

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPECIALITÉ

Session 2023

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

Sciences physiques et chimiques en laboratoire

Durée de l'épreuve : **3 heures**

*L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue » est autorisé.*

Dès que ce document vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce document compose 16 pages numérotées de 1/16 à 16/16.

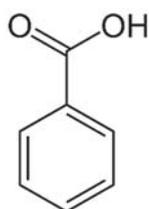
Les pages 14, 15 et 16 sont à rendre avec la copie.

Synthèse et contrôle d'un additif alimentaire : l'acide benzoïque

Les additifs alimentaires sont des substances ajoutées en faible quantité aux aliments afin d'en améliorer le goût, la texture ou l'apparence. Ces substances sont décomposées en plusieurs groupes en fonction de leur rôle : colorant, conservateur, antioxydant ou bien exhausteur de goût.

L'acide benzoïque C_6H_5-COOH référencé sous le code E210 est couramment utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme agent de conservation.

Sa formule topologique est donnée ci-dessous :



Le sujet comporte quatre parties indépendantes. Le candidat peut les traiter dans l'ordre de son choix.

Partie A	Différentes voies de synthèse de l'acide benzoïque	6 points
Partie B	Fonctionnement du bain thermostaté utilisé lors de la synthèse en laboratoire	4 points
Partie C	Détermination de la pureté de l'acide benzoïque synthétisé	4 points
Partie D	Mesure granulométrique d'une poudre d'acide benzoïque utilisée dans l'industrie alimentaire	6 points

Partie A – Différentes voies de synthèse de l'acide benzoïque

1. Synthèse industrielle de l'acide benzoïque

Dans l'industrie, l'acide benzoïque peut être préparé à chaud ($T = 150\text{ °C}$) et sous pression ($P = 2,5\text{ bar}$) par oxydation du toluène de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ avec le dioxygène en présence d'un catalyseur : le pentoxyde de vanadium V_2O_5 .

On donne les couples oxydant / réducteur suivants : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$
 $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

- Q1.** Définir une réaction d'oxydation.
Q2. Écrire les équations de demi-réaction électronique pour chaque couple redox.
Q3. Vérifier que l'équation de réaction modélisant la transformation chimique du toluène en acide benzoïque lors de la synthèse industrielle peut s'écrire :

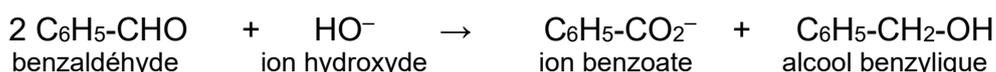


- Q4.** Expliquer le rôle d'un catalyseur.

2. Synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire

Au laboratoire, l'acide benzoïque est obtenu à partir du benzaldéhyde en réalisant une réaction de Cannizzaro (voir document 1 ci-dessous) suivie d'une acidification du milieu réactionnel. Le document 2 présente le protocole expérimental de la synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire.

Document 1 : équation de la réaction de Cannizzaro



Document 2 : protocole d'obtention de l'acide benzoïque au laboratoire

- Introduire dans un ballon équipé d'un barreau aimanté 14,0 mL de benzaldéhyde, 14,0 g de pastilles d'hydroxyde de potassium et 20 mL d'eau.
- Réaliser un montage à reflux et chauffer à ébullition douce pendant 30 minutes.
- Arrêter le chauffage et ajouter 20 mL d'eau au mélange réactionnel jusqu'à obtention d'une solution homogène.
- Refroidir puis verser la solution dans une ampoule à décanter.
- Rincer le ballon avec 30 mL d'éther diéthylique et ajouter cette phase éthérée à la solution dans l'ampoule à décanter.
- Laisser décanter et recueillir la phase aqueuse et la phase éthérée dans deux erlenmeyers différents.
- Placer l'erlenmeyer contenant la phase aqueuse dans un bain de glace et verser avec précaution de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 2,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à précipitation complète de l'acide benzoïque.
- Filtrer et rincer les cristaux à l'eau froide puis les sécher.

