Synthèse d'un ester

Bac S 2007 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

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

L'étiquette du flacon indique que le méthanol est toxique par inhalation (phrase R 23/25). La hotte aspire les vapeurs : l'opérateur ne les respire pas.

VRAI

COMPRENDRE
Les phrases R et S et les carrés orange ont été remplacés par les mentions H et P et par des pictogrammes en losange à bord rouge. La lecture de l'étiquette reste la même démarche.

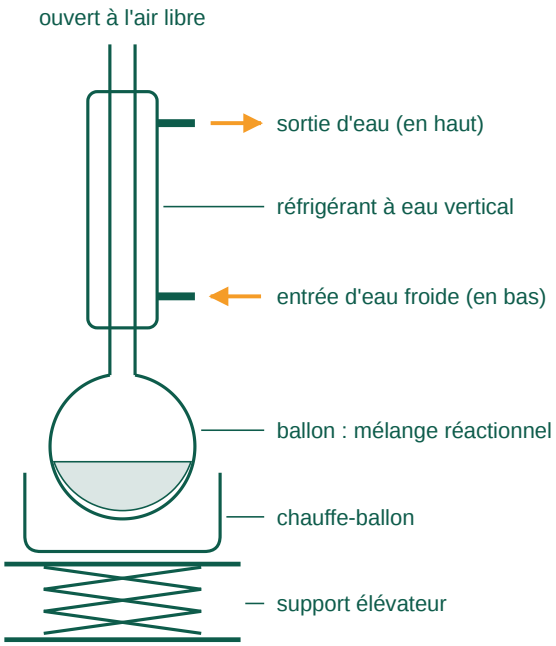
2 Affirmation 2 : le schéma proposé est celui d'un chauffage à reflux.

Le schéma du sujet comporte une colonne de Vigreux, un thermomètre en tête de colonne, un réfrigérant droit incliné et un erlenmeyer récepteur : c'est un montage de distillation fractionnée.

Dans un chauffage à reflux, le réfrigérant est vertical, placé directement sur le ballon : les vapeurs s'y condensent et retombent dans le mélange réactionnel.

FAUX : le schéma est celui d'une distillation ; le montage à reflux est dessiné ci-dessous.

PIÈGE
Sur le schéma demandé, ne pas boucher le haut du réfrigérant (surpression) et faire entrer l'eau par le bas, sinon le réfrigérant se remplit mal.



2 · Montage de chauffage à reflux

3 Affirmation 3 : pour prélever le méthanol, il faut absolument utiliser une pipette jaugée munie d'une poire à pipeter.

Le volume à prélever est d'« environ » 20 mL : une verrerie de précision est inutile. Une éprouvette graduée convient.

FAUX : une éprouvette graduée (de 25 mL ou 50 mL) suffit.

COMPRENDRE
On verra à l'affirmation 7 que le méthanol est en excès : sa quantité exacte n'intervient pas dans le calcul du rendement, d'où le volume approximatif.

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

Données utiles $m_1 = 27{,}6$ g ; $M_1 = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; aide au calcul : $\dfrac{2{,}76}{1{,}38} = 2{,}00$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{27{,}6}{138} = \frac{2{,}76 \times 10^{1}}{1{,}38 \times 10^{2}} = 2{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol}$$

VRAI : $n_1 = 2{,}00 \times 10^{-1}$ mol

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme m_1 et M_1.

MÉTHODE
Sans calculatrice, écrire chaque nombre en notation scientifique : le quotient des nombres décimaux se lit alors dans l'aide au calcul et il reste à soustraire les exposants.

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

Données utiles $V_2 \approx 20$ mL ; $\rho_2 = 0{,}8\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_2 = 32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse de méthanol : $m_2 = \rho_2\, V_2$, donc

$$n_2 = \frac{\rho_2\, V_2}{M_2} = \frac{0{,}8 \times 20}{32} = \frac{16}{32} = 0{,}5\ \text{mol}$$

FAUX : $n_2 \approx 0{,}5$ mol, dix fois moins que la valeur annoncée.

PIÈGE
Garder V_2 en mL puisque ρ_2 est en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: une conversion en litres mal menée donne justement une erreur d'une puissance de dix.

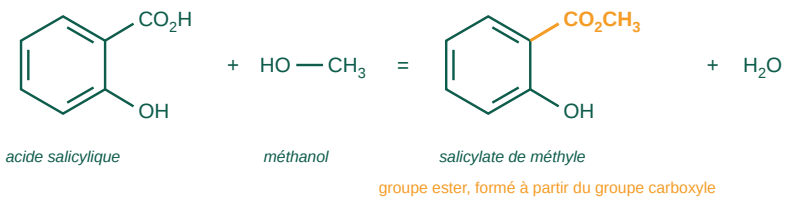
6 Affirmation 6 : l'équation de la réaction de synthèse est celle proposée, où le groupe $-\text{OH}$ du cycle devient $-\text{O}-\text{CH}_3$ et le groupe $-\text{CO}_2\text{H}$ reste intact.

Une estérification fait réagir le groupe carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$ de l'acide avec le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ de l'alcool pour former le groupe ester $-\text{CO}_2-\text{CH}_3$ et de l'eau.

