Synthèse du salicylate de méthyle

Bac S 2011 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Identifier, sur la figure 1, le montage d'hydrodistillation. Justifier.

Dans une hydrodistillation, on fait bouillir le mélange eau + écorce ; les vapeurs quittent le ballon, sont condensées dans un réfrigérant droit incliné vers le bas, et le distillat est recueilli dans un autre récipient.

Le montage A est un chauffage à reflux : le réfrigérant est vertical, les vapeurs condensées retombent dans le ballon, on ne recueille rien.

Le montage B est une distillation fractionnée : il comporte une colonne de fractionnement et un thermomètre, inutiles ici.

Le montage d'hydrodistillation est le **montage C**.

MÉTHODE
Pour reconnaître un montage, suivre le trajet des vapeurs : si elles retombent dans le ballon, c'est un reflux ; si elles sont condensées puis recueillies ailleurs, c'est une distillation.

1.2 Compléter le schéma de l'ampoule à décanter (figure 2 de l'annexe) en distinguant les phases aqueuse et organique. Justifier la composition de chaque phase.

Données utiles cyclohexane : $\mu = 0{,}79\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, solubilité nulle dans l'eau ; eau : $\mu = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; solubilités de l'acide salicylique et du glucose (tableau)

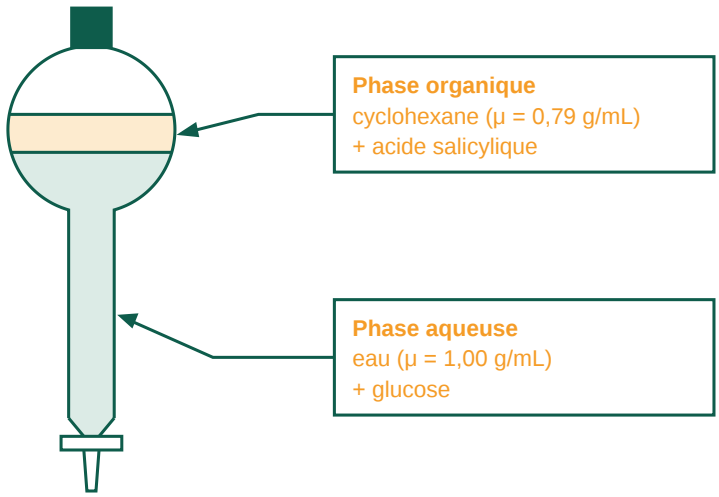
Le cyclohexane et l'eau ne sont pas miscibles (solubilité nulle) : il y a deux phases. Le cyclohexane est moins dense que l'eau ($0{,}79 < 1{,}00$) : la phase organique est **au-dessus**, la phase aqueuse **en dessous**.

L'acide salicylique est très soluble dans le cyclohexane et peu soluble dans l'eau : il se trouve dans la phase organique.

Le glucose est très soluble dans l'eau et très peu soluble dans le cyclohexane : il reste dans la phase aqueuse.

Phase supérieure : cyclohexane et acide salicylique. Phase inférieure : eau et glucose.

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position ne dépend que des masses volumiques : il faut comparer celle du solvant organique à celle de l'eau.



1.2 · Figure 2 de l'annexe complétée

2.1 Donner la formule semi-développée du méthanol. Nommer le groupe caractéristique qu'il contient ainsi que la famille à laquelle il appartient.

Formule semi-développée du méthanol : CH_3-OH

Il contient le groupe **hydroxyle** $-OH$, porté par un atome de carbone tétraédrique.

CH_3-OH ; groupe hydroxyle ; famille des **alcools**.

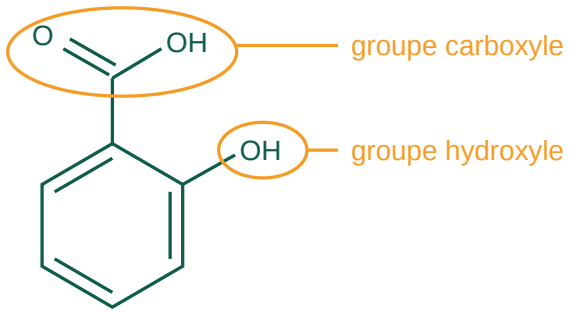
COMPRENDRE
Le préfixe « méthan- » indique un seul atome de carbone, la terminaison « -ol » la famille des alcools. La formule brute, absente du tableau, est donc CH_4O, en accord avec $M_2 = 32\ g\cdot mol^{-1}$.

2.2 Recopier la formule de l'acide salicylique ; identifier puis nommer les groupes caractéristiques présents dans cette molécule.

La molécule comporte deux groupes caractéristiques, entourés sur la formule :

- le groupe **carboxyle** $-COOH$ (famille des acides carboxyliques) ;
- le groupe **hydroxyle** $-OH$, lié directement au cycle benzénique.

Groupe carboxyle $-COOH$ et groupe hydroxyle $-OH$.



