l'absorbance finale n'est pas nulle.

Parce que c'est l'ion permanganate qui est responsable de l'absorption et il est en excès (vous pouvez même vérifier que la valeur finale de A et la valeur finale de la concentration en permanganate coïncident).

- d. Justifier que l'avancement de la réaction peut s'exprimer sous la forme :

$$x = \frac{1}{4} \left(2 \times 10^{-2} - \frac{A_{(550)} V_S}{50} \right)$$

Lorsque l'avancement est x, la concentration en permanganate est : $[\text{MnO}_4^-] = \frac{n_2 - 4x}{V_S}$

$$A = 50 \times \left(\frac{n_2 - 4x}{V_S} \right), \text{ avec } n_2 = 2,0 \times 10^{-2}.$$

On s'applique, on va étape par étape, on trouve le résultat demandé.

- e. Donner la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

C'est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale.

Donc, durée au bout de laquelle on aura parcouru la moitié du chemin correspondant à l'état final.

- f. Que vaut ici $t_{1/2}$?

L'absorbance finale n'étant pas nulle, mais valant 0,2, le chemin complet fait aller A de 1 à 0,2. Soit A = 0,6 à mi-chemin, c'est-à-dire $t_{1/2} = 30 \text{ min}$.

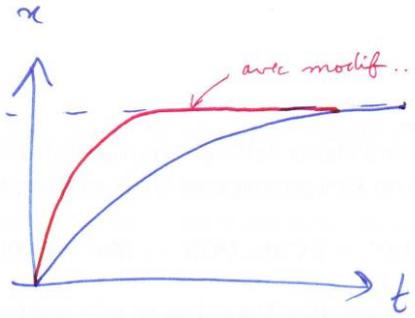
On pouvait aussi prendre l'expression de la question d., considérer $x = x_f/2 = 1,0 \times 10^{-2}$ et en tirer une valeur de A. On trouve 0,6.

- g. Avec les mêmes quantités de matières apportées, proposer une modification du protocole permettant de diminuer fortement la valeur de $t_{1/2}$.

Les réponses « je travaille à chaud pour utiliser le facteur cinétique température » ou « j'ajoute un catalyseur » étaient acceptées. La réponse « j'augmente les concentrations en diminuant le volume » a été acceptée, mais elle suppose donc l'apport de moins d'éthanol (solvant), ce qui est en légère contradiction avec la contrainte de l'énoncé.

- h. Présenter sur un même graphe l'allure des courbes $x = f(t)$ obtenues dans les deux cas : protocole initial et protocole modifié.

Ce sont des courbes $x = f(t)$ qui étaient demandées (pas $A = f(t)$)



3) Bilan de la réaction

- a. Après réaction, séparation et purification, on obtient 1,0 g d'un solide blanc que l'on suppose être de l'acide benzoïque. Que vaut le rendement de la synthèse ?

$$r = \frac{1,0}{2,44} = 0,4 \text{ environ (40 \%... On a dû trébucher et en renverser un paquet)}$$

Deuxième partie : vérification de la nature du produit obtenu (noté B)

B, le solide blanc obtenu est-il vraiment de l'acide benzoïque ?

Données officielle sur l'acide benzoïque :

solide blanc

formules : $C_7H_6O_2$ ou C_6H_5COOH

masse molaire $M = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

densité par rapport à l'eau 1,32

solubilité dans l'eau $s = 3,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

(dans 1 L de solution saturée d'acide benzoïque, il y a 3,4 g d'acide benzoïque dissous, si l'on ajoute alors de l'acide benzoïque, il ne pourra plus se dissoudre et restera à l'état solide, non dissous, mélangé à la solution déjà saturée)

pK_A du couple acide / base $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$: 4,2 (à 25°C)

pH d'une solution saturée d'acide benzoïque : 2,9 (à 25°C)

4) Préparation d'une solution saturée de B

On pèse 0,5 g de B, on les introduit dans un récipient de capacité 0,100 L, puis on rajoute de l'eau distillée de façon à obtenir 0,100 L de solution S. Après un temps suffisamment long, la solution est maintenue à température ambiante (25 °C).

On observe qu'il reste du solide non dissous et qu'il s'est déposé au fond du récipient.

- a. Nommer et schématiser le récipient utilisé.

Fiole jaugée (de 100,0 mL)



b. Les observations permettent-elles de supposer que B est de l'acide benzoïque ?

