# L'aspirine ne soigne pas que la douleur

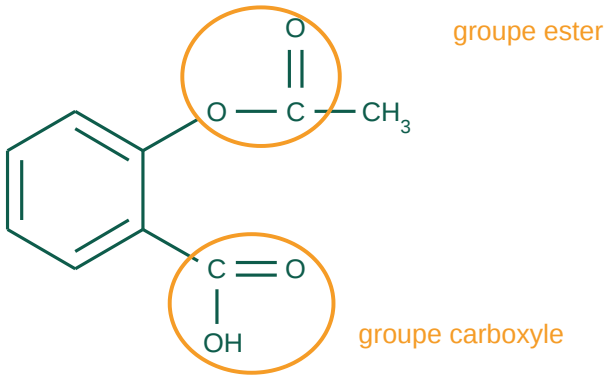
Bac S 2010 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

**1.1** Recopier la formule semi-développée de l'aspirine, entourer et nommer ses deux groupes caractéristiques.

Voir la formule ci-dessous : le groupe $-O-CO-CH_3$ fixé sur le cycle est entouré, ainsi que le groupe $-COOH$.

Groupe **ester** ($-CO-O^-$) et groupe **carboxyle** ($-COOH$, fonction acide carboxylique).

**PIÈGE**
Entourer seulement $C=O$ ne suffit pas : l'ester comprend aussi l'atome d'oxygène lié au cycle, et le carboxyle comprend le $OH$. Le cycle benzénique n'est pas un groupe demandé ici.




**1.1** · Formule de l'aspirine : les deux groupes caractéristiques entourés

**1.2** Déterminer la masse molaire de l'anhydride éthanoïque.

**Données utiles** $M(H) = 1$ ; $M(C) = 12$ ; $M(O) = 16\ g \cdot mol^{-1}$

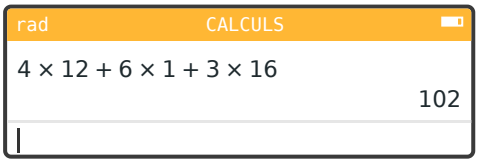
D'après sa formule, l'anhydride éthanoïque $(CH_3CO)_2O$ a pour formule brute $C_4H_6O_3$.

$$M = 4\,M(C) + 6\,M(H) + 3\,M(O) = 4 \times 12 + 6 \times 1 + 3 \times 16$$

$$M(C_4H_6O_3) = 102\ g \cdot mol^{-1}$$

**MÉTHODE**
Compter les atomes groupe par groupe sur la formule : deux $CH_3$ (2 C, 6 H), deux $C=O$ (2 C, 2 O) et l'oxygène central, puis vérifier le total.

**À LA CALCULATRICE**




**1.3** Écrire l'équation de la réaction, vive et totale, de l'anhydride éthanoïque avec l'eau, qui donne de l'acide éthanoïque.

Une molécule d'anhydride et une molécule d'eau donnent deux molécules d'acide éthanoïque :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3COOH$$

**COMPRENDRE**
La transformation est totale : on peut écrire une flèche simple. Vérification : 4 C, 8 H et 4 O de chaque côté.

**2.1.1** Écrire les équations des deux réactions donnant l'aspirine à partir de l'acide salicylique : avec l'anhydride éthanoïque, puis avec l'acide éthanoïque.

Dans les deux cas, c'est le groupe hydroxyle $-OH$ de l'acide salicylique, noté $HO-C_6H_4-COOH$, qui est transformé en groupe ester.

Réaction (1), avec l'anhydride éthanoïque :

$$HO-C_6H_4-COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3COO-C_6H_4-COOH + CH_3COOH$$

Réaction (2), avec l'acide éthanoïque :

$$HO-C_6H_4-COOH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO-C_6H_4-COOH + H_2O$$

(1) forme de l'aspirine et de l'acide éthanoïque ; (2) forme de l'aspirine et de l'eau.

**PIÈGE**
Ne pas faire réagir le groupe carboxyle de l'acide salicylique : il reste intact dans l'aspirine. Avec l'anhydride, le second produit est l'acide éthanoïque, pas l'eau.

**2.1.2** Quelle transformation permet d'atteindre l'avancement maximal ? Pourquoi ?

La réaction (2) est une estérification : elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester par l'eau formée.

La réaction (1) ne produit pas d'eau : l'aspirine formée ne peut pas être hydrolysée, la transformation est totale.

C'est la transformation (1), avec l'anhydride éthanoïque, qui atteint l'avancement maximal.

**COMPRENDRE**
Remplacer l'acide carboxylique par son anhydride est un moyen classique d'optimiser le rendement d'une synthèse d'ester.

**2.1.3** Quelles précautions doit-on prendre pour utiliser l'un au moins des réactifs ?

Les pictogrammes du flacon indiquent que l'anhydride éthanoïque est corrosif.

On le manipule avec des lunettes, des gants et une blouse, sous la hotte aspirante, et à l'abri de l'eau.

