L'acide salicylique

Bac S 2012 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Nommer le groupe caractéristique entouré dans les molécules F et G.

Le groupe entouré $-CO-O-$ (un atome de carbone lié par une double liaison à un O et par une simple liaison à un autre O, lui-même lié à un carbone) est le même dans F et G. Le texte précise d'ailleurs que F et G sont obtenus par estérification.

Groupe caractéristique **ester**.

PIÈGE
Le cercle du sujet laisse de côté le carbone porté par l'oxygène simple liaison (CH_3 dans F, le cycle dans G). Ne pas confondre avec le groupe carboxyle $-COOH$: ici l'oxygène simple liaison ne porte pas d'hydrogène.

1.2 Identifier les groupes caractéristiques présents dans la molécule A. Justifier.

Une estérification fait réagir un acide carboxylique et un alcool (ou un phénol).

Équation 1 : A réagit avec le méthanol B, qui est un alcool. A joue donc le rôle de l'acide : il possède un groupe **carboxyle** $-COOH$. On le retrouve dans F, où la partie $C=O$ fixée au cycle provient de A et le groupe $-O-CH_3$ du méthanol.

Équation 2 : A réagit avec l'acide éthanoïque C, qui est un acide carboxylique. A joue donc le rôle de l'alcool : il possède un groupe **hydroxyle** $-OH$ fixé sur le cycle. Dans G, l'atome O lié au cycle provient de A et le groupe $C=O$ provient de C.

A possède un groupe carboxyle $-COOH$ et un groupe hydroxyle $-OH$.

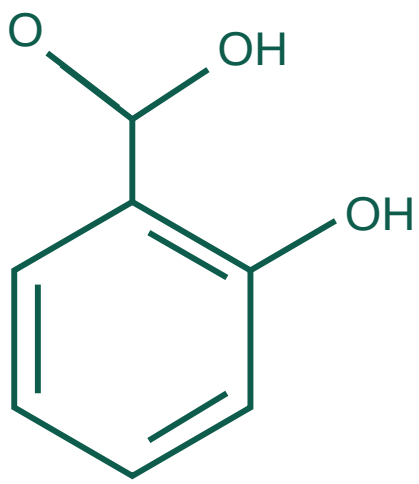
COMPRENDRE
C'est le sens de « deux groupes caractéristiques susceptibles de réagir selon la nature du réactif » : face à un alcool, A réagit par son groupe carboxyle ; face à un acide, par son groupe hydroxyle.

1.3 Écrire la formule semi-développée de l'acide salicylique A.

On remplace dans F le groupe $-O-CH_3$ par $-OH$ (ou, dans G, le groupe $-O-CO-CH_3$ par $-OH$) : le cycle porte, sur deux carbones voisins, un groupe $-COOH$ et un groupe $-OH$.

Formule de A : cycle benzénique portant $-COOH$ et $-OH$ sur deux carbones voisins (schéma ci-dessous), formule brute $C_7H_6O_3$.

COMPRENDRE
Comme dans le sujet, le cycle est écrit en topologique et les groupes en semi-développé. La formule brute est cohérente avec $M(A) = 7\times 12 + 6\times 1 + 3\times 16 = 138\ g\cdot mol^{-1}$.



1.3 · Acide salicylique A

2.1 Nommer le montage de la figure 5 et préciser son intérêt.

C'est un montage de **chauffage à reflux**.

Le chauffage accélère la réaction, lente à température ambiante : la température est un facteur cinétique.

Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant à eau et retombent dans le ballon : on chauffe longtemps à ébullition sans perte de réactifs ni de produits.

Chauffage à reflux : réaction plus rapide, sans perte de matière.

PIÈGE
Donner un seul des deux intérêts. Le reflux n'améliore pas le rendement final : il permet d'atteindre plus vite l'état final sans perdre de matière.

