

1.A.1	Acide : un acide au sens de Brønsted est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .		1
1.A.2	Réaction de l'acide benzoïque avec l'eau : $C_6H_5CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5CO_2^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		1
1.A.3	Domaine de prédominance : $C_6H_5CO_2H_{(aq)}$ prédomine en dessous de $pH = 4.2$ (nettement si $pH < 3.2$) $C_6H_5CO_2^-_{(aq)}$ prédomine au dessus de $pH = 4.2$ (nettement si $pH > 5.2$)		1
1.B.1	Utilisation d'un chauffage à reflux. Il permet d'augmenter la température du milieu réactionnel et donc d'accélérer la réaction. D'autre part, le réfrigérant à boules permet de condenser les vapeurs, ainsi le volume du milieu réactionnel reste constant.		2
1.B.2	Composé recueilli sur le filtre : lors du chauffage, il apparaît un précipité marron de dioxyde de manganèse $MnO_2(s)$, celui-ci est recueilli dans le filtre du Büchner.		1
1.B.3	Quantité de matière n_1 d'alcool benzylique : $m = V \rho$ et $n = m / M = V \rho / M$ $n_1 = 2,50 \times 1,05 / 108 = 2,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 24,3 \text{ mmol.}$ Quantité de matière n_2 d'ion permanganate : $KMnO_{4(s)} = K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$ donc $n(KMnO_4) \text{ apporté} = n_2(MnO_4^-)$ $n_2 = m / M = 4,50 / 158 = 2,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 28,5 \text{ mmol.}$		2
Total page			12

1.B.4	Équation chimique	$3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + 4 \text{MnO}_4^- = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + 4 \text{MnO}_2 + \text{HO}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$						3	
	État du système	Avcmt (mmol)	Quantités de matière (mmol = 10^{-3} mol)						
	État initial	0	24,3	28,5	0	0	excès		Solvant
	État intermédiaire	x	24,3 - 3x	28,5 - 4x	3x	4x	excès		Solvant
	État final si la réaction est totale	x_{max}	24,3 - $3x_{\text{max}}$	28,5 - $4x_{\text{max}}$	$3x_{\text{max}}$	$4x_{\text{max}}$	excès		Solvant
	<p>Quel est le réactif limitant ?</p> <p>Si l'alcool benzylique est le réactif limitant : $24,3 - 3 x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}1} = 8,1 \text{ mmol}$</p> <p>Si l'ion permanganate est le réactif limitant : $28,5 - 4 x_{\text{max}} = 0$, soit $x_{\text{max}2} = 7,1 \text{ mmol}$</p> <p>$x_{\text{max}2} < x_{\text{max}1}$, le réactif limitant est l'ion permanganate, l'alcool est en excès.</p>							3	
1.B.5	<p>Phase supérieure 1 : la phase supérieure contient le liquide de densité la plus faible donc le cyclohexane de densité 0,78 inférieure à celle de l'eau. Cette phase organique contient l'excès d'alcool benzylique (plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau).</p> <p>Phase inférieure 2 : phase aqueuse contenant le benzoate de sodium. Le benzoate de sodium est plus soluble dans l'eau que dans le cyclohexane, il se retrouvera dans la phase aqueuse de densité proche de 1.</p>							2	
1.C.1	La solubilité de l'acide benzoïque diminue avec la température (voir tableau de données) ; la quantité d'acide benzoïque qui va précipiter sera donc plus importante à froid. De plus, la réaction est exothermique.							1	
1.C.2	<p>Quantité de matière $n_{3\text{max}}$ d'acide benzoïque maximale :</p> <p>Si la réaction est totale, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 3 x_{\text{max}2}$</p> <p>$n_{3\text{max}} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = 3 \times 7,1 = 21,3 \text{ mmol}$</p>							1	
1.C.3	Méthode d'identification et de vérification de la pureté : on peut utiliser un banc Kofler (détermination de la température de fusion) ou on peut réaliser une chromatographie sur couche mince.							1	
1.C.4	<p>Rendement : $\eta = m_3 \text{ obtenue} / m_3 \text{ maximale} = n_3 / n_{3\text{max}} = m / (M n_{3\text{max}})$</p> <p>$\eta = 1,20 / (122 \times 21,3 \cdot 10^{-3}) = 0,46 = 46 \%$</p>							2	
Total page							15		