Dans l'équation proposée, le groupe carboxyle n'a pas réagi : le produit dessiné n'est pas un ester. C'est le groupe hydroxyle porté par le cycle qui doit rester inchangé.

FAUX : l'équation juste est donnée ci-dessous ; le produit contient le groupe $-\text{CO}_2-\text{CH}_3$.

MÉTHODE
Vérifier avec les formules brutes : le produit doit être $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Ce contrôle ne suffit pas ici (les deux molécules sont isomères) : il faut repérer le groupe caractéristique ester.



6 · Équation corrigée : le groupe carboxyle devient le groupe ester, le groupe hydroxyle du cycle est intact

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

Données utiles $n_1 = 0{,}200$ mol (affirmation 4) ; $n_2 \approx 0{,}5$ mol (affirmation 5)

D'après l'équation, une mole d'acide salicylique réagit avec une mole de méthanol.

Or $n_2 \approx 0{,}5\ \text{mol} > n_1 = 0{,}200\ \text{mol}$: l'acide salicylique est le réactif limitant.

VRAI : le méthanol est en excès, l'avancement maximal est $x_{max} = n_1 = 0{,}200$ mol.

PIÈGE
Comparer les masses ou les volumes ne prouve rien : on compare les quantités de matière, divisées par les nombres stœchiométriques (ici tous égaux à 1).

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

Données utiles $\rho_4 = 0{,}78\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (cyclohexane) ; $\rho_{eau} = 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

La phase organique a une masse volumique voisine de $0{,}78\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, inférieure à celle de la phase aqueuse ($1{,}0\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). La phase la moins dense surnage.

FAUX : la phase organique est la phase supérieure.

9 Affirmation 9 : le gaz dégagé lors du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium est du dioxyde de carbone.

Données utiles couple CO_2,H_2O / HCO_3^- ; CO_2 peu soluble dans l'eau

L'ion hydrogénocarbonate est la base du couple CO_2,H_2O / HCO_3^-. Il réagit avec les acides restants, notés AH :

$$HCO_3^-\,(aq) + AH \longrightarrow CO_2,H_2O + A^-\,(aq)$$

Le dioxyde de carbone formé, peu soluble dans l'eau, se dégage.

VRAI : le gaz est du dioxyde de carbone CO_2.

COMPRENDRE
Ce lavage transforme les acides en ions A^-, solubles dans l'eau : ils quittent la phase organique. Il faut dégazer l'ampoule à décanter souvent, robinet vers le haut.

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

Données utiles $\theta_2 = 65$ °C (méthanol) ; $\theta_4 = 81$ °C (cyclohexane) ; $\theta_3 = 223$ °C (ester)

La phase organique contient du méthanol, du cyclohexane et l'ester. L'espèce recueillie en premier est la plus volatile, celle dont la température d'ébullition est la plus basse : le méthanol (65 °C). Le cyclohexane suit (81 °C).

FAUX : le méthanol est recueilli en premier ; l'ester ($\theta_3 = 223$ °C) reste en dernier dans le ballon.

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

Données utiles $m_3 = 21$ g ; $M_3 = 152\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $x_{max} = n_1 = 0{,}200$ mol (affirmation 7) ; aide au calcul : $\dfrac{2{,}1}{3{,}04} = 0{,}69$

L'acide salicylique est limitant : la quantité maximale d'ester est $n_{3,max} = n_1$, soit une masse maximale

$m_{3,max} = n_1\,M_3 = 0{,}200 \times 152 = 30{,}4$ g

Rendement : $\eta = \dfrac{m_3}{m_{3,max}} = \dfrac{21}{30{,}4} = \dfrac{2{,}1}{3{,}04} = 0{,}69$

FAUX : $\eta = 69\ \%$

PIÈGE
L'aide au calcul contient des quotients inutiles ($\dfrac{2{,}1}{1{,}52} = 1{,}4$, $\dfrac{2{,}1}{7{,}6} = 0{,}28$) : poser d'abord l'expression littérale, puis chercher le quotient qui lui correspond.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m_3. Un rendement se calcule toujours à partir du réactif limitant, jamais du réactif en excès.

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

L'acide sulfurique est un catalyseur de l'estérification : il augmente la vitesse de la transformation, sans modifier l'état final du système. Le rendement à l'équilibre est donc inchangé.

FAUX : l'acide sulfurique permet d'atteindre plus vite l'état final, pas d'obtenir davantage d'ester.

COMPRENDRE
Le chauffage joue le même rôle : la température est un facteur cinétique. Catalyseur et chauffage font gagner du temps, pas de la matière.

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

L'estérification est une transformation limitée, qui conduit à un équilibre. Un excès de méthanol déplace cet équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester : une plus grande part de l'acide salicylique, réactif limitant, est consommée.

VRAI : l'excès de méthanol augmente le rendement.

MÉTHODE

Pour optimiser une synthèse limitée, deux leviers sur le rendement : un réactif en excès (le moins cher) ou l'élimination d'un produit au fur et à mesure. Catalyseur et température n'agissent que sur la durée.