2.2.1 Montrer que le méthanol est utilisé en large excès.

Données utiles $m(\text{A}) = 1{,}50$ g ; $M(\text{A}) = 138$ g · mol^{-1} ; $V(\text{B}) \approx 14$ mL ; $\rho(\text{B}) = 0{,}79$ g · mL^{-1} ; $M(\text{B}) = 32$ g · mol^{-1}

$$n_0(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} = \frac{1{,}50}{138} = 1{,}09 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{B}) = \frac{\rho(\text{B})\,V(\text{B})}{M(\text{B})} = \frac{0{,}79 \times 14}{32} = 0{,}35 \text{ mol}$$

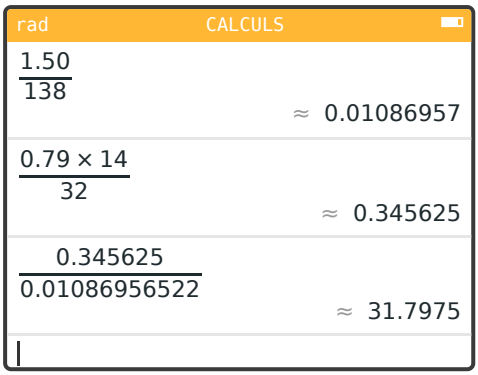
A et B réagissent mole à mole (équation 1). $\dfrac{n_0(\text{B})}{n_0(\text{A})} = \dfrac{0{,}35}{1{,}09 \times 10^{-2}} \approx 32$.

Il y a environ 32 fois plus de méthanol que d'acide salicylique : le méthanol est en large excès, A est le réactif limitant.

PIÈGE
Comparer les masses ou les volumes au lieu des quantités de matière, ou oublier de vérifier que les coefficients stœchiométriques sont égaux.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs pour $n_0(\text{B})$: le volume « environ 14 mL » et la masse volumique n'en ont que deux.

À LA CALCULATRICE



2.2.2 Préciser l'intérêt de ce large excès.

L'estérification est limitée par la réaction inverse d'hydrolyse : on aboutit à un état d'équilibre.

Introduire un réactif en excès déplace cet équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester.

L'excès de méthanol augmente le rendement de la synthèse de F.

MÉTHODE
Pour améliorer le rendement d'une estérification : mettre un réactif en excès (le moins coûteux) ou éliminer un produit (l'eau ou l'ester) au fur et à mesure de sa formation.

2.2.3 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique accélère la réaction sans figurer dans son bilan.

L'acide sulfurique est un **catalyseur**.

PIÈGE
Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre : il ne change ni la constante d'équilibre ni le rendement, il permet seulement de l'atteindre plus vite.

2.3.1 Calculer la masse maximale de salicylate de méthyle que l'on peut espérer obtenir dans l'hypothèse d'une transformation totale.

Données utiles $n_0(\text{A}) = 1{,}09 \times 10^{-2}$ mol (2.2.1) ; $M(\text{F}) = 152\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

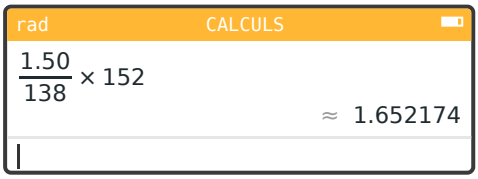
A est le réactif limitant et l'équation 1 donne une mole de F pour une mole de A : $n_{\max}(\text{F}) = x_{\max} = n_0(\text{A})$.

$$m_{\max}(\text{F}) = n_0(\text{A}) \times M(\text{F}) = \frac{1{,}50}{138} \times 152$$

$m_{\max}(\text{F}) = 1{,}65$ g

MÉTHODE
Garder la valeur non arrondie de $n_0(\text{A})$ en mémoire : on évite d'accumuler les erreurs d'arrondi.

À LA CALCULATRICE



2.3.2 En déduire le rendement expérimental r de la synthèse.

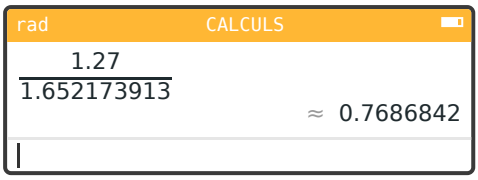
Données utiles $m_{\text{exp}}(\text{F}) = 1{,}27$ g ; $m_{\max}(\text{F}) = 1{,}65$ g (2.3.1)

$$r = \frac{n_{\text{exp}}(\text{F})}{n_{\max}(\text{F})} = \frac{m_{\text{exp}}(\text{F})}{m_{\max}(\text{F})} = \frac{1{,}27}{1{,}65}$$

$r = 0{,}769$, soit environ 77 %

COMPRENDRE
Avec la valeur arrondie 1,65 g, on trouve 0,770 : les deux sont acceptés. Un rendement inférieur à 100 % vient de l'équilibre et des pertes lors du traitement (extraction, lavage, séchage).

