L'acétanilide, médicament antipyrétique

Bac 2023 Centres étrangers 1 Jour 2 · Exercice 3 **4,5 points** **Durée conseillée 48 min**

1 Représenter la formule topologique de l'acétanilide et identifier sa famille fonctionnelle parmi : alcool, aldéhyde, cétone, amide, ester.

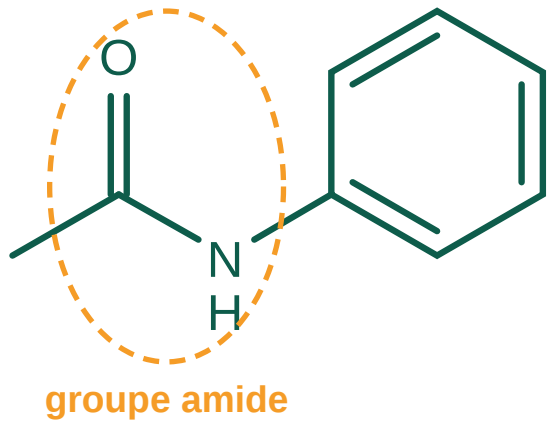
Formule topologique : voir le schéma ci-dessous.

La molécule contient un groupe carbonyle $C{=}O$ dont le carbone est directement lié à un atome d'azote : c'est le groupe caractéristique des amides.

L'acétanilide appartient à la famille des **amides**.

PIÈGE
Répondre « cétone » parce qu'on voit $C{=}O$. C'est l'atome voisin du carbone qui décide : un azote donne un amide, deux carbones une cétone.

MÉTHODE
En formule topologique, ni les atomes C ni les H portés par les carbones ne sont écrits. Les hétéroatomes (O, N) et les H qu'ils portent restent écrits : ici O et NH.



1 · Formule topologique de l'acétanilide ; le groupe amide est entouré

2 Montrer que le spectre infrarouge de l'acétanilide (figure 2) confirme l'appartenance à cette famille fonctionnelle.

Données utiles $C{=}O$ (amide) : 1650-1700 cm^{-1}, intense ; $N{-}H$ (amide) : 3100-3500 cm^{-1}, forte

Sur le spectre, on repère :

- une bande forte vers $3300\ \text{cm}^{-1}$, dans l'intervalle 3100-3500 cm^{-1} : liaison $N{-}H$ d'un amide ;
- une bande intense vers $1660\ \text{cm}^{-1}$, dans l'intervalle 1650-1700 cm^{-1} : liaison $C{=}O$ d'un amide.

Les liaisons $N{-}H$ et $C{=}O$ (amide) sont toutes deux présentes : le spectre confirme la famille des amides.

PIÈGE
L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche. Une bande se justifie toujours par trois éléments : sa position lue, l'intervalle du tableau et la liaison associée.

COMPRENDRE
Aucune bande forte entre 1705 et 1740 cm^{-1} : le spectre écarte aldéhyde, cétone et ester. La bande à $3300\ \text{cm}^{-1}$ ne suffit pas seule, un alcool absorbe dans la même zone.

3 Montrer que, dans le protocole 1, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

Données utiles $\rho_A = 1{,}08\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_A = 102{,}09\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_A = 15{,}0\ \text{mL}$; $\rho_B = 1{,}02\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_B = 93{,}13\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_B = 14{,}5\ \text{mL}$

Pour un liquide pur : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$.

$$n(A)_i = \frac{\rho_A V_A}{M_A} = \frac{1{,}08 \times 15{,}0}{102{,}09} = 0{,}159\ \text{mol}$$

$$n(B)_i = \frac{\rho_B V_B}{M_B} = \frac{1{,}02 \times 14{,}5}{93{,}13} = 0{,}159\ \text{mol}$$

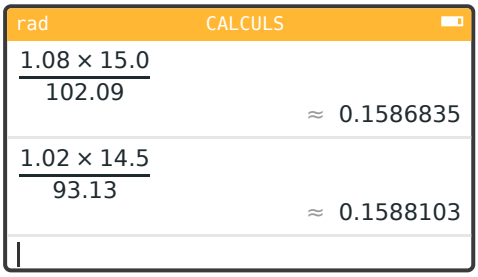
D'après l'équation 1, une mole de A réagit avec une mole de B : le mélange est stœchiométrique si $\dfrac{n(A)_i}{1} = \dfrac{n(B)_i}{1}$.

$n(A)_i = n(B)_i = 0{,}159\ \text{mol}$: les réactifs sont en proportions stœchiométriques.