Document 3 : données physico-chimiques et sécurité				
Espèce chimique	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·mL ⁻¹)	Solubilité et miscibilité	Sécurité
Benzaldéhyde	106,0	1,04	- Peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique - Très soluble dans l'alcool benzylique	
Alcool benzylique	108,0	1,04	- Peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique	
Acide benzoïque	122,0		- Solubilité dans l'eau : 1,5 g·L ⁻¹ à 10 °C ; 2,4 g·L ⁻¹ à 25 °C ; 68 g·L ⁻¹ à 95 °C - Très peu soluble dans l'éther diéthylique	
Ion benzoate			- Très soluble dans l'eau - Insoluble dans l'éther diéthylique	
Hydroxyde de potassium solide	56,1		Très soluble dans l'eau	
Ether diéthylique	74	0,70	Peu soluble dans l'eau Température d'ébullition : $\theta_{éb} = 35\text{ °C}$	
Acide chlorhydrique				

Analyse du protocole expérimental

- Q5.** Indiquer les deux produits qui se forment lors de la transformation chimique qui se déroule durant l'étape (b) du **document 2**.
- Q6.** À l'aide des données du **document 3**, expliquer, en justifiant la réponse, le rôle de l'éther diéthylique au cours de la synthèse.
- Q7.** Sur le **DOCUMENT RÉPONSE 1** à **RENDRE AVEC LA COPIE**, compléter le schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la composition des phases 1 et 2. Justifier la réponse.

Couples acide / base : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH(aq)} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^{\text{-}}(\text{aq})$; $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$

- Q8.** En utilisant les couples acide / base ci-dessus, écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir l'acide benzoïque, lors de l'étape d'acidification (étape g).

Q9. Justifier l'intérêt de placer l'erlenmeyer dans un bain de glace.

Identification du réactif limitant et détermination du rendement de la synthèse

Q10. Déterminer la valeur de la quantité de matière des réactifs introduits dans le ballon.

Q11. Montrer que le réactif limitant est le benzaldéhyde.

Après la synthèse en laboratoire, on obtient une masse $m_1 = 6,45$ g de cristaux d'acide benzoïque.

Q12. Sachant que la quantité de matière maximale possible d'acide benzoïque vaut $6,85 \times 10^{-2}$ mol, calculer le rendement de la synthèse au laboratoire.

Mécanisme réactionnel

Q13. Sur le **DOCUMENT RÉPONSE 2**, à **RENDRE AVEC LA COPIE**, entourer de deux façons différentes qui sont à préciser sur le schéma, le site électrophile du benzaldéhyde et le site nucléophile de l'ion hydroxyde.

Partie B – Fonctionnement du bain thermostaté utilisé lors de la synthèse en laboratoire

Le chauffage du ballon lors de la synthèse de l'acide benzoïque est effectué par un bain d'huile thermostaté.

On considère un bain contenant un volume $V_0 = 5,0$ L d'huile de silicone chauffé à la température $\theta_{huile} = 150$ °C. La surface libre de ce bain est : $S_0 = 400$ cm².



D'après :

<https://www.directindustry.fr/>

Document 4 : quelques caractéristiques de l'huile de silicone

- capacité thermique massique : $c_{hs} = 1800$ J·kg⁻¹·K⁻¹ ;
- masse volumique : $\rho_{hs} = 950$ kg·m⁻³ = 0,950 kg·L⁻¹ ;
- température de fusion : $\theta_f = 50$ °C ;
- température d'ébullition : $\theta_{éb} = 315$ °C.

L'huile se refroidit par rayonnement et par convection à l'interface huile / air du bain. Dans ces conditions, on peut montrer que la puissance perdue par le bain vaut 125 W, lorsque la température de l'air ambiant vaut $\theta_{air} = 20$ °C et que la température de l'huile vaut environ $\theta_{huile} = 150$ °C.

