Hémisynthèse de l'aspirine, contrôle de la pureté du produit formé

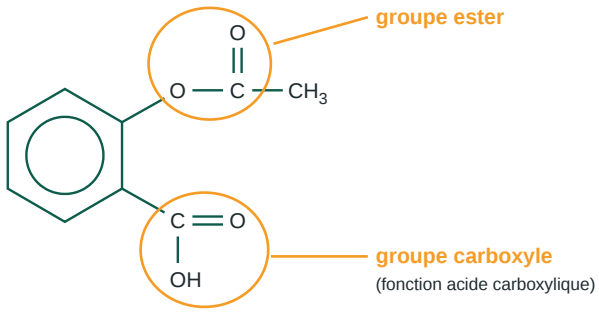
Bac S 2005 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Recopier la formule de l'aspirine ; entourer et nommer les groupes caractéristiques oxygénés.

La molécule porte deux groupes oxygénés, tous deux liés au cycle benzénique (voir la formule ci-dessous).

Un groupe **ester** $-O-CO-CH_3$ et un groupe **carboxyle** $-COOH$ (fonction acide carboxylique).

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ ou seulement $-OH$: aucun des deux n'est un groupe caractéristique ici. Le carboxyle comprend $C{=}O$ et OH sur le même carbone ; l'ester comprend $C{=}O$ et l'oxygène voisin.



1 · Formule de l'aspirine : les deux groupes caractéristiques oxygénés

2.1 Écrire, en formules semi-développées, l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et l'acide acétique.

Le groupe hydroxyle de l'acide salicylique réagit avec le groupe carboxyle de l'acide acétique : c'est une estérification, qui forme l'aspirine et de l'eau. En notant C_6H_4 le cycle benzénique :

$$HO-C_6H_4-COOH + CH_3-COOH \rightleftharpoons CH_3-COO-C_6H_4-COOH + H_2O$$

COMPRENDRE
L'acide salicylique possède deux groupes : hydroxyle et carboxyle. Pour obtenir l'aspirine, c'est son hydroxyle qui est transformé en ester ; son carboxyle reste intact, on le retrouve dans le produit.

2.2 L'avancement maximal peut-il être atteint ? Pourquoi ?

Une estérification est une transformation limitée : la réaction inverse (hydrolyse de l'ester) se produit en même temps, et le système aboutit à un état d'équilibre où les quatre espèces coexistent.

Non : $x_f < x_{max}$, car l'estérification n'est pas totale.

PIÈGE
Répondre « parce que la réaction est lente ». La lenteur allonge la durée nécessaire mais ne change pas l'état final ; c'est le caractère limité qui empêche d'atteindre x_{max}.

2.3 Donner un moyen d'augmenter l'avancement final en conservant les mêmes réactifs.

Introduire l'un des deux réactifs en large excès (par exemple l'acide acétique), ou éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation : l'équilibre est déplacé dans le sens de l'estérification.

PIÈGE
Proposer de chauffer ou d'ajouter un catalyseur. Ces deux moyens font atteindre l'état final plus vite, sans modifier l'avancement final d'une estérification.

2.4 Écrire, en formules semi-développées, l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et l'anhydride éthanoïque.

L'anhydride éthanoïque réagit avec le groupe hydroxyle ; il se forme l'aspirine et de l'acide éthanoïque, sans eau.

$$HO-C_6H_4-COOH + CH_3-CO-O-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3-COO-C_6H_4-COOH + CH_3-COOH$$

COMPRENDRE
Aucune molécule d'eau n'est produite, donc l'ester ne peut pas être hydrolysé : la transformation est totale, d'où la flèche simple. C'est l'intérêt de remplacer l'acide par son anhydride.

2.5 Pourquoi utiliser un ballon sec ?

D'après les données, l'anhydride éthanoïque réagit totalement et vivement avec l'eau en donnant de l'acide acétique.

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

2.6 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

C'est un catalyseur : il accélère la réaction sans figurer dans son équation.

COMPRENDRE
Quelques gouttes suffisent, car un catalyseur est régénéré en fin de réaction. Il ne modifie pas l'état final.

2.7 Pourquoi chauffer ?

La température est un facteur cinétique : chauffer augmente la vitesse de la réaction, donc réduit la durée de la synthèse.

2.8 Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

Les vapeurs qui s'échappent du mélange chaud se liquéfient au contact des parois froides du réfrigérant et retombent dans le ballon.

On chauffe (réaction plus rapide) sans perdre de réactifs ni de produits, et sans rejeter de vapeurs acides dans la salle.

PIÈGE
Écrire que le réfrigérant « refroidit le mélange ». Le ballon reste chaud : seules les vapeurs sont refroidies et liquéfiées.

2.9 Quel est le rôle des 30 mL d'eau distillée ajoutés par le haut du réfrigérant après le chauffage ?

L'anhydride éthanoïque a été introduit en excès : il en reste à la fin de la synthèse.

