# Aspirine de synthèse

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

**1** Sur quelle surface, en hectares, faudrait-il abattre des saules chaque année pour produire toute l'aspirine consommée ? Le résultat confirme-t-il la nécessité de la synthèse ?

**Données utiles** consommation annuelle : 40 000 t ; un saule : 20 m², 2,6 kg d'aspirine ; 1 ha = 10 000 m² ; Paris : 10 500 ha ; aide : $\frac{40}{2,6} = 15$

Masse d'aspirine consommée par an : $m = 40\,000\ \text{t} = 4,0 \times 10^7\ \text{kg}$.

Nombre de saules à abattre : $N = \dfrac{4,0 \times 10^7}{2,6} = \dfrac{40}{2,6} \times 10^6 = 15 \times 10^6$ saules.

Surface occupée : $S = N \times 20 = 15 \times 10^6 \times 20 = 3,0 \times 10^8\ \text{m}^2$, soit $\dfrac{3,0 \times 10^8}{1,0 \times 10^4} = 3,0 \times 10^4\ \text{ha}$.

C'est environ trois fois la superficie de Paris ($1,05 \times 10^4$ ha), à déboiser chaque année : produire l'aspirine par synthèse est indispensable.

$S = 3,0 \times 10^4$ ha, soit près de trois fois Paris chaque année : la synthèse est nécessaire.

**PIÈGE**
Convertir les tonnes en kilogrammes avant de diviser par 2,6 kg. L'autre aide ($40 \times 2,6$) ne sert pas : on divise la masse totale par la masse fournie par un arbre.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme 2,6 kg et 20 m². Sans calculatrice, on isole les puissances de dix pour faire apparaître le quotient donné dans l'aide : $40 \div 2,6$.

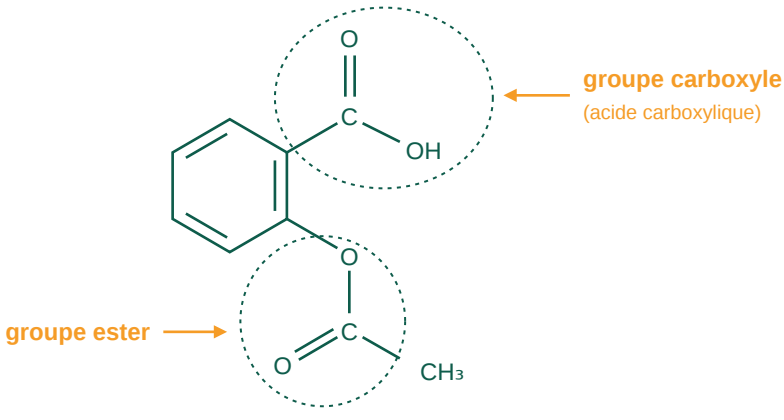
**2.1** Sur le schéma de l'acide acétylsalicylique donné en annexe, nommer les groupes caractéristiques entourés.

Groupe du haut ($-COOH$) : groupe carboxyle, celui des acides carboxyliques.

Groupe du bas ($-O-CO-CH_3$) : groupe ester.

En haut : groupe **carboxyle** ; en bas : groupe **ester**.

**PIÈGE**
Le groupe du bas contient aussi $C{=}O$, mais le carbone est lié à un oxygène qui porte une chaîne carbonée, et non à un $OH$ : c'est un ester, pas un second acide.




**2.1** · Annexe, question 2.1 : groupes caractéristiques nommés (en orange)

**2.2** Indiquer l'ordre des étapes A à E à suivre pour réaliser la synthèse de l'aspirine.

D : on introduit les réactifs et l'acide sulfurique dans le ballon.

B : on chauffe à reflux, la transformation a lieu.

A : l'eau froide fait apparaître les cristaux d'aspirine, très peu soluble dans l'eau.

E : on isole le solide par filtration sur büchner.

C : on purifie par recristallisation, on filtre puis on pèse.

Ordre : D, B, A, E, C.

**MÉTHODE**
Une synthèse suit toujours le même plan : transformation (réactifs, chauffage), isolement du produit brut (cristallisation, filtration), purification, puis pesée pour calculer le rendement.

**2.3** Par quel autre composé aurait-on pu remplacer l'anhydride éthanoïque ? Quel(s) avantage(s) apporte l'anhydride éthanoïque ?

On aurait pu utiliser l'acide éthanoïque $CH_3COOH$ : il réagit avec le groupe hydroxyle de l'acide salicylique pour former le même ester (estérification).