Le bain d'huile est à la température 150 °C. Le chauffage du bain d'huile s'arrête alors.

Q14. Montrer en effectuant un bilan d'énergie appliqué au système {huile de silicone contenue dans le bain thermostaté} que le temps au bout duquel sa température baisse de $\Delta\theta = 1$ °C vaut :

$$\Delta t = 68 \text{ s.}$$

Données :

- le maintien du chauffage est assuré par une résistance électrique dont la puissance est telle qu'elle permet d'augmenter la température de l'huile de 1 °C en 15 s ;
- le bain possède une régulation de température « Tout Ou Rien » (TOR) à deux niveaux de consigne (deux valeurs de seuil) : la valeur programmée et cette même valeur moins 1 °C.

Q15. À l'aide des données ci-dessus, répondre aux trois questions suivantes :

- déterminer la grandeur réglée du dispositif de chauffage au bain d'huile et ses deux valeurs de seuil ;
- donner la grandeur réglante ;
- déterminer la grandeur perturbatrice.

Q16. Compléter le schéma de la boucle de régulation sur le **DOCUMENT RÉPONSE 3**, à **RENDRE AVEC LA COPIE** :

- en nommant l'actionneur ;
- puis en plaçant sur les flèches les lettres :
 - **W** pour la consigne ;
 - **X** pour la mesure ;
 - **Y** pour la commande ;
 - **Z** pour la perturbation.

Q17. Sur le graphe d'activité de l'actionneur sur le **DOCUMENT RÉPONSE 4**, à **RENDRE AVEC LA COPIE** :

- dessiner l'évolution temporelle de la température mesurée sachant que la température initiale est $\theta_{\text{seuil } 2}$;
- indiquer les valeurs de t_1 , t_2 et t_3 , en utilisant les résultats et les données des questions **Q14** et **Q15**.

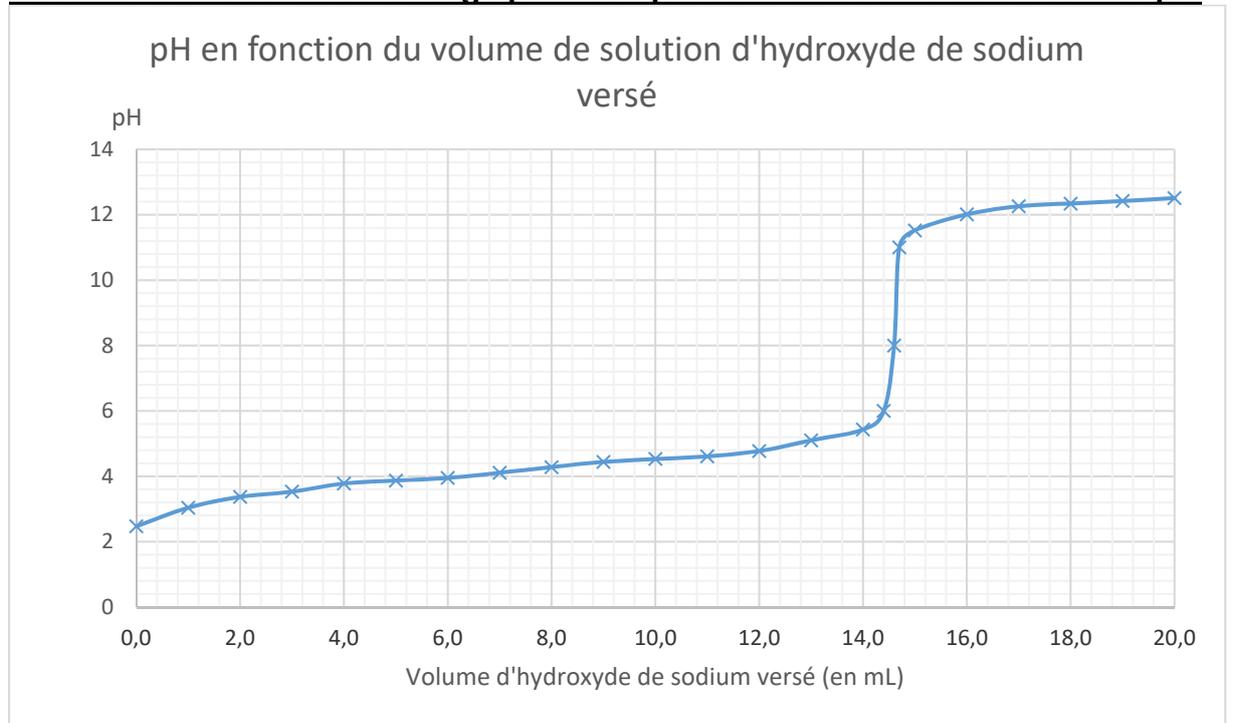
Partie C – Détermination de la pureté de l'acide benzoïque synthétisé

