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 : $MnO_4^- + 2H_20 + 3e^- = MnO_2 + 4HO^-$ $C_6H_5CH_2OH + 5HO^- = C_6H_5CHOO^- + 4H_2O + 4e^-$ 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 : $M_{Alccol} = 7.12 + 8.1 + 1.16 = 108\ g/mol$ soit une quantité de matière : $n_{Alccol} = \frac{1,04.2}{108} = 0,0192\ moles$ De même : $n_{Permanganate} = 0,03\ mole$ On a donc : $\frac{n_{Permanganate}}{n_{alcool}} = 1,56 > \frac{4}{3}\left(stoechiométrie\right)$ 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 : $CH_3CH_2OH + 5HO^- = CH_3COO^- + 4H_2O + 4e^-$

AII7	L'acide benzoïque précipite en milieu acide : $C_6H_5COO^- + H_3O^+ = C_6H_5COOH(s) + H_2O$
AII8	Formation de liaison H avec le solvant polaire eau. La solubilité décroît quand la température diminue, on achève la précipitation.

AII9	$M_{Acide\ Benzoique} = 7.12 + 6.1 + 2.16 = 122\ g/mol$ Si les réactions de précipitation et d'oxydation quasi-totale, on récupère 0,0192 mole d'acide soit une masse de : 2,34 g. Le rendement de la synthèse est défini par : $r = 100\dfrac{n(acide\ benzoique)}{n(alcool\ benzylique)}$ en %
AII10	Banc Koffler avec gradient de température régulier de 50 à 250 °C
AII11	Séparation progressive par mesure du point de fusion.

BI-1	Prendre garde aux projections cause de brûlures = Lunettes et gants recommandés
BI-2	$HO^- + H_3O^+ = 2H_2O$ $K = \dfrac{1}{K_e} = 10^{14} >> 1$ Réaction quasi totale
BI-3	$n_A = n_B \Rightarrow C_A V_A = C_B V_B$ $soit : C_B = \dfrac{C_A V_A}{V_B} = \dfrac{0,010.18,3}{10} = 0,0183 mol/L$ A l'équivalence, $M_{Soude} = 40\ g/mol$ On a donc pesé 0,01 mole de soude soit $C_B = 0,02\ mol/L$ 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	$K = \dfrac{K_a}{K_e} = 10^{9,8} >> 1$ 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 : $C_{Acide\ Benzoique} = \dfrac{0,0183.12,8}{30} = 0,00781\ mol/L$ 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	$C_6H_5COOH + H_2O = C_6H_5COO^- + H_3O^+$ $\dfrac{C_a}{3}$ 0 ε $\dfrac{C_a}{3} - h$ h h Pour V =0 , on a la RP : $\dfrac{h^2}{\frac{C_a}{3} - h} = K_a$ A l'équilibre : $pH = \dfrac{1}{2}\left[pK_a + p\left(\dfrac{C_a}{3}\right)\right] = 3,1$ En négligeant la dissociation de l'acide : On a un taux de dissociation de 9,1%.

BII-9	Présence d'un dépôt solide après agitation de 15minutes assure une assure une saturation de la solution. La solubilité vaut donc en supposant la solution saturée : $s = \frac{0,0234.122}{1} = 2,9\ g/L$
BII-10-a	$C_6H_5COO^- + H_2O = C_6H_5COOH + HO^-$ C_0 0 ε $C_0 - \omega \approx C_0$ ω ω A l'équilibre : $\frac{\omega^2}{C_0} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-9,8}$ avec $C_0 = \frac{50}{144} = 0,347\ mol/L$ puisque : $M_{Benzoate} = 7.12 + 5.1 + 2.16 + 23 = 144\ g/mol$ D'où $pOH = 5,1 \quad et \quad pH = 8,9$
BII-10-b	On a alors : $\frac{[Acide]}{[Base]} = 10^{pk_a - pH} = \frac{[Acide]}{0,347 - [Acide]}$ soit pour la « concentration » massique : : $(Acide) = \frac{0,347.10^{pk_a - pH}.122}{1 + 10^{pk_a - pH}} \approx 42,3g/L$ On aurait pu obtenir directement ce résultat en remarquant que l'acide est l'espèce prédominante : $(Acide) \approx 0,347.122 \approx 42,3g/L$, 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-10-b	La solution étant saturée, on a dans 100mL 0,29g d'acide en solution. On a formé en tout (en solution + précipité) : $\frac{0,347}{10}.122 = 4,23g$ d'où la masse précipitée : 4,23-0,29=3,94 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 : $n_{aq} = C_1V_E = 16,4.10^{-6}\ moles$ dans la phase aqueuse. On a : $R = \frac{n_{totale} - n_{aq}}{n_{totale}} = \frac{0,0234.40.10^{-3} - 16,4.10^{-6}}{0,0234.40.10^{-3}} = 98\%$
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