On ne peut dissoudre que 3,4 g pour un litre de solution, soit 0,34 g pour 0,100 L. Or on en a apporté plus (0,5 g) ! Une partie du solide reste donc non dissoute et se dépose au fond du récipient à cause de sa densité supérieure à 1 (c'était la deuxième observation à exploiter).

On suppose à partir de maintenant que B est bien de l'acide benzoïque et nous allons exploiter quelques résultats supplémentaires afin de le confirmer.

D'après la donnée sur la solubilité de l'acide benzoïque, nous considérons donc que, dans la solution S, B a été apporté et dissous au titre massique $t = 3,4 \text{ g.L}^{-1}$.

5) Montrer que la concentration molaire apportée en acide benzoïque dissous dans la solution S vaut : $c = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il s'agit juste de transformer un titre massique en concentration molaire :

$$c = t/M = 3,4/122 = 2,78 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

6) L'acide benzoïque dissous à la concentration c (donnée ci-dessus) réagit avec l'eau selon une réaction acide-base.

a. Ecrire l'équation de la réaction correspondante (réaction (2)).



b. Donner l'expression de K de la constante d'équilibre de cette réaction. Expliquer pourquoi cette constante est la constante d'acidité K_A du couple acide benzoïque/ion benzoate.

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \quad (\text{indices « \textit{éq} \textit{» bienvenus après chaque valeur entre crochet...})$$

C'est bien la constante d'une réaction du type : acide + eau_(solvant) \rightleftharpoons base + oxonium, c'est bien le K_A du couple acide benzoïque / ion benzoate.

c. Quelle est la valeur de K_A ?

$$K_A = 10^{-\text{p}K_A} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5}$$

d. La valeur de K_A indique-t-elle que la réaction de l'acide avec l'eau est totale ou limitée ?

Cette valeur est faible, caractérisée par une puissance de 10 négative, elle indique une faible proportion de produits par rapport aux réactifs à l'équilibre : la réaction est limitée.

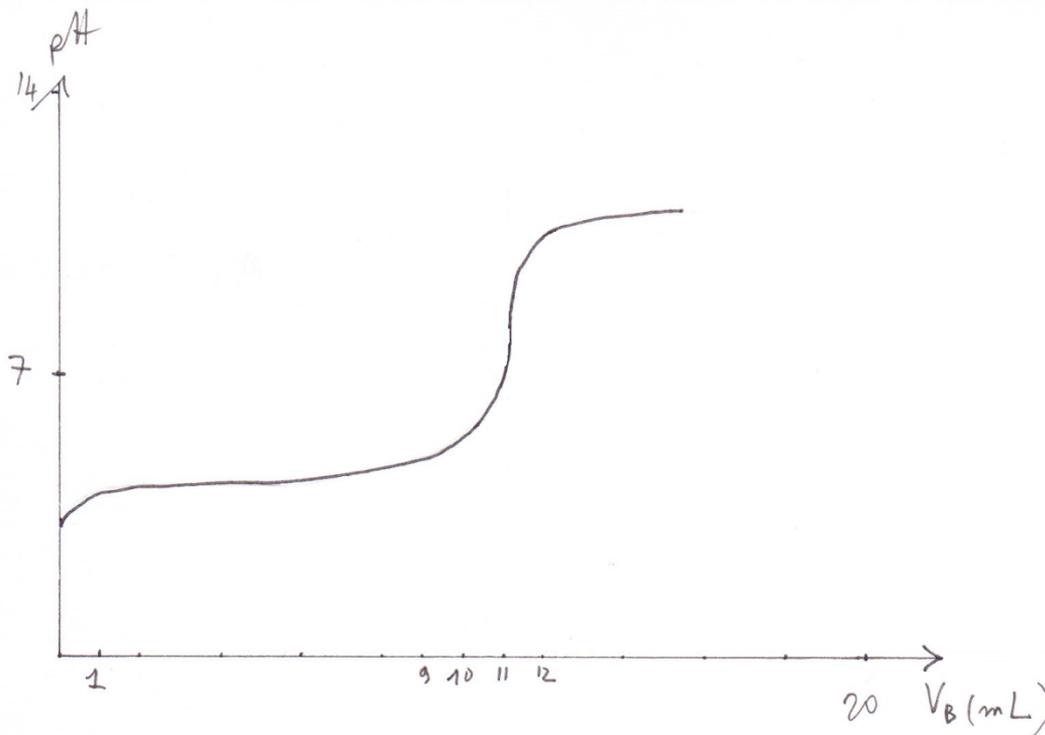
e. La valeur du pH de la solution confirme-t-elle la réponse à la question précédente ?