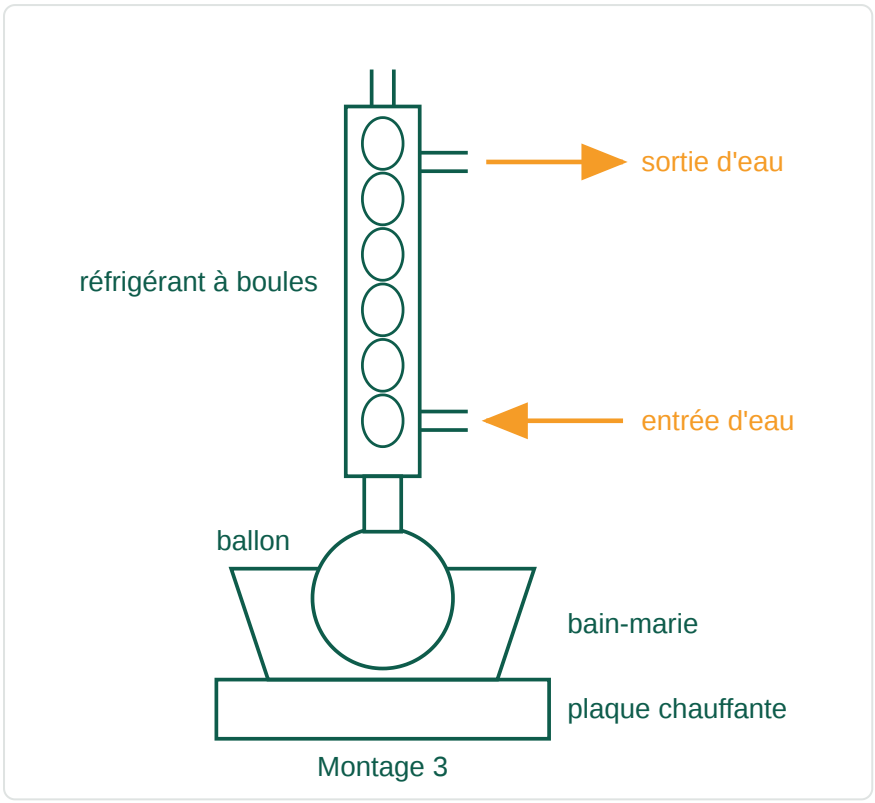
**COMPRENDRE**
L'acide sulfurique concentré, utilisé ensuite comme catalyseur, est lui aussi corrosif : les mêmes protections s'imposent.

**2.2.1** Choisir sur l'annexe le montage utilisé pour la synthèse de l'aspirine et indiquer le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant.

La synthèse se fait par chauffage à reflux : ballon chauffé, surmonté d'un réfrigérant vertical à boules. Le montage 1 n'a pas de réfrigérant ; le montage 2 est une distillation fractionnée.

**Montage 3**. L'eau entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut.

**COMPRENDRE**
Le reflux permet de chauffer, donc d'accélérer la transformation, sans perte de matière : les vapeurs se condensent et retombent dans le ballon. L'eau entrant par le bas remplit entièrement le réfrigérant.




**2.2.1** · Montage 3 (chauffage à reflux) et circulation de l'eau

**2.2.2** Pourquoi a-t-on choisi un ballon initialement bien sec ?

L'anhydride éthanoïque réagit vivement et totalement avec l'eau (question 1.3).

Dans un ballon humide, une partie de l'anhydride serait détruite avant de réagir avec l'acide salicylique.

**2.2.3** Définir et calculer le rendement de la synthèse effectuée.

**Données utiles** $m_1 = 13{,}8$ g d'acide salicylique ; $V_2 = 25$ mL d'anhydride ; $\rho_2 = 1{,}08$ g · cm$^{-3}$ ; $M_1 = 138$, $M_2 = 102$ (1.2), $M_{asp} = 180$ g · mol$^{-1}$ ; $m = 9{,}0$ g

Le rendement est le quotient de la masse de produit obtenue par la masse maximale attendue si la transformation était totale : $\eta = \dfrac{m}{m_{max}}$.

Quantités initiales ($1\ \text{cm}^3 = 1\ \text{mL}$) :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{13{,}8}{138} = 0{,}100\ \text{mol} \qquad n_2 = \frac{\rho_2 V_2}{M_2} = \frac{1{,}08 \times 25}{102} = 0{,}26\ \text{mol}$$

| Équation | $C_7H_6O_3$ | $+\ C_4H_6O_3$ | $\longrightarrow C_9H_8O_4$ | $+\ C_2H_4O_2$ |
|---|---|---|---|---|
| État initial | $n_1$ | $n_2$ | $0$ | $0$ |
| En cours ($x$) | $n_1 - x$ | $n_2 - x$ | $x$ | $x$ |
| Final ($x_{max}$) | $n_1 - x_{max}$ | $n_2 - x_{max}$ | $x_{max}$ | $x_{max}$ |

Les nombres stœchiométriques valent 1 et $n_1 < n_2$ : l'acide salicylique est le réactif limitant, $x_{max} = n_1 = 0{,}100$ mol.