Pour déterminer précisément la pureté des cristaux obtenus à l'issue de la synthèse de l'acide benzoïque en laboratoire, on réalise en premier lieu une solution S_A contenant les cristaux obtenus lors de la synthèse :

- on dissout une masse $m_2 = 0,50$ g de ces cristaux dans une fiole jaugée de 250 mL ;
- on ajoute un peu d'eau puis on agite la fiole pour dissoudre les cristaux ;
- on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- on agite pour obtenir une solution homogène.

On effectue ensuite un titrage direct d'un volume $V_A = 20,0$ mL de la solution S_A par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) ; \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On réalise un suivi pH-métrique et on trace l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.

Document 5 : courbe du dosage pH-métrique de la solution d'acide benzoïque



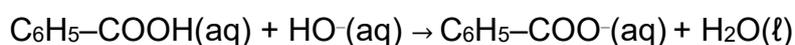
Données :

$\text{pK}_{a1} (\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-(\text{aq})) = 4,2$

$\text{pK}_e = 14$

Q18. Réaliser un schéma légendé du montage utilisé pour le dosage.

L'équation de la réaction support du titrage de la solution d'acide benzoïque par l'hydroxyde de sodium est :



Q19. Montrer que la constante d'équilibre K de cette réaction peut s'exprimer de la façon suivante :

$$K = \frac{K_{a1}}{K_e}$$

On considère qu'une transformation chimique est quantitative (ou totale), si la valeur de la constante d'équilibre de la réaction associée est supérieure à 10^4 .

Q20. Justifier si la transformation chimique support du titrage est quantitative ou non.

Q21. Déterminer graphiquement la valeur du volume V_E versé jusqu'à l'équivalence, en faisant apparaître le tracé sur le **DOCUMENT RÉPONSE 5** à **RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q22. Déterminer la valeur de la masse m_A d'acide benzoïque contenue dans la solution S_A .

Donnée : $M_{\text{acide benzoïque}} = 122,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. Toute démarche sera valorisée.

La pureté p d'une espèce chimique X contenue dans un échantillon est définie par le rapport entre la masse m_X^{pur} d'espèce chimique X pure contenue dans la masse m_e de l'échantillon et la masse m_e de l'échantillon :

$$p = \frac{m_X^{\text{pur}}}{m_e}$$

Q23. Calculer la pureté de l'acide benzoïque contenu dans l'échantillon étudié.

Partie D – Mesure granulométrique d'une poudre d'acide benzoïque utilisée dans l'industrie agroalimentaire