2.2 · Acide salicylique : les deux groupes caractéristiques

PIÈGE
Entourer séparément $C=O$ et $O-H$ dans $-COOH$ et annoncer trois groupes. Le carbone lié aux deux atomes d'oxygène forme un seul groupe, le carboxyle.

COMPRENDRE
C'est le groupe carboxyle qui réagit avec le méthanol pour donner l'ester. Le groupe hydroxyle fixé sur le cycle n'est pas modifié par la synthèse.

2.3 Écrire l'équation de la réaction de synthèse du salicylate de méthyle. Justifier l'état physique des réactifs et des produits.

Données utiles températures de fusion et d'ébullition du tableau ; température ambiante voisine de $20\ ^\circ C$

L'acide salicylique réagit avec le méthanol pour donner un ester, le salicylate de méthyle, et de l'eau :

$$C_7H_6O_3 + CH_4O \rightleftharpoons C_8H_8O_3 + H_2O$$

soit, en formules semi-développées :

$$HO-C_6H_4-COOH + CH_3-OH \rightleftharpoons HO-C_6H_4-COO-CH_3 + H_2O$$

État physique à température ambiante (environ $20\ ^\circ C$) :

- acide salicylique : $20\ ^\circ C < T_{fus} = 159\ ^\circ C$, il est **solide** ;
- méthanol : $-98\ ^\circ C < 20\ ^\circ C < 65\ ^\circ C$, il est **liquide** ;
- salicylate de méthyle : $-8{,}6\ ^\circ C < 20\ ^\circ C < 223\ ^\circ C$, il est **liquide** ;
- eau : $0\ ^\circ C < 20\ ^\circ C < 100\ ^\circ C$, elle est **liquide**.

$C_7H_6O_3\,(s) + CH_4O\,(l) \rightleftharpoons C_8H_8O_3\,(l) + H_2O\,(l)$

COMPRENDRE
La formule brute de l'ester se retrouve par sa masse molaire : $8\times12 + 8\times1 + 3\times16 = 152\ g\cdot mol^{-1}$, c'est bien M_3.

MÉTHODE
Une espèce est solide si $T < T_{fus}$, liquide si $T_{fus} < T < T_{eb}$, gazeuse si $T > T_{eb}$. Vérifier l'équation en comptant les atomes : 8 C, 10 H et 4 O de chaque côté.

2.4 Donner deux propriétés des transformations associées à ce type de réaction chimique.

Cette réaction est une estérification.

Une estérification est une transformation **lente** et **limitée** (non totale : elle conduit à un état d'équilibre, car elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester).

COMPRENDRE
Ces deux propriétés expliquent le protocole : chauffage et catalyseur contre la lenteur, un réactif en large excès (ici le méthanol) pour déplacer l'équilibre et améliorer le rendement.

2.5 Expliquer le principe et les avantages du chauffage à reflux.

Principe : on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant vertical. Les vapeurs qui s'élèvent se condensent au contact de la paroi froide du réfrigérant et retombent dans le ballon.

Avantages :

- la température est un facteur cinétique : en chauffant, on accélère la transformation ;
- grâce au reflux, il n'y a pas de perte de matière (réactifs ou produits) par évaporation.

Le chauffage à reflux permet d'accélérer la transformation sans perdre de matière.

PIÈGE
Écrire que le chauffage « augmente le rendement ». Pour une estérification, la température agit sur la durée de la transformation, pas sur l'état final.

2.6 Expliquer le rôle de l'acide sulfurique et de la pierre ponce.

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il augmente la vitesse de la transformation sans modifier l'état final et n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

La pierre ponce **régule l'ébullition** : elle favorise la formation de petites bulles et évite les projections dues à une ébullition brutale ; elle homogénéise aussi le mélange.

Acide sulfurique : catalyseur. Pierre ponce : régulation de l'ébullition.

COMPRENDRE
Quelques gouttes suffisent : un catalyseur est consommé puis régénéré au cours de la transformation. C'est pour cela qu'il reste de l'acide sulfurique à éliminer lors des lavages.

2.7 Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les acides restants, notés AH. Expliquer le rôle des ions hydrogénocarbonate et le dégagement gazeux observé.

Données utiles couples $(H_2O, CO_{2\,(aq)})$ / ${HCO_3}^-{}_{(aq)}$ et $AH_{(aq)}$ / ${A}^-{}_{(aq)}$

L'acide AH cède un ion H^+ à la base ${HCO_3}^-$:

$$AH_{(aq)} + {HCO_3}^-{}_{(aq)} \longrightarrow {A}^-{}_{(aq)} + CO_{2\,(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Rôle : l'ion hydrogénocarbonate est une base. Il transforme les acides restants (acide salicylique n'ayant pas réagi, acide sulfurique) en leurs bases conjuguées A^-. Ces ions sont très solubles dans l'eau et insolubles dans le cyclohexane : ils passent dans la phase aqueuse, que l'on élimine. L'ester, lui, reste dans la phase organique.