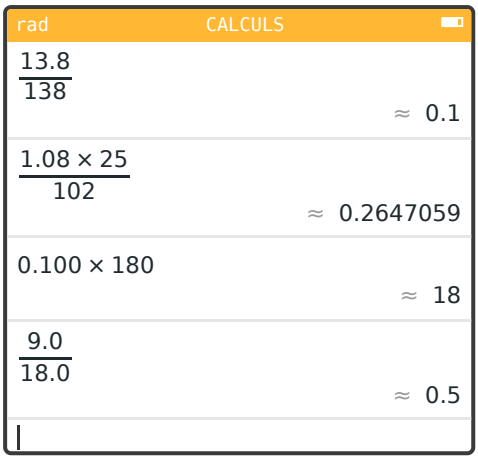
$m_{max} = x_{max}\, M_{asp} = 0{,}100 \times 180 = 18{,}0$ g

$$\eta = \frac{9{,}0}{18{,}0} = 0{,}50, \text{ soit un rendement de } 50\ \%.$$

**PIÈGE**
Calculer $m_{max}$ à partir de l'anhydride, qui est en excès. L'anhydride est un liquide : sa masse s'obtient par $\rho_2 V_2$, pas par une pesée.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs pour le rendement, comme la masse $m = 9{,}0$ g, donnée la moins précise du quotient.

À LA CALCULATRICE




**3.1.1** En notant AH l'aspirine, écrire l'équation de la réaction de titrage par la soude.

L'acide AH cède un ion $H^+$ à la base $HO^-$ apportée par la soude :

$$AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

**COMPRENDRE**
Une réaction support de titrage doit être totale, rapide et unique. Les ions $Na^+$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation.

**3.1.2** Pourquoi dose-t-on l'aspirine à froid et avec de la soude diluée plutôt qu'à chaud avec de la soude concentrée ?

L'aspirine possède aussi un groupe ester. À chaud et avec des ions $HO^-$ concentrés, ce groupe subirait une hydrolyse basique, qui consomme elle aussi des ions $HO^-$.

À froid et en solution diluée, cette hydrolyse est très lente : seule la réaction acido-basique du groupe carboxyle a lieu, et le titrage reste valable.

**COMPRENDRE**
Température et concentration sont des facteurs cinétiques : en les abaissant, on ralentit la réaction parasite, alors que la réaction acido-basique reste quasi instantanée.

**3.1.3** Le volume équivalent vaut 20,0 mL : peut-on considérer que l'aspirine obtenue est pure ?

**Données utiles** $c_B = 2{,}5 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $V_E = 20{,}0$ mL ; $V_A = 10{,}0$ mL prélevés sur $V_0 = 100{,}0$ mL ; $M_{asp} = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $m = 9{,}0$ g

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_A(\text{AH}) = n(HO^-)_{versé} = c_B\,V_E$.

$n_A(\text{AH}) = 2{,}5 \times 10^{-1} \times 20{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol dans le prélèvement.

La fiole contient $\dfrac{V_0}{V_A} = 10$ fois plus de solution : $n(\text{AH}) = 10 \times 5{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

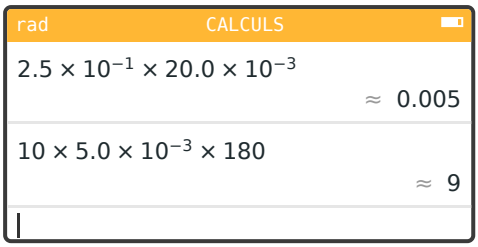
Masse d'aspirine dans les cristaux : $m(\text{AH}) = n(\text{AH})\,M_{asp} = 5{,}0 \times 10^{-2} \times 180 = 9{,}0$ g.

$m(\text{AH}) = 9{,}0\ \text{g} = m$ : les cristaux ne contiennent que de l'aspirine, on peut la considérer comme pure.

**PIÈGE**
Oublier le facteur 10 : le titrage ne porte que sur 10,0 mL des 100,0 mL préparés. Sans lui, on trouverait 0,90 g et on conclurait à tort à un produit très impur.

**COMPRENDRE**
Avec deux chiffres significatifs, « pure » signifie pure à quelques pour cent près. Un reste d'acide salicylique, lui aussi acide, serait d'ailleurs dosé en même temps.

À LA CALCULATRICE




**3.2** Donner le principe d'une autre méthode permettant de vérifier la pureté de l'aspirine obtenue.

Mesure de la température de fusion : on dépose quelques cristaux secs sur un banc Kofler et on compare la température de fusion lue à celle de l'aspirine pure donnée dans les tables.

Si les deux températures de fusion sont égales, le produit est pur ; une impureté abaisse la température de fusion.

**MÉTHODE**

Autre possibilité : une chromatographie sur couche mince, avec un dépôt du produit obtenu et un dépôt d'aspirine de référence. Une seule tache, à la même hauteur que la référence, indique un produit pur.