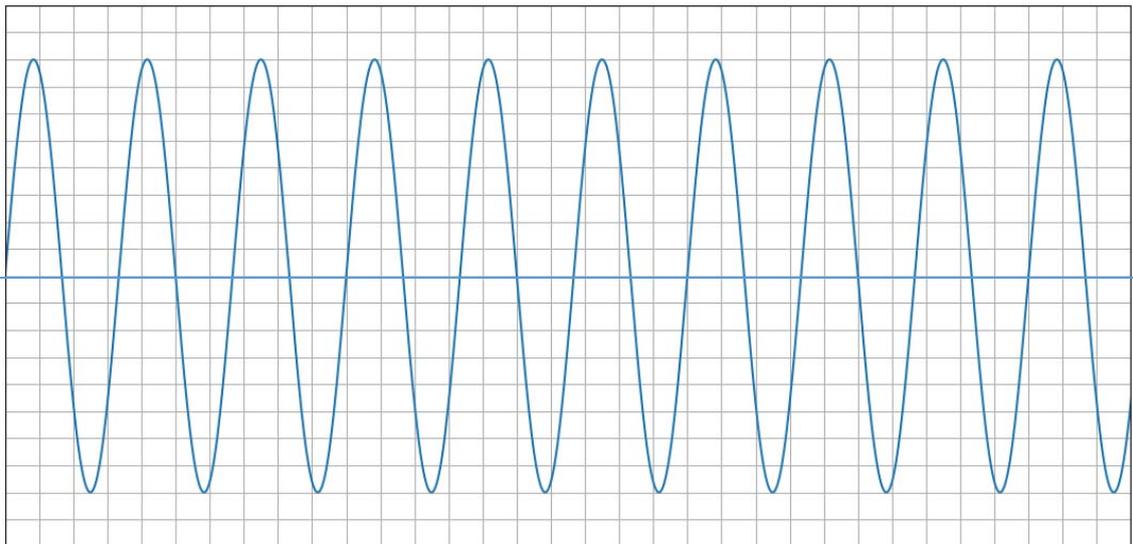
Dans l'industrie agroalimentaire, l'acide benzoïque peut être utilisé sous la forme d'une poudre. La granulométrie par diffraction laser est un des moyens de contrôler la dimension des grains de la poudre.

Homogénéisation de l'échantillon analysé

Avant de réaliser la mesure granulométrique, on soumet l'échantillon à l'action d'un homogénéisateur ultrasonique constitué d'un générateur relié à un émetteur ultrasonique et d'une sonotrode. Ceci permet d'avoir une figure de diffraction plus représentative.

L'émetteur à ultrason est de fréquence inconnue. On mesure la fréquence émise par l'émetteur (US), à l'aide d'un récepteur ultrasonore. Le signal de sortie u_1 du récepteur est donné sur l'oscillogramme du document 6.

Document 6 : oscillogramme du signal u_1 en sortie du récepteur



Sensibilité verticale : 1 V / div

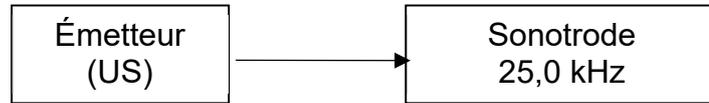
Sensibilité horizontale : 5 μ s / div

Q24. Donner le nom de la grandeur mesurée par le récepteur et le nom de la grandeur en sortie, observée sur l'oscillogramme, puis déterminer la valeur de la fréquence des ondes ultrasonores.

« La sonotrode est une pièce métallique ou outil qui est soumis à de l'ultrason, et restitue cette énergie vibratoire dans un élément à appliquer (gaz, liquide, tissus ou solide). Suivant une plage de fréquence standard d'utilisation de l'ultrason (de 20 kHz à 70 kHz), la sonotrode résonne en fréquence en se "contractant" et en se "dilatant" x fois par seconde (x étant la fréquence) avec une amplitude de quelques micromètres (environ de 13 à 130 μ m). »

D'après : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Sonotrode>

On schématise le montage constitué par l'émetteur à ultrason (US) précédent et la sonotrode, permettant de réaliser l'homogénéisation de l'échantillon d'acide benzoïque étudié. Sur la sonotrode, le constructeur a précisé une valeur caractéristique homogène à une fréquence.



