

CAPES INTERNE 2004

AI1	Le bilan de l'oxydation de l'alcool s'écrit : $3C_6H_5CH_2OH + 4MnO_4^- = 3C_6H_5COO^- + 4H_2O + 4MnO_2 + HO^-$ On a les demi équations électroniques suivantes : $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4HO^-$ $C_6H_5CH_2OH + 5HO^- = C_6H_5CHOO^- + 4H_2O + 4e^-$ Le carbone fonctionnel passe de (-I) à (+III) Le manganèse de (VII) à (IV)
AI2	On évite la précipitation de l'acide benzoïque en milieu acide (?)
AI3	
AI4	La cinétique lente suppose chauffage et reflux qui permet la récupération des produits volatils dans le bicol.
AI5	Calculons la masse molaire de l'alcool benzylique : $M_{Alcool} = 7.12 + 8.1 + 1.16 = 108 \text{ g / mol}$ soit une quantité de matière : $n_{Alcool} = \frac{1,04.2}{108} = 0,0192 \text{ moles}$ De même : $n_{Permanganate} = 0,03 \text{ mole}$ $\frac{n_{Permanganate}}{n_{alcool}} = 1,56 > \frac{4}{3} \text{ (stoechiométrie)}$ On a donc : L'oxydant est donc en excès d'où la couleur violacée dans le ballon.
AI6	La disparition de la couleur violacée est due à l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque (éthanoate en milieu basique aqueux) selon la réaction : $3CH_3CH_2OH + 4MnO_4^- = 3CH_3COO^- + 4H_2O + 4MnO_2 + HO^-$ La demi équation électronique est : $CH_3CH_2OH + 5HO^- = CH_3COO^- + 4H_2O + 4e^-$
AI7	L'acide benzoïque précipite en milieu acide : $C_6H_5COO^- + H_3O^+ = C_6H_5COOH(s) + H_2O$
AI8	Formation de liaison H avec le solvant polaire eau. La solubilité décroît quand la température diminue, on achève la précipitation.

AI19	$M_{\text{Acide Benzoïque}} = 7.12 + 6.1 + 2.16 = 122 \text{ g/mol}$ Si les réactions de précipitation et d'oxydation quasi-totale, on récupère 0,0192 mole d'acide soit une masse de : 2,34 g. $r = 100 \frac{n(\text{acide benzoïque})}{n(\text{alcool benzylique})} \text{ en \%}$ Le rendement de la synthèse est défini par :
AI110	Banc Koffler avec gradient de température régulier de 50 à 250 °C
AI111	Séparation progressive par mesure du point de fusion.

BI-1	Prendre garde aux projections cause de brûlures = Lunettes et gants recommandés
BI-2	$HO^- + H_3O^+ = 2H_2O$ $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 1$ Réaction quasi totale
BI-3	$n_A = n_B \Rightarrow C_A V_A = C_B V_B$ soit : $C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{0,010.18,3}{10} = 0,0183 \text{ mol/L}$ A l'équivalence, $M_{\text{Soude}} = 40 \text{ g/mol}$ On a donc pesé 0,01 mole de soude soit $C_B = 0,02 \text{ mol/L}$ et il faut donc en théorie 20mL d'acide chlorhydrique : inclusion d'eau dans la soude déliquescente.
BI-4	A l'équivalence, on a une solution neutre de chlorure de sodium de pH=7 dans la zone de virage du BBT. Solutions suffisamment concentrées pour un saut de pH notable autour de l'équivalence. Le BBT est adapté.