Dégagement gazeux : le dioxyde de carbone formé est peu soluble dans l'eau ; il s'échappe sous forme de gaz, $CO_{2\,(g)}$.

$AH + {HCO_3}^- \longrightarrow A^- + CO_2 + H_2O$; les acides passent en phase aqueuse sous forme A^- ; le gaz est du dioxyde de carbone.

PIÈGE
Lors de ce lavage, il faut dégazer souvent l'ampoule à décanter, robinet vers le haut : le gaz formé fait monter la pression et peut faire sauter le bouchon.

MÉTHODE
Réaction acide-base entre deux couples : l'acide d'un couple donne un ion H^+ à la base de l'autre. On écrit les deux demi-équations, puis on les additionne.

3.1 Déterminer la quantité de matière n_1 d'acide salicylique introduite dans le ballon.

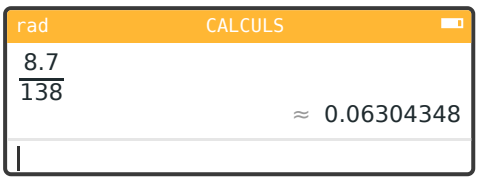
Données utiles $m_1 = 8{,}7\ \text{g}$; $M_1 = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{8{,}7}{138}$$

$n_1 = 6{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($m_1 = 8{,}7$ g). Pour les calculs suivants, on garde la valeur non arrondie en mémoire.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer la quantité de matière n_2 de méthanol introduite dans le milieu réactionnel.

Données utiles $V = 10{,}0\ \text{mL}$; $\mu = 0{,}80\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_2 = 32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

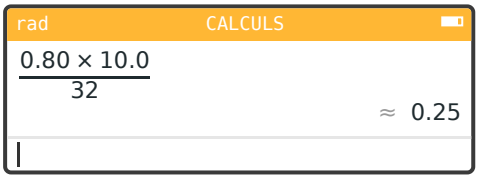
Le méthanol est un liquide : sa masse est $m_2 = \mu \times V$.

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\mu \times V}{M_2} = \frac{0{,}80 \times 10{,}0}{32}$$

$n_2 = 0{,}25\ \text{mol}$

PIÈGE
Diviser directement le volume par la masse molaire. Pour un liquide, il faut d'abord passer par la masse : $m = \mu \times V$, avec μ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et V en mL.

À LA CALCULATRICE



3.3 En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, déterminer les quantités de matière des réactifs et des produits à l'issue de la synthèse si la transformation est totale.

Données utiles $n_1 = 6{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ (3.1) ; $n_2 = 0{,}25\ \text{mol}$ (3.2)

(en mol)	acide	méthanol	ester	eau
état initial	n_1	n_2	0	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
état final	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 et $n_1 < n_2$: l'acide salicylique est le **réactif limitant**, donc $x_{max} = n_1 = 6{,}3 \times 10^{-2}$ mol.

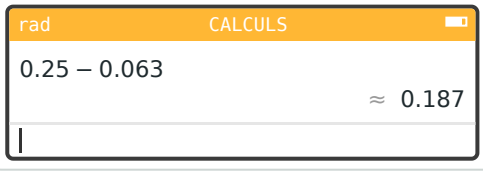
À l'état final :

- acide salicylique : $n_1 - x_{max} = 0$;
- méthanol : $n_2 - x_{max} = 0{,}25 - 0{,}063 = 0{,}19$ mol ;
- ester et eau : $x_{max} = 6{,}3 \times 10^{-2}$ mol chacun.

$n(\text{acide}) = 0$; $n(\text{méthanol}) = 0{,}19$ mol ; $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = 6{,}3 \times 10^{-2}$ mol

COMPRENDRE
Le méthanol est introduit en large excès (environ quatre fois la quantité d'acide). L'eau ajoutée ensuite pour l'extraction n'est pas comptée : seule l'eau formée par la réaction figure dans le tableau.

À LA CALCULATRICE



3.4 Déterminer la quantité de matière n_3 d'ester formée expérimentalement, puis le rendement expérimental de la réaction dans ces conditions.

Données utiles $m_3 = 6{,}1\ \text{g}$; $M_3 = 152\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $x_{max} = n_1$ (3.3)

$$n_3 = \frac{m_3}{M_3} = \frac{6{,}1}{152} = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Le rendement est le rapport entre la quantité d'ester obtenue et la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale :

$$\eta = \frac{n_3}{x_{max}} = \frac{n_3}{n_1} = \frac{6{,}1 \div 152}{8{,}7 \div 138} = 0{,}64$$

$n_3 = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$; rendement $\eta = 64\ \%$

PIÈGE

Calculer le rendement avec les masses, $6{,}1 \div 8{,}7 = 70\ \%$. L'ester et l'acide n'ont pas la même masse molaire : le rendement se calcule avec des quantités de matière.

COMPRENDRE

Le rendement est inférieur à 100 % parce que l'estérification est limitée, et parce que les lavages et la distillation font perdre un peu de produit.

À LA CALCULATRICE