Mais l'estérification par un acide carboxylique est lente et limitée : elle conduit à un équilibre. Avec l'anhydride, la transformation est rapide et totale, car il ne se forme pas d'eau et l'ester ne peut pas être hydrolysé.

Autre réactif : l'acide éthanoïque. Avec l'anhydride éthanoïque, la transformation est rapide et **totale** (meilleur rendement).

**COMPRENDRE**
Avec l'acide éthanoïque, le second produit serait l'eau, qui hydrolyse l'ester : la transformation s'arrête à un état d'équilibre. Avec l'anhydride, le second produit est l'acide éthanoïque.

**2.4** Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique, ajouté en très petite quantité (quelques gouttes), est un catalyseur : il accélère la transformation et n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il augmente la vitesse de la transformation.

**PIÈGE**
Un catalyseur ne change pas l'état final : écrire qu'il « augmente le rendement » fait perdre le point.

**2.5** Nommer les éléments du montage à reflux numérotés de 1 à 6. Quel est l'intérêt de ce montage ?

① sortie de l'eau de refroidissement ; ② réfrigérant à boules ; ③ arrivée de l'eau froide ; ④ ballon contenant le mélange réactionnel ; ⑤ chauffe-ballon ; ⑥ support élévateur.

Le chauffage accélère la transformation (la température est un facteur cinétique). Les vapeurs qui se forment se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : on chauffe sans perdre de matière.

Le reflux permet de chauffer, donc d'accélérer la transformation, **sans perte de matière**.

**COMPRENDRE**
L'eau entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut : il reste ainsi toujours rempli. Le support élévateur permet de retirer rapidement le chauffe-ballon pour arrêter le chauffage.

**2.6.1** Vérifier que l'anhydride éthanoïque est en excès au début de la transformation.

**Données utiles** $m_1 = 5{,}0$ g d'acide salicylique, $M_1 = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $V_2 = 10$ mL d'anhydride, $M_2 = 102\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mu = 1{,}08 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; aide : $\frac{5}{138} = 0{,}036$ ; $\frac{10{,}8}{102} = 0{,}11$

Acide salicylique : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{5{,}0}{138} = 0{,}036\ \text{mol}$.

Anhydride éthanoïque : $\mu = 1{,}08 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1{,}08\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, donc $m_2 = \mu V_2 = 1{,}08 \times 10 = 10{,}8$ g et

$$n_2 = \frac{\mu V_2}{M_2} = \frac{10{,}8}{102} = 0{,}11\ \text{mol}$$

D'après l'équation, les deux réactifs réagissent mole à mole. Comme $n_2 > n_1$, l'acide salicylique est le réactif limitant.

$n_2 = 0{,}11\ \text{mol} > n_1 = 0{,}036\ \text{mol}$ : l'anhydride éthanoïque est bien en excès.

**PIÈGE**
La masse volumique est donnée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et le volume en mL : $1{,}08 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ vaut $1{,}08\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Sans cette conversion, $n_2$ est faux d'un facteur mille.

**MÉTHODE**
Comparer directement les quantités initiales n'est permis que si les nombres stœchiométriques sont égaux. Sinon, on compare les quotients $n_i$ divisé par le nombre stœchiométrique.

**2.6.2** La masse de cristaux d'aspirine obtenue est de 6,0 g. Compléter le tableau d'avancement de l'annexe et l'utiliser pour déterminer le rendement de la transformation.

**Données utiles** $m_{\text{exp}} = 6{,}0$ g ; $M(\text{aspirine}) = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $n_1 = 0{,}036$ mol (2.6.1) ; aide : $\frac{6}{180} = 0{,}033$ ; $\frac{33}{36} = 0{,}92$

Tableau complété : voir l'annexe ci-dessous.

Avancement maximal : l'acide salicylique est limitant, donc $0{,}036 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 0{,}036$ mol.

Avancement final : la quantité d'aspirine obtenue est $x_f = \dfrac{m_{\text{exp}}}{M} = \dfrac{6{,}0}{180} = 0{,}033$ mol.

Rendement :

$$\eta = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0{,}033}{0{,}036} = \frac{33}{36} = 0{,}92$$

$\eta = 0{,}92$, soit un rendement de 92 %.

**PIÈGE**
Parmi les aides figure aussi $36 \div 33 = 1{,}1$ : un rendement ne dépasse jamais 1. C'est bien la quantité obtenue qui se place au numérateur.