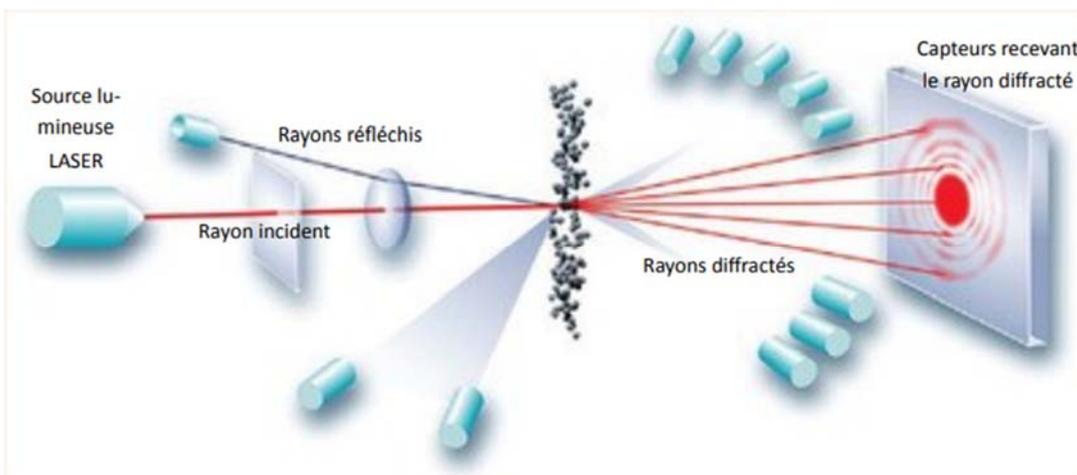
Q25. Expliquer pourquoi la valeur de la fréquence pour la sonotrode est précisée sur le schéma précédent puis montrer que l'émetteur (US) utilisé n'est pas adapté à la sonotrode choisie dans le schéma ci-dessus.

Exploitation d'une figure de diffraction obtenue à l'aide d'un granulomètre en considérant le grain d'acide benzoïque

Le principe du granulomètre laser repose sur la diffraction de la lumière par les grains constituant la poudre d'acide benzoïque.

Document 7 : granulomètre laser	
 <p>D'après www.wikipedia.org</p>	<p>L'appareil ci-contre permet de mesurer la taille de particules allant de 40 nm à 2500 µm tout en occupant un encombrement extrêmement réduit. Deux diodes laser de longueurs d'onde 635 nm et 830 nm sont utilisées dans cet instrument de mesure.</p>

Le schéma de principe est représenté ci-dessous :



D'après <https://presen-pp.normandie-univ.fr/>

La source lumineuse du granulomètre est une diode laser de longueur d'onde $\lambda = 635 \text{ nm}$.

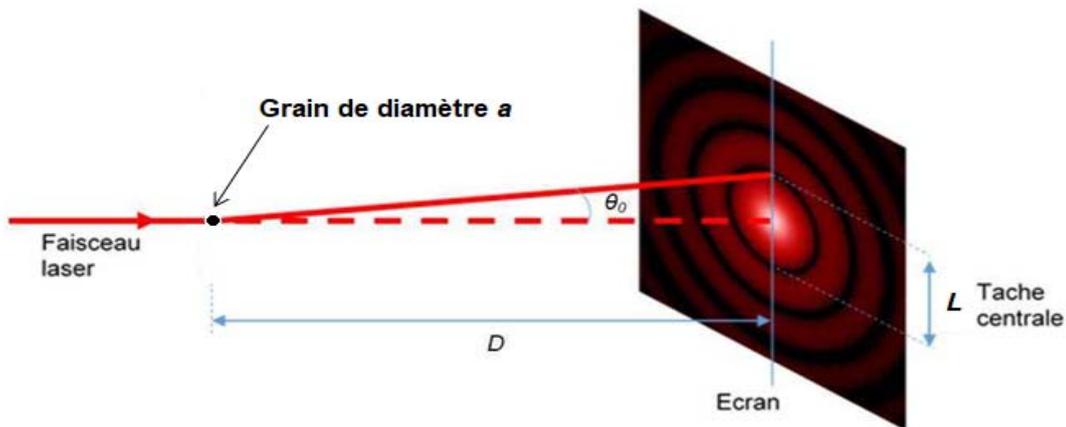
La figure de diffraction obtenue à partir de l'échantillon en suspension est complexe. Pour simplifier, on ne considère par la suite que la diffraction due à un seul grain de poudre sphérique de diamètre a .

