2007 Métropole EXERCICE III. SYNTHÈSE D'UN ESTER (4 points)

Calculatrice interdite

L'huile essentielle de Gaulthérie autrement appelée "essence de Wintergreen" est issue d'un arbuste d'Amérique septentrionale : le palommier, également appelé "thé du Canada", "thé rouge", "thé de Terre Neuve". Cette substance est un anti-inflammatoire remarquable. Elle est aussi utilisée en parfumerie et comme arôme dans l'alimentation. Autrefois, elle était obtenue par distillation complète de la plante.

Cette huile est constituée principalement de salicylate de méthyle. Il est possible de synthétiser cet ester au laboratoire, à partir de l'acide salicylique et du méthanol selon la réaction d'équation :

$$C_7H_6O_3(s) + CH_4O(\ell) = C_8H_8O_3(\ell) + H_2O(\ell)$$

Cet exercice comporte 13 AFFIRMATIONS concernant un mode opératoire de cette synthèse.

L'aide au calcul peut comporter des résultats ne correspondant pas au calcul à effectuer.

Toute réponse doit être accompagnée de justifications ou de commentaires. À chaque affirmation, répondre par VRAI ou FAUX, en justifiant le choix à l'aide de définitions, de schémas, de calculs, d'équations de réactions,…

SI L'AFFIRMATION EST FAUSSE, DONNER LA RÉPONSE JUSTE.

Données :

Nom	**Formule**	**Masse molaire en g.mol^{-1}**	**Masse volumique en g.mL^{-1}**	**Température d'ébullition en °C (pression 1 bar)**
Acide salicylique	$C_7H_6O_3$	$M_1 = 138$		$\theta_1 = 211$
Méthanol	CH_4O	$M_2 = 32$	$\rho_2 = 0,8$	$\theta_2 = 65$
Salicylate de méthyle	$C_8H_8O_3$	$M_3 = 152$	$\rho_3 = 1,17$	$\theta_3 = 223$
Cyclohexane	C_6H_{12}	$M_4 = 84$	$\rho_4 = 0,78$	$\theta_4 = 81$

Formule de l'ion hydrogénocarbonate : HCO_3^-.

Masse volumique de l'eau : 1,0 g.mL^{-1}.

Couples acide/base : $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$

CO_2, H_2O / $HCO_3^-(aq)$; le dioxyde de carbone est un gaz peu soluble dans l'eau.

Aide au calcul					
$\frac{1,38}{2,76} = 0,500$	$\frac{2,76}{1,38} = 2,00$	$\frac{2,1}{7,6} = 0,28$	$\frac{2,1}{3,04} = 0,69$	$\frac{1,52}{2,1} = 0,72$	$\frac{2,1}{1,52} = 1,4$

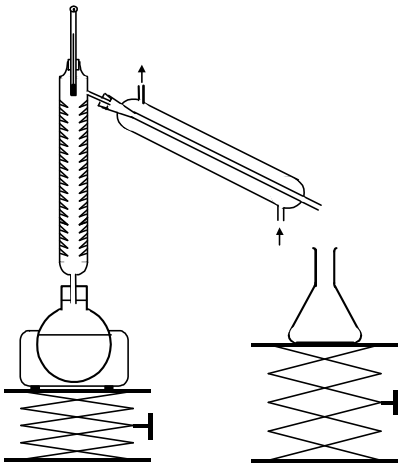
Dans un ballon, on introduit une masse m_1 = 27,6 g d'acide salicylique, un volume V_2 d'environ 20 mL de méthanol et 1 mL d'acide sulfurique concentré. Puis on chauffe à reflux. Sur le flacon de méthanol, on peut voir les pictogrammes suivants :



***R : 11** - Facilement inflammable.*
***R : 23/25** - Toxique par inhalation et par ingestion.*
***S : 7** - Conserver le récipient bien fermé.*
***S : 16** - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.*

AFFIRMATION 1 : on doit manipuler le méthanol sous la hotte.

AFFIRMATION 2 : le schéma d'un chauffage à reflux est le suivant :

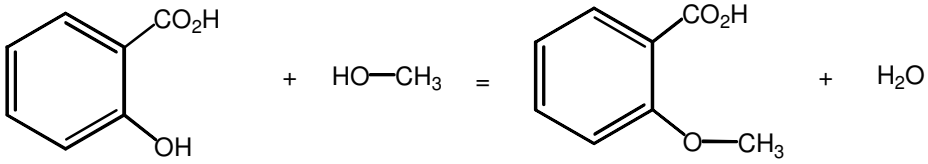


AFFIRMATION 3 : pour prélever le méthanol, il faut absolument utiliser une pipette jaugée munie d'une poire à pipeter (ou propipette).

AFFIRMATION 4 : la quantité n_1 d'acide salicylique introduit vaut $n_1 = 2{,}00 \times 10^{-1}$ mol.

AFFIRMATION 5 : la quantité n_2 de méthanol introduit vaut environ n_2 = 5 mol.

AFFIRMATION 6 : l'équation associée à la réaction de synthèse du salicylate de méthyle s'écrit :



Acide salicylique

AFFIRMATION 7 : le réactif introduit en excès est le méthanol.

Après plusieurs heures de chauffage, on refroidit à température ambiante. On ajoute 100 mL d'eau glacée et on verse dans une ampoule à décanter. On extrait la phase organique avec du cyclohexane. Cette phase a une masse volumique proche de celle du cyclohexane.

AFFIRMATION 8 : la phase organique se situe dans la partie inférieure de l'ampoule à décanter.

La phase organique contient l'ester, du méthanol, du cyclohexane et des acides. On lave ensuite plusieurs fois cette phase avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium afin d'éliminer les acides restant dans la solution. Il se produit un dégagement gazeux.

AFFIRMATION 9 : le gaz est du dioxyde de carbone.

On effectue à nouveau un lavage à l'eau et on sèche. On sépare les constituants de la phase organique par distillation.

AFFIRMATION 10 : lors de la distillation, le salicylate de méthyle est recueilli en premier.

Après purification, on récupère une masse $m_3 = 21$ g de salicylate de méthyle.

AFFIRMATION 11 : le rendement de cette synthèse est de 50 %.

AFFIRMATION 12 : l'ajout d'acide sulfurique a permis d'augmenter le rendement de la synthèse.

AFFIRMATION 13 : l'excès d'un des réactifs a permis d'augmenter le rendement de la synthèse.