**COMPRENDRE**
Le rendement compare ce que l'on a obtenu à ce que l'on obtiendrait au maximum. Il est inférieur à 100 % : une partie de l'aspirine est perdue lors des filtrations et de la recristallisation.

| Équation chimique | | acide salicylique + | anhydride éthanoïque = | acide acétylsalicylique + | acide éthanoïque |
|---|---|---|---|---|---|
| | Avancement | Quantités de matière (en mol) | | | |
| État initial | 0 | 0,036 | 0,11 | 0 | 0 |
| État intermédiaire | $x$ | 0,036 – $x$ | 0,11 – $x$ | $x$ | $x$ |
| État final | $x_f$ | 0,036 – $x_f$ | 0,11 – $x_f$ | $x_f$ | $x_f$ |

**2.6.2** · Annexe, question 2.6.2 : tableau d'avancement complété (en orange)

**3.1** L'acide acétylsalicylique AH réagit avec l'eau. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

AH est un acide : il cède un ion $H^+$ à l'eau, qui joue le rôle de base.

$$AH\,(aq) + H_2O\,(l) = A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

**COMPRENDRE**
Deux couples acide-base interviennent : $AH/A^-$ et $H_3O^+/H_2O$. On vérifie la conservation des éléments et celle de la charge (zéro de chaque côté).

**3.2** Calculer la concentration molaire $c_S$ en soluté apporté de la solution S.

**Données utiles** $m = 500$ mg ; $V_S = 200$ mL ; $M = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; aide : $\dfrac{2,5}{180} = 1,4 \times 10^{-2}$

$c_S = \dfrac{n}{V_S} = \dfrac{m}{M\,V_S}$ avec $m = 0,500$ g et $V_S = 0,200$ L.

$$c_S = \frac{0,500}{180 \times 0,200} = \frac{2,5}{180} = 1,4 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\boxed{c_S = 1,4 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

**PIÈGE**
Convertir 500 mg en grammes et 200 mL en litres. La seconde aide du sujet est fausse ( $2,5 \times 180$ vaut 450) et ne sert de toute façon pas : on divise par la masse molaire.

**MÉTHODE**
Faire apparaître d'abord la concentration en masse, $0,500 \div 0,200 = 2,5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, puis diviser par $M$ : on retrouve exactement le quotient de l'aide.

**3.3.1** Tracer le diagramme de prédominance des espèces chimiques du couple $\text{AH}/\text{A}^-$.

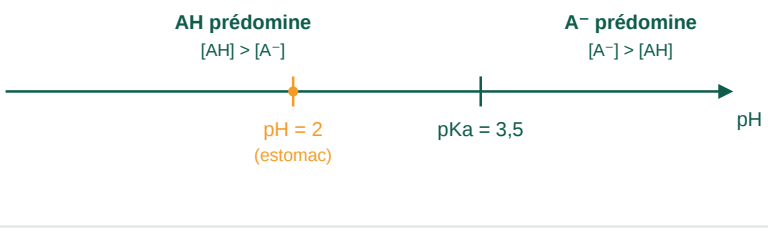
**Données utiles** $\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) = 3,5$

Sur un axe gradué en pH, la frontière est placée à $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,5$.

Pour $\text{pH} < 3,5$, l'acide AH prédomine ; pour $\text{pH} > 3,5$, la base $\text{A}^-$ prédomine.

$\boxed{\text{AH prédomine pour } \text{pH} < 3,5 \text{ ; } \text{A}^- \text{ prédomine pour } \text{pH} > 3,5 \text{ (diagramme ci-dessous).}}$

**COMPRENDRE**
Cela vient de $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\dfrac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ : si $\text{pH} < \text{p}K_a$, le logarithme est négatif, donc $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$ . À $\text{pH} = \text{p}K_a$, les deux concentrations sont égales.




**3.3.1** · Diagramme de prédominance du couple AH / A⁻

**3.3.2** Le pH de l'estomac est d'environ 2. Sous quelle forme, AH ou $\text{A}^-$, l'organisme assimile-t-il l'aspirine dans l'estomac ?

**Données utiles** $\text{pH} \approx 2$ ; $\text{p}K_a = 3,5$

Dans l'estomac, $\text{pH} = 2 < \text{p}K_a = 3,5$ : on se trouve dans le domaine de prédominance de l'acide.

$\boxed{\text{L'aspirine est assimilée dans l'estomac sous la forme acide } \textbf{AH}.}$

**PIÈGE**
Citer la forme sans justifier ne rapporte pas tous les points : il faut comparer explicitement le pH de l'estomac au $\text{p}K_a$ du couple.