2.A.1	<p>Diagramme de prédominance de l'EDTA :</p> <p>H_4Y prédomine si $pH < 2$ H_3Y^- prédomine si $2 < pH < 2,7$ H_2Y^{2-} prédomine si $2,7 < pH < 6,2$ HY^{3-} prédomine si $6,2 < pH < 10,3$ Y^{4-} prédomine si $10,3 < pH$</p>		2
2.A.2	<p>Formule de Y^{4-} :</p> $\begin{array}{c} ^-OOCCH_2 \\ \diagdown \\ N-CH_2-CH_2-N \\ \diagup \\ ^-OOCCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2COO^- \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ CH_2COO^- \end{array}$		1
2.A.3	<p>Domaine de pH :</p> <p>D'après le diagramme de prédominance, Y^{4-} est majoritaire si $pH > 10,3$</p>		1
2.B.1	<p>Indicateur à utiliser :</p> <p>l'indicateur approprié est le NET car il complexe les deux ions Ca^{2+} et Mg^{2+}</p>		1
2.B.2	<p>Rôle de la solution tampon :</p> <p>la solution tampon permet de maintenir le pH du mélange réactionnel à une valeur voisine de 10.</p>		1
2.B.3	<p>Changement de couleur observé :</p> <p>Avant l'équivalence, l'EDTA est le réactif limitant et les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont en excès, le NET forme donc un complexe rouge avec ces ions. Après l'équivalence, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont entièrement consommés et le NET n'est plus complexé, il est bleu dans cette zone de pH, donc à l'équivalence on observe le passage du rouge au bleu.</p>		3
2.B.4	<p>Les deux ions réagissent avec l'EDTA donc les deux réactions de dosage sont :</p> $Ca^{2+} + Y^{4-} = CaY^{2-}$ $Mg^{2+} + Y^{4-} = MgY^{2-}$		2
2.B.5	<p>Relation à l'équivalence :</p> <p>A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques donc on peut écrire :</p> $n(Ca^{2+}) + n(Mg^{2+}) = n(Y^{4-})$		2
2.B.6	<p>Dureté totale D :</p> <p>cette relation devient : $[Ca^{2+}] V_E + [Mg^{2+}] V_E = c V_1$ $([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) V_E = D V_E = c V_1$ D'où : $D = (c V_1) / V_E$</p>		2
2.B.7	<p>Calcul de D en TH :</p> $D = (1,00 \cdot 10^{-2} \times 13,5) / 20,0 = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $D = 67,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 67,5 \text{ TH}$		2
Total page			17

2.B.8	Indicateur coloré approprié : l'indicateur approprié est le Patton et Reeder car il complexe seulement l'ion Ca^{2+} .		1
2.B.9	Changement de couleur observé : Avant l'équivalence l'indicateur est sous forme complexé donc rouge car le pH est voisin de 12. Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions Ca^{2+} et l'indicateur n'est plus complexé donc il est bleu ; donc à l'équivalence on observe le passage du rouge au bleu.		3
2.B.10	Réaction de dosage : l'EDTA réagit d'abord avec Ca^{2+} car le complexe est plus stable qu'avec Mg^{2+} , donc la réaction du dosage est : $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CaY}^{2-}$ (les ions Mg^{2+} sont sous forme de précipité $\text{Mg}(\text{OH})_2$)		1
2.B.11	Expression littérale de la dureté calcique : A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques donc on peut écrire : $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Y}^{4-})$ soit $[\text{Ca}^{2+}] V_E = c V_2$ d'où : $D_C = (c V_2) / V_E$		2
2.B.12	Calcul de la dureté calcique : $D_C = (1,00 \cdot 10^{-2} \times 10,1) / 20,0 = 5,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $D_C = 50,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 50,5 \text{ TH}$		2
2.B.13	Calcul de $[\text{Mg}^{2+}]$: par différence on peut obtenir : $[\text{Mg}^{2+}] = D - D_C = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$		1
2.B.14	Calcul des concentrations massiques et comparaison avec l'étiquette : La concentration massique s'obtient en multipliant la concentration molaire par la masse molaire de l'ion : $c_m(\text{Ca}^{2+}) = [\text{Ca}^{2+}] M(\text{Ca}) = 5,05 \cdot 10^{-3} \times 40,1 = 0,202 \text{ g.L}^{-1} = 202 \text{ mg.L}^{-1}$ $c_m(\text{Mg}^{2+}) = [\text{Mg}^{2+}] M(\text{Mg}) = 1,7 \cdot 10^{-3} \times 24,3 = 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1} = 41,3 \text{ mg.L}^{-1}$ Les valeurs obtenues sont très voisines de celles de l'étiquette de la bouteille (écarts relatifs : 0% et 4,0%)		3
Total page			13