Document 8 : modélisation de la diffraction par un grain sphérique

La figure de diffraction obtenue à partir d'un grain sphérique de diamètre a est constituée de cercles concentriques alternativement brillants et sombres. La tache centrale possède un rayon angulaire θ_0 tel que :

$$\sin\theta_0 = \frac{1,22 \times \lambda}{a}$$

λ : longueur d'onde du faisceau laser, exprimée en mètre ;
 a : diamètre du grain, exprimé en mètre ;
 θ_0 : demi-angle au sommet, exprimé en radian.



Données :

L'écran est placé à une distance $D = 2,00 \text{ m}$ du grain.

La largeur de la tache centrale L est faible devant la distance D .

L'angle θ_0 étant faible, on peut effectuer les approximations suivantes :

$\sin \theta_0 \approx \theta_0$ et $\tan \theta_0 \approx \theta_0$.

Q26. Exprimer θ_0 en fonction de L et D .

Q27. En déduire que $L = \frac{2,44 \times \lambda \times D}{a}$

L'écran est constitué d'un capteur CCD. On peut mesurer la largeur de la tache centrale, grâce à l'outil numérique de traitement des données du capteur CCD : $L = 2,4990 \text{ cm}$.

Q28. Déterminer la valeur a du diamètre du grain.

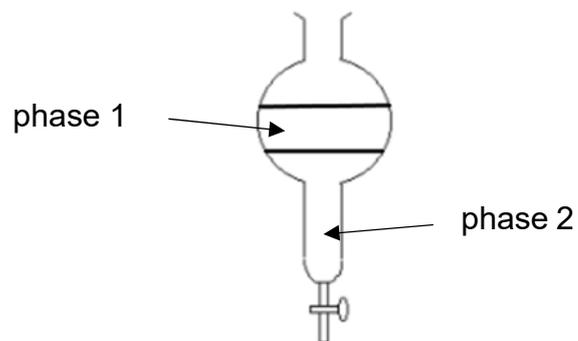
Dans l'industrie agroalimentaire, l'acide benzoïque est réduit en une poudre dont les grains doivent avoir un diamètre inférieur à $d_0 = 138 \mu\text{m}$. Ceci permet une meilleure circulation dans les conduits et son incorporation dans les aliments.

Q29. En déduire si le grain peut être utilisé dans l'industrie alimentaire.

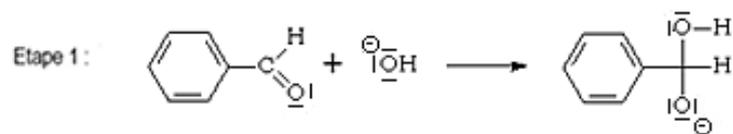
DOCUMENTS RÉPONSES

À RENDRE AVEC LA COPIE

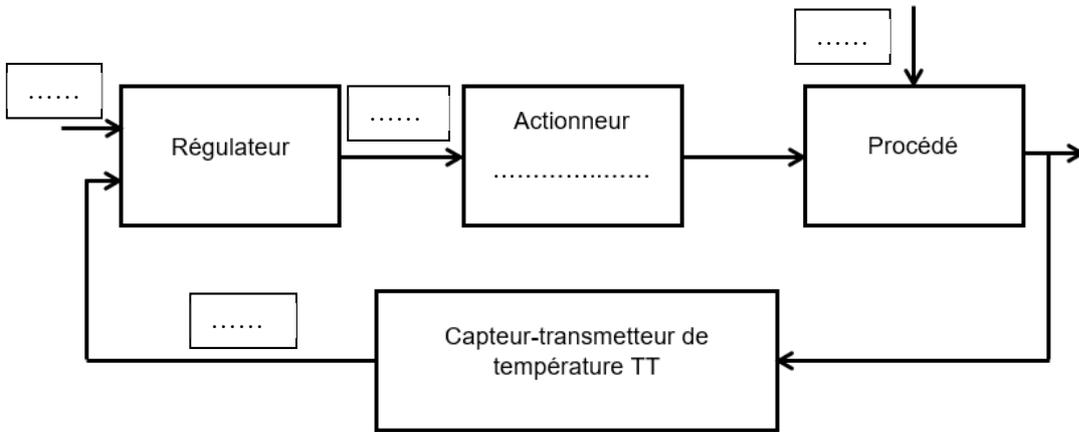
DOCUMENT RÉPONSE 1 (Q7)