Deux versions :

- **Le pH est inférieur au $\text{p}K_A$, c'est donc l'acide du couple qui prédomine sur la base du couple. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}$ a donc très peu réagi puis qu'il est toujours là, et en quantité plus importante que $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$ qui, de son côté, s'est donc très peu formé. La réaction envisagée est limitée.**
- **On compare $x_f/V = 10^{-\text{pH}}$ et $x_{\text{max}}/V = c = 2,78 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On constate que $10^{-\text{pH}} < c$, la réaction est limitée.**

7) Ultime confirmation

On prélève 20,0 mL de notre solution S et on y dose l'acide benzoïque à l'aide d'une solution aqueuse de soude de concentration $c_B = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans une burette graduée et dont on verse progressivement un volume connu noté V_B . La réaction de dosage est suivie à l'aide d'un pH-mètre et on trace finalement la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ ci-dessous :



a. Présenter un schéma annoté du dispositif de dosage.

Il faut :

- Une burette graduée dont on indique le contenu : une solution de soude de concentration C_B .
- Un bécher contenant V_A mL de la solution S.
- Un pH-mètre et sa sonde trempant dans le bécher.
- Un barreau aimanté au fond du bécher.
- Un agitateur magnétique pour agiter le tout pendant les mesures et l'addition de soude.

b. Avec quelle verrerie (nom + schéma) a-t-on prélevé les 20,0 mL de solution S ?

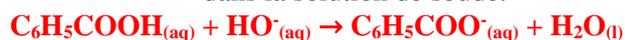
Une pipette jaugée de 20,0 mL



c. Donner la définition de l'équivalence d'une réaction de dosage.

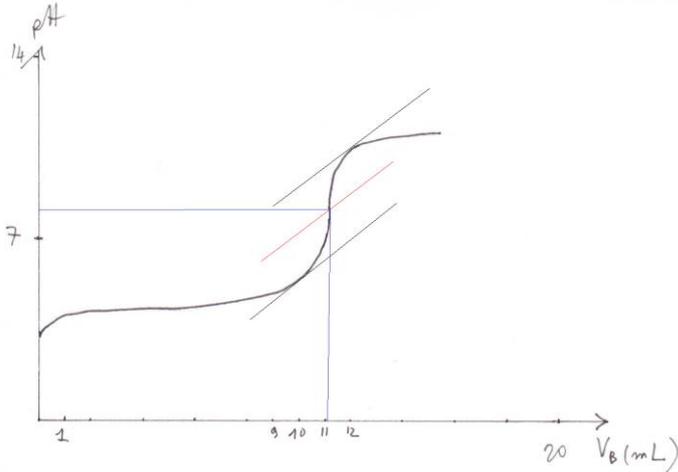
A l'équivalence, les réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

d. Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre l'acide benzoïque et un des ions présents dans la solution de soude.



e. Déterminer soigneusement l'équivalence sur le graphe fourni.

Méthode des tangentes, on s'applique, $V_{BE} = 11,1$ mL



f. Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

Parce qu'à l'équivalence, on se trouve dans une solution de $C_6H_5COO^-_{(aq)}$, espèce basique dans l'eau (qui génèrera une réaction limitée produisant de HO^- , qui se trouveront alors en quantité supérieure à celle des H_3O^+ : le pH est supérieur à 7. Cette partie entre parenthèse est inutile dans une copie de term S)

g. La valeur de V_{BE} confirme-t-elle la valeur $c = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de la concentration en acide benzoïque dans la solution S ?

La réaction de dosage se faisant mole à mole entre les deux espèces qui réagissent, on peut écrire qu'à l'équivalence, n_A (initialement apporté) = n_{BE} , soit $cV_A = c_B V_{BE}$.

$$\text{Donc } c = \frac{c_B V_{BE}}{V_A} = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 11,1}{20} = 2,78 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

B est donc bien de l'acide benzoïque ? **On est content**

Supplément : expliquer que $pH = pK_A$ à la demi-équivalence (c'est-à-dire lorsque l'on a versé $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$)

Supplément : justifier que la réaction de dosage peut être considérée comme totale.

Supplément : quelle est la couleur de l'ion permanganate ?