3.A.1	Formule d'un acide carboxylique : $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$		1
3.A.2	Principe d'une extraction liquide-liquide : Un produit C est mélangé à d'autres constituants dans un solvant S ₁ . Pour l'extraire, on ajoute un solvant S ₂ , non miscible à S ₁ , dans lequel C est plus soluble que dans S ₁ . On agite le milieu (en utilisant une ampoule à décanter) puis on laisse décanter. C passe majoritairement dans S ₂ . Si les autres produits sont presque insolubles dans S ₂ , alors après séparation des deux phases, on obtient C presque pur dans S ₂ . Il suffit alors d'éliminer le solvant S ₂ (très souvent par distillation sous pression réduite avec un évaporateur rotatif).		3
3.A.3	Définir le coefficient de partage de l'équilibre : $K = [\text{CS}]/[\text{CE}]$		1
3.B.1	C ₆ H ₅ COOH doit être très soluble dans le solvant et ce solvant ne doit pas être miscible à l'eau donc on choisit l'éther éthylique. On peut éventuellement prendre le dichlorométhane.		2
3.B.2	Réaction du dosage : $\text{AH} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$		1
3.B.3	A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques donc on peut écrire : $n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} \text{ soit } C_{A0} = C_B V_{\text{Be0}} / V_A = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$		2
3.B.4	Ampoule à décanter : Phase supérieure = phase organique : éther (moins dense que l'eau) + acide benzoïque (majoritaire) Phase inférieure = Phase aqueuse : acide benzoïque, ion benzoate (très minoritaire) En effet, le pH est inférieur à 4 donc on est dans le domaine de prédominance de la forme acide. Rq : avec le dichlorométhane, les phases sont inversées.		3
3.B.5	Concentration C _{A1} et quantité d'acide n ₁ : $n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} \text{ soit } C_{A1} = C_B V_{\text{Be1}} / V_A = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ $n_1 = C_{A1} V_E = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$		2
Total page			15

3.B.6	Quantité d'acide initialement présente n_0 : $n_0 = C_{A0} V_E = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$		1
3.B.7	Quantité n_S d'acide extraite par le solvant S : Conservation de la matière : $n_0 = n_1 + n_S$ $n_S = n_0 - n_1 = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$		2
3.B.8	Exprimer le coefficient de partage K et calculer sa valeur : $K = C_S / C_E = (n_S / V_S) / (n_1 / V_E) = 110$		2
3.B.9	Rendement R de l'extraction : $R = n_S / n_0 = 9,0 / 9,2 = 0,98 = 98\%$		1
3.C.1	Quantité de matière d'acide benzoïque n_{1S} dans la phase organique après la première extraction : $K = C_S / C_E = (n_{1S} / V_S) / ((n_0 - n_{1S}) / V_E)$ $K (n_0 - n_{1S}) / V_E = n_{1S} / V_S$ $K n_0 V_S - K n_{1S} V_S = n_{1S} V_E$ $K n_0 V_S = n_{1S} K V_S + n_{1S} V_E$ $n_{1S} = K n_0 V_S / (K V_S + V_E)$ La valeur du coefficient de partage K étant de 110, calculer la valeur de n_{1S} en fonction de n_0 : $n_{1S} = 0,965 n_0$		3 1
3.C.2	Quantité d'acide restante dans la phase aqueuse n_{1E} en fonction de n_0 : $n_{1E} = n_0 - n_{1S} = 0,035 n_0$		1
3.C.3	Quantité de matière d'acide benzoïque n_{2S} dans la phase organique après la deuxième extraction en fonction de n_0 : $n_{2S} = 0,965 n_{1E} = 0,965 \times 0,035 n_0 = 0,034 n_0$		2
3.C.4	Quantité totale d'acide benzoïque n_T extraite en fonction de n_0 : $n_T = n_{1S} + n_{2S} = 0,999 n_0$		1
3.C.5	Rendement de cette extraction multiple. Commenter le résultat. $R = n_T / n_0 = 0,999 = 99,9\%$ Une extraction multiple est plus efficace qu'une extraction simple.		2
3.D.1	A l'aide de la question 3.C.1 exprimer le rendement de l'extraction en fonction de K, V_E et V_S : $R = n_S / n_0 = K V_S / (K V_S + V_E)$		1
3.D.2	Comparer les rendements pour les deux extractions. $R (\text{ac propanoïque}) = 0,75 = 75\%$ $R (\text{ac benzoïque}) = 0,99 = 99\%$		2
3.D.3	Conclure sur l'influence du coefficient de partage sur l'extraction : Plus le coefficient de partage est grand, plus l'extraction est efficace.		1
Total page			20