PIÈGE
Comparer les volumes (15,0 mL et 14,5 mL) ou les masses. Les proportions stœchiométriques se jugent sur les quantités de matière, divisées par les nombres stœchiométriques.

COMPRENDRE
Les volumes et les masses volumiques ont trois chiffres significatifs : les quantités de matière s'écrivent avec trois chiffres. À cette précision, elles sont égales.

À LA CALCULATRICE



4 Donner la valeur du quotient de réaction initial $Q_R(x=0)$ pour le protocole 1.

À l'état initial, les produits C et D ne sont pas encore formés : $n(C)_i = n(D)_i = 0$ mol.

$$Q_R(x=0) = \frac{n(C)_i \times n(D)_i}{n(A)_i \times n(B)_i} = \frac{0 \times 0}{0{,}159 \times 0{,}159}$$

$Q_R(x=0) = 0$

5 En déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction d'équation 1.

Données utiles $K = 1{,}0$; $Q_R(x=0) = 0$ (Q4)

$Q_R(x=0) = 0 < K = 1{,}0$: le quotient de réaction doit augmenter pour tendre vers K, donc des produits se forment.

Le système évolue spontanément dans le **sens direct** (formation de l'acétanilide C et de l'acide éthanoïque D).

MÉTHODE
Critère d'évolution : $Q_R < K$, sens direct ; $Q_R > K$, sens inverse ; $Q_R = K$, équilibre. La comparaison écrite avec les deux valeurs est attendue sur la copie.

6 Recopier et compléter le tableau d'avancement de la réaction de formation de l'acétanilide.

Équation 1, avec les notations du sujet : $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x_f, chaque produit gagne x_f.

État	Avancement	A	B	C	D
initial	$x = 0$	$n(A)_i$	$n(B)_i$	0	0
final	x_f	$n(A)_i - x_f$	$n(B)_i - x_f$	x_f	x_f

État final : $n(A)_f = n(A)_i - x_f$; $n(B)_f = n(B)_i - x_f$; $n(C)_f = n(D)_f = x_f$

PIÈGE
Écrire x_{max} à la place de x_f dans la ligne finale. La transformation est limitée (double flèche) : l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.

7 Déterminer la masse maximale théorique m_{max} de produit C obtenue si la réaction était totale, pour le protocole 1.

Données utiles $n(A)_i = n(B)_i = 0{,}159$ mol (Q3) ; $M_C = 135{,}17\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si la réaction était totale, les deux réactifs, en proportions stœchiométriques, seraient entièrement consommés : $n(A)_i - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = n(A)_i = \dfrac{\rho_A V_A}{M_A}$.

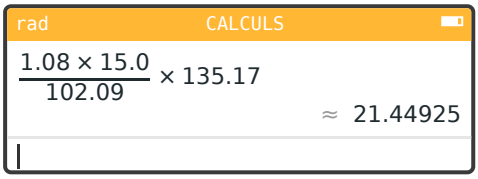
D'après le tableau, $n(C)_{max} = x_{max}$, donc :

$$m_{max} = x_{max} \times M_C = \frac{1{,}08 \times 15{,}0}{102{,}09} \times 135{,}17$$

$\boxed{m_{max} = 21{,}4\ \text{g}}$

PIÈGE
Reprendre la valeur arrondie $0{,}159$ mol donne $21{,}5$ g. Garder la valeur complète dans la calculatrice : on retrouve les $21{,}4$ g du protocole 2, dont le rendement est $1{,}0$.

À LA CALCULATRICE



8 Exprimer le rendement r de la réaction pour le protocole 1 en fonction de m_C et de m_{max}, puis calculer sa valeur.

Données utiles $m_C = 10{,}7$ g (figure 3) ; $m_{max} = 21{,}4$ g (Q7)

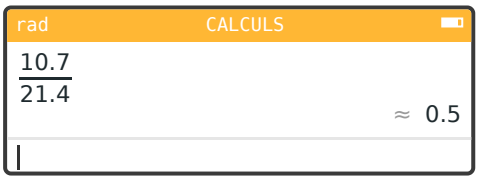
Le rendement est le rapport de la masse de produit réellement obtenue à la masse maximale théorique :

$$r = \frac{m_C}{m_{max}} = \frac{10{,}7}{21{,}4}$$

$\boxed{r = 0{,}500\text{, soit } 50{,}0\ \%}$

COMPRENDRE
Un rendement est sans unité et toujours inférieur ou égal à 1. Ici, la moitié seulement de l'acétanilide attendu est obtenue : la transformation n'est pas totale.