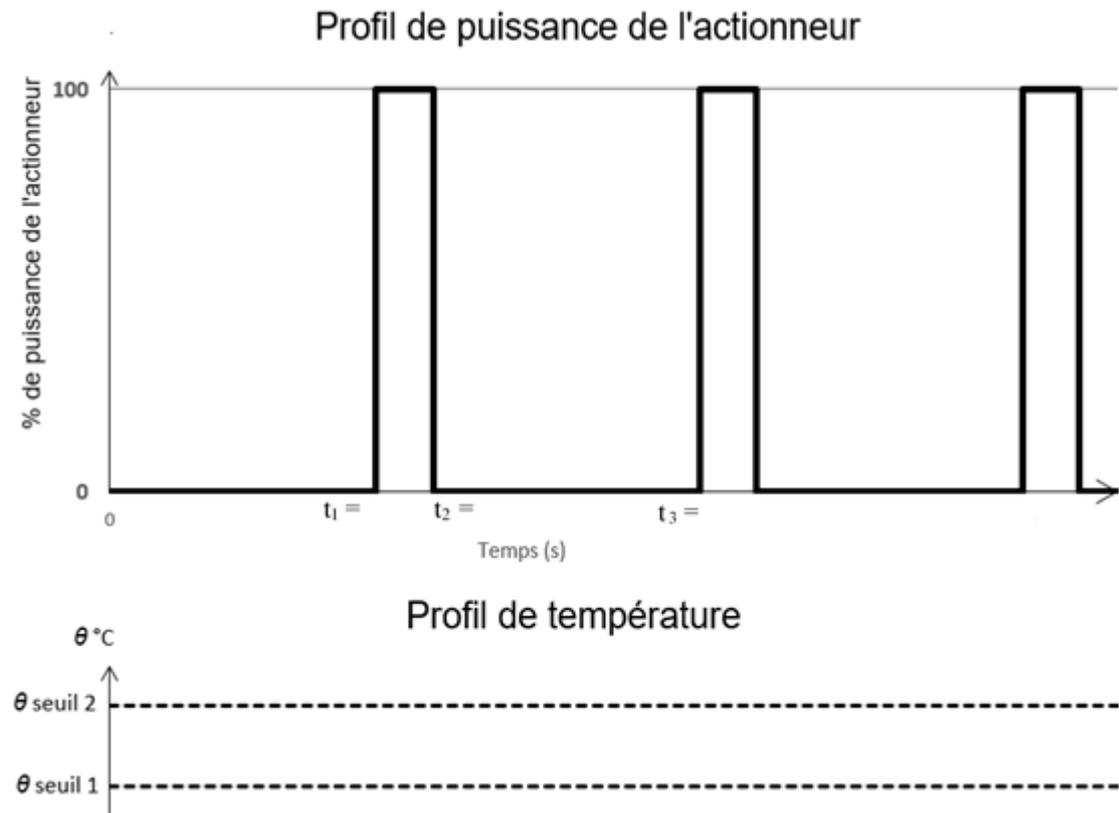
DOCUMENT RÉPONSE 2 (Q13)



DOCUMENT RÉPONSE 3 (Q16)



DOCUMENT RÉPONSE 4 (Q17)



DOCUMENT RÉPONSE 5 (Q21)