BII-5	$RP : C_6H_5COOH + HO^- = C_6H_5COO^- + H_2O$ Couples : H_2O / HO^- et $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$						
BII-6	$K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,8} \gg 1$ La réaction peut être considérée comme totale						
BII-7	A l'équivalence et compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de dosage : $C_{Acide\ Benzoique} V_a = C_B V_{E2}$ avec : $C_{Acide\ Benzoique} = \frac{0,0183.12,8}{30} = 0,00781\ mol / L$ dans les 30mL dosés. Compte tenu d'un facteur de dilution de 3, la concentration de l'acide benzoïque dans la solution mère S2 vaut : $C_a = 0,0234\ mol / L$						
BII-8	$C_6H_5COOH + H_2O = C_6H_5COO^- + H_3O^+$ <table><tr><td>$\frac{C_a}{3}$</td><td>0</td><td>ε</td></tr><tr><td>$\frac{C_a}{3} - h$</td><td>h</td><td>h</td></tr></table> Pour $V = 0$, on a la RP : $\frac{h^2}{\frac{C_a}{3} - h} = K_a$ A l'équilibre : $pH = \frac{1}{2} \left[pK_a + p \left(\frac{C_a}{3} \right) \right] = 3,1$ En négligeant la dissociation de l'acide : On a un taux de dissociation de 9,1%.	$\frac{C_a}{3}$	0	ε	$\frac{C_a}{3} - h$	h	h
$\frac{C_a}{3}$	0	ε					
$\frac{C_a}{3} - h$	h	h					

BII-9	Présence d'un dépôt solide après agitation de 15 minutes assure une saturation de la solution. $s = \frac{0,0234.122}{1} = 2,9 \text{ g/L}$ La solubilité vaut donc en supposant la solution saturée :
BII-1 0-a	$C_6H_5COO^- + H_2O = C_6H_5COOH + HO^-$ $\begin{array}{ccc} C_0 & 0 & \varepsilon \\ C_0 - \omega \approx C_0 & \omega & \omega \end{array}$ A l'équilibre : $\frac{\omega^2}{C_0} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-9,8}$ avec $C_0 = \frac{50}{144} = 0,347 \text{ mol/L}$ puisque : $M_{\text{Benzoate}} = 7.12 + 5.1 + 2.16 + 23 = 144 \text{ g/mol}$ D'où $pOH = 5,1$ et $pH = 8,9$
BII-1 0-b	$\frac{[Acide]}{[Base]} = 10^{pK_a - pH} = \frac{[Acide]}{0,347 - [Acide]}$ On a alors : soit pour la « concentration » massique : : $(Acide) = \frac{0,347.10^{pK_a - pH}.122}{1 + 10^{pK_a - pH}} \approx 42,3 \text{ g/L}$ On aurait pu obtenir directement ce résultat en remarquant que l'acide est l'espèce prédominante : $(Acide) \approx 0,347.122 \approx 42,3 \text{ g/L}$, le taux de dissociation étant de 0,63%. Compte tenu de la solubilité de l'acide à cette température, ce résultat n'a pas de sens et la solution est forcément saturée.
BII-1 0-b	La solution étant saturée, on a dans 100 mL 0,29 g d'acide en solution. $\frac{0,347}{10}.122 = 4,23 \text{ g}$ On a formé en tout (en solution + précipité) : d'où la masse précipitée : $4,23 - 0,29 = 3,94 \text{ g}$

C1	On choisira l'éther éthylique de faible densité et bonne solubilité et non miscibilité dans l'eau
C2	
C3	A l'équivalence, on a : $n_{aq} = C_I V_E = 16,4.10^{-6} \text{ moles}$ dans la phase aqueuse. $R = \frac{n_{totale} - n_{aq}}{n_{totale}} = \frac{0,0234.40.10^{-3} - 16,4.10^{-6}}{0,0234.40.10^{-3}} = 98\%$ On a :
C4	$K = \frac{\frac{n_{totale} - n_{aq}}{V_{solvant}}}{\frac{n_{taq}}{V_{aq}}} = R. \frac{40}{20} = 1,96 \approx 2$
C5	

C6a	Tâche en face de l'acide benzoïque donc en contient + autres produits
C6b	Présence d'alcool benzylique