À LA CALCULATRICE



3.1 Exprimer puis calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial.

Le mélange est homogène et l'eau n'y est pas le solvant : elle figure dans le quotient de réaction.

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{G}]_i \times [\mathrm{H_2O}]_i}{[\mathrm{A}]_i \times [\mathrm{C}]_i}$$

Dans l'état initial, il n'y a ni G ni eau : $[\mathrm{G}]_i = [\mathrm{H_2O}]_i = 0$.

$Q_{r,i} = 0$

PIÈGE
Omettre l'eau par réflexe : on ne l'écrit pas seulement quand elle est le solvant, ce qui n'est pas le cas ici.

3.2 Justifier que le système chimique évolue spontanément dans le sens direct.

Données utiles $K = 7{,}7 \times 10^{-3}$; $Q_{r,i} = 0$ (3.1)

Critère d'évolution spontanée : le système évolue de sorte que Q_r tende vers K.

Ici $Q_{r,i} = 0 < K = 7{,}7 \times 10^{-3}$: Q_r doit augmenter, donc la quantité de produits doit augmenter.

$Q_{r,i} < K$: évolution spontanée dans le sens direct.

3.3.1 Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (annexe à rendre avec la copie).

Initialement, ni G ni eau ; à l'avancement x, il s'est consommé x mol de A et de C et formé x mol de G et d'eau (coefficients tous égaux à 1).

État intermédiaire : $0{,}10 - x$; $0{,}10 - x$; x ; x. État final : $0{,}10 - x_f$; $0{,}10 - x_f$; x_f ; x_f.

PIÈGE
Ne pas oublier les deux cases « 0 » de l'état initial pour G et l'eau.

Équation		A	+	C	=	G	+	H_2O
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)						
État initial	x = 0	0,10		0,10		0		0
État intermédiaire	x	0,10 − x		0,10 − x		x		x
État final	xf	0,10 − xf		0,10 − xf		xf		xf

3.3.1 · Annexe complétée : tableau descriptif de l'évolution du système

3.3.2 Calculer x_f puis en déduire le taux d'avancement final τ de la réaction de synthèse.

Données utiles $x_f = \dfrac{0{,}10 \times \sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$; $K = 7{,}7 \times 10^{-3}$

$$x_f = \frac{0{,}10 \times \sqrt{7{,}7 \times 10^{-3}}}{1+\sqrt{7{,}7 \times 10^{-3}}} = 8{,}1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Mélange stœchiométrique : si la transformation était totale, $x_{\max} = 0{,}10$ mol.

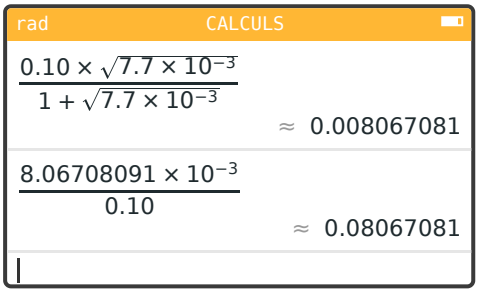
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{8{,}1 \times 10^{-3}}{0{,}10}$$

$x_f = 8{,}1 \times 10^{-3}$ mol et $\tau = 8{,}1 \times 10^{-2}$, soit environ 8 %

PIÈGE
Utiliser K au lieu de $\sqrt{K}$ donne $7{,}6 \times 10^{-4}$ mol, dix fois trop peu.

COMPRENDRE
La relation vient de $K = \dfrac{x_f^2}{(0{,}10-x_f)^2}$, donc $\dfrac{x_f}{0{,}10-x_f} = \sqrt{K}$. La transformation est très limitée : 8 % seulement de l'acide salicylique réagit.

À LA CALCULATRICE



3.4 Quel autre réactif pourrait-on utiliser à la place de l'acide éthanoïque pour améliorer le rendement de cette synthèse ?

Avec l'anhydride éthanoïque, la réaction ne produit pas d'eau (elle forme G et de l'acide éthanoïque) : il n'y a pas d'hydrolyse et la transformation est totale.

On utilise l'**anhydride éthanoïque** $(CH_3CO)_2O$.

COMPRENDRE
C'est le procédé industriel de fabrication de l'aspirine : la réaction avec l'anhydride est rapide et totale.