À LA CALCULATRICE



9 Exprimer le quotient de réaction $Q_R(x = x_f)$ à l'état final pour le protocole 1 en fonction de l'avancement final x_f.

On remplace les quantités finales du tableau d'avancement (Q6) dans l'expression de Q_R :

$$Q_R(x = x_f) = \frac{n(C)_f \times n(D)_f}{n(A)_f \times n(B)_f} = \frac{x_f \times x_f}{(n(A)_i - x_f)\,(n(B)_i - x_f)}$$

Comme $n(A)_i = n(B)_i$ (Q3) :

$$\boxed{Q_R(x = x_f) = \frac{x_f^2}{(n(A)_i - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{n(A)_i - x_f}\right)^2}$$

10 Calculer la valeur de $Q_R(x = x_f)$ et indiquer si l'état d'équilibre est atteint.

Données utiles $m_C = 10{,}7$ g ; $M_C = 135{,}17\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n(A)_i = 0{,}159$ mol (Q3) ; $K = 1{,}0$

L'avancement final est la quantité d'acétanilide réellement obtenue :

$$x_f = n(C)_f = \frac{m_C}{M_C} = \frac{10{,}7}{135{,}17} = 7{,}92 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

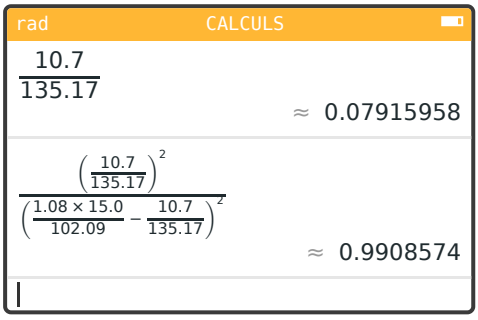
$$Q_R(x = x_f) = \left(\frac{x_f}{n(A)_i - x_f}\right)^2 = \left(\frac{7{,}92 \times 10^{-2}}{0{,}159 - 7{,}92 \times 10^{-2}}\right)^2 = 0{,}99$$

$Q_R(x = x_f) = 0{,}99 \approx K = 1{,}0$: l'état d'équilibre est atteint.

PIÈGE
Utiliser $x_{max} = 0{,}159$ mol à la place de x_f : le dénominateur s'annule. L'avancement final se déduit de la masse pesée, $10{,}7$ g.

COMPRENDRE
Le dénominateur est une différence de deux valeurs proches : le résultat est sensible aux arrondis (entre $0{,}98$ et $0{,}99$ selon les valeurs gardées). Dans tous les cas, il vaut K à deux chiffres près.

À LA CALCULATRICE



11 Expliquer pourquoi la mise en œuvre des protocoles 2 et 3 permet d'optimiser le rendement.

Données utiles rendements : $0{,}50$ (protocole 1, Q8) ; $1{,}0$ (protocole 2) ; $0{,}67$ (protocole 3)

Protocole 2. Le montage Dean-Stark élimine un produit au fur et à mesure de sa formation. Le numérateur de Q_R reste alors très petit : Q_R demeure inférieur à K et le système continue d'évoluer dans le sens direct, jusqu'à la consommation totale des réactifs. Le rendement atteint $1{,}0$.

Protocole 3. Le volume de A est doublé ($30{,}0$ mL) pour le même volume de B : A est en excès. Pour un même avancement, le dénominateur de Q_R est plus grand, donc Q_R plus petit : l'équilibre $Q_R = K$ est atteint pour un avancement final plus élevé. Le rendement passe à $0{,}67$.

Éliminer un produit (protocole 2) ou introduire un réactif en excès (protocole 3) déplace l'équilibre dans le sens direct : le rendement augmente.

PIÈGE
Dans le protocole 3, le réactif limitant est B : le rendement se calcule par rapport à $n(B)_i$. La masse maximale reste donc $21{,}4$ g, malgré le volume doublé de A.

COMPRENDRE
Dans les deux cas, K ne change pas, puisqu'elle ne dépend que de la température. C'est la composition du système qui est modifiée, pour retarder ou empêcher l'égalité $Q_R = K$.

12 Indiquer le protocole le plus intéressant parmi les trois, en justifiant.

Le protocole 2 a le meilleur rendement ($1{,}0$ contre $0{,}67$ et $0{,}50$) : tout l'acétanilide possible est obtenu, soit $21{,}4$ g. Il utilise en outre deux fois moins d'anhydride éthanoïque que le protocole 3, sans excès de réactif à séparer ensuite.

Le **protocole 2** (chauffage à reflux avec montage Dean-Stark) est le plus intéressant.