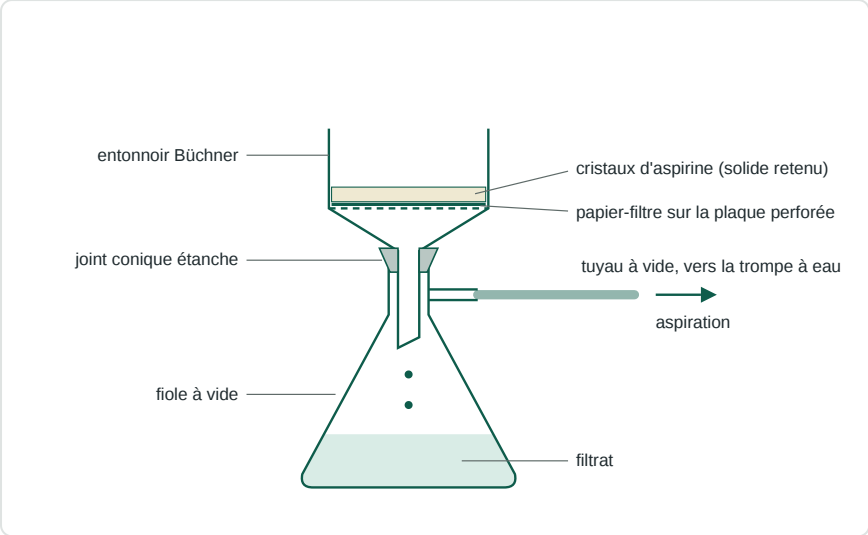
L'eau détruit l'excès d'anhydride en le transformant en acide acétique, soluble dans l'eau. Cette réaction étant vive, on verse l'eau peu à peu à travers le réfrigérant, qui retient les vapeurs chaudes et acides.

COMPRENDRE
L'aspirine est peu soluble dans l'eau, encore moins à froid. Les ajouts d'eau puis d'eau glacée préparent donc aussi la cristallisation, alors que l'acide acétique reste en solution.

2.10 Faire un schéma annoté de la filtration sous vide.

Schéma ci-dessous : entonnoir Büchner garni d'un papier-filtre, posé de façon étanche sur une fiole à vide reliée à la trompe à eau.

MÉTHODE
Un schéma de montage se note sur ses légendes : nommer chaque pièce de verrerie, le solide retenu, le filtrat et la direction de l'aspiration. Fixer la fiole, que le tuyau pourrait renverser.



2.10 · Filtration sous vide sur entonnoir Büchner

3 Un groupe a pesé 12,0 g de cristaux secs. Définir et calculer le rendement de la synthèse.

Données utiles $m(\text{acide salicylique}) = 13{,}8$ g ; $M(\text{acide salicylique}) = 138$ g · mol^{-1} ; $M(\text{aspirine}) = 180$ g · mol^{-1} ; $m_{exp} = 12{,}0$ g ; anhydride : 25 mL, 1,08 g · mL^{-1}, 102 g · mol^{-1}

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

Réactif limitant : $n(\text{acide salicylique}) = \dfrac{13{,}8}{138} = 0{,}100$ mol, et $n(\text{anhydride}) = \dfrac{25 \times 1{,}08}{102} \approx 0{,}26$ mol. L'anhydride est bien en excès.

Une mole d'acide salicylique donne une mole d'aspirine : $n_{max} = 0{,}100$ mol, soit $m_{max} = 0{,}100 \times 180 = 18{,}0$ g.

$$\eta = \frac{12{,}0}{18{,}0} = \frac{2}{3}$$

$\eta \approx 0{,}667$, soit $66{,}7\ \%$.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les masses 13,8 g et 12,0 g. Ce rendement suppose des cristaux d'aspirine pure : la partie 4 montre que ce n'est pas le cas.

MÉTHODE
Sans calculatrice, simplifier avant de calculer : $13{,}8 \div 138 = 0{,}100$ se lit directement, et $12 \div 18$ se réduit à $2 \div 3$.

4.1 En notant HA l'aspirine, écrire l'équation de la réaction de titrage.

L'acide HA cède un ion H^+ à la base HO^- apportée par la solution d'hydroxyde de sodium.

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

PIÈGE
Faire figurer Na^+ : cet ion est spectateur. Une réaction support de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple.

4.2 En déduire la quantité de matière d'aspirine pure dans l'échantillon titré, puis dans les cristaux.

Données utiles $c_B = 5{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_{BE} = 10{,}0$ mL ; $V_A = 10{,}0$ mL ; fiole de 100,0 mL

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (une mole de HO^- pour une mole de HA) :

$$n_A = c_B \times V_{BE} = 5{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Le prélèvement de 10,0 mL représente un dixième des 100,0 mL de solution, qui contiennent tous les cristaux : $n_{cristaux} = 10 \times n_A$.

$n_A = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol dans l'échantillon titré ; $n_{cristaux} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol dans les cristaux.

PIÈGE
Laisser V_{BE} en millilitres, ou s'arrêter à la prise d'essai : on n'a titré qu'un dixième de la solution préparée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement : c'est la précision de c_B, donnée la moins précise du calcul.

4.3 L'aspirine préparée est-elle pure ?

Données utiles $n_{cristaux} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol (4.2) ; $M(\text{aspirine}) = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse des cristaux : $12{,}0$ g

Masse d'aspirine pure contenue dans les cristaux :

$$m = n_{cristaux} \times M = 5{,}0 \times 10^{-2} \times 180 = 9{,}0\ \text{g}$$

Or les cristaux pèsent $12{,}0$ g : $9{,}0\ \text{g} < 12{,}0\ \text{g}$.

Non, l'aspirine n'est pas pure : les cristaux ne contiennent que $9{,}0$ g d'aspirine, soit $\dfrac{9{,}0}{12{,}0} = 75\ \%$ de leur masse.

COMPRENDRE
Les $3{,}0$ g restants peuvent être de l'eau (séchage insuffisant) ou de l'acide salicylique n'ayant pas réagi. Une recristallisation permettrait de purifier le produit.

MÉTHODE
Pour juger une pureté, comparer deux grandeurs de même nature : la masse d'aspirine déduite du titrage et la masse de solide pesée, ou bien les deux quantités de matière.