Synthèse et titrage de l'aspirine

Bac S 2004 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine. Donner ses caractéristiques.

Le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ de l'acide salicylique réagit avec l'anhydride éthanoïque : il se forme un ester (l'aspirine) et de l'acide éthanoïque.

$$\mathrm{HOOC{-}C_6H_4{-}OH} + \mathrm{(CH_3CO)_2O} \longrightarrow \mathrm{HOOC{-}C_6H_4{-}OCOCH_3} + \mathrm{CH_3COOH}$$

soit, en formules brutes : $\mathrm{C_7H_6O_3} + \mathrm{C_4H_6O_3} \longrightarrow \mathrm{C_9H_8O_4} + \mathrm{C_2H_4O_2}$.

La réaction est **totale** ; elle reste **lente** à température ambiante, d'où le chauffage et le catalyseur.

PIÈGE
Écrire $\mathrm{H_2O}$ parmi les produits, par réflexe d'estérification. Le second produit est ici l'acide éthanoïque. Vérifier la conservation des atomes : 11 C, 12 H et 6 O de chaque côté.

COMPRENDRE
Avec un acide carboxylique, l'estérification produit de l'eau et s'arrête à un équilibre. Avec l'anhydride, aucune molécule d'eau n'est formée : l'ester ne peut pas être hydrolysé, la réaction va jusqu'au bout et elle est plus rapide.

1.2 La synthèse est réalisée en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Quel est son rôle ?

L'acide sulfurique apporte des ions $\mathrm{H^+}$ qui jouent le rôle de **catalyseur**.

Il augmente la vitesse de la réaction sans figurer dans son équation et sans changer l'état final.

COMPRENDRE
Un catalyseur est régénéré en fin de réaction : quelques gouttes suffisent. Il ne modifie ni l'avancement final ni la masse maximale d'aspirine, seulement la durée nécessaire pour l'atteindre.

1.3 Calculer les quantités de matière initiales des réactifs (en mole).

Données utiles $m_1 = 10{,}00\ \mathrm{g}$; $M_1 = 138\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $V_2 = 15{,}0\ \mathrm{mL}$; $\mu_2 = 1{,}08\ \mathrm{g\cdot mL^{-1}}$; $M_2 = 102\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

Acide salicylique (solide) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{10{,}00}{138} = 7{,}25 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

Anhydride éthanoïque (liquide) : sa masse est $m_2 = \mu_2\, V_2$, donc

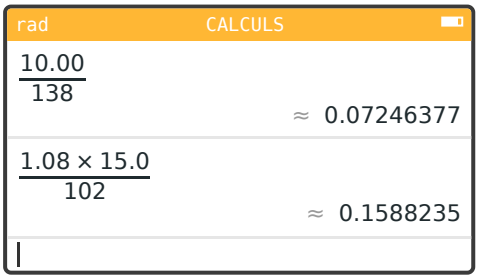
$$n_2 = \frac{\mu_2\, V_2}{M_2} = \frac{1{,}08 \times 15{,}0}{102} = 1{,}59 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol}$$

$n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$ et $n_2 = 1{,}59 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol}$

PIÈGE
Diviser directement le volume par la masse molaire. Pour un liquide, il faut passer par la masse : $m = \mu\, V$, avec μ en $\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$ et V en mL.

COMPRENDRE
Les masses molaires sont données avec trois chiffres significatifs : les résultats en gardent trois, même si m_1 en compte quatre. La donnée la moins précise fixe la précision.

À LA CALCULATRICE



1.4 Déterminer la masse maximale m_{max} d'aspirine que les élèves peuvent fabriquer.

Données utiles n_1 et n_2 (1.3) ; $M_{asp} = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les nombres stœchiométriques valent tous 1. Comme $n_1 < n_2$, l'acide salicylique est le **réactif limitant** et $x_{max} = n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol.

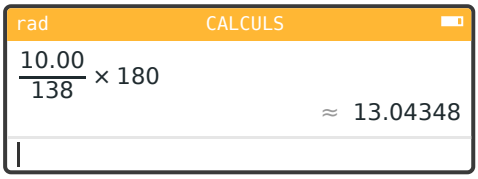
Il se forme une mole d'aspirine par mole d'acide salicylique consommée : $n_{asp,max} = x_{max} = n_1$.

$$m_{max} = n_1\, M_{asp} = \frac{m_1}{M_1}\, M_{asp} = \frac{10{,}00}{138} \times 180$$

$m_{max} = 13{,}0\ \text{g}$

MÉTHODE
Réactif limitant : comparer les rapports quantité initiale sur nombre stœchiométrique ; le plus petit donne x_{max}. Ici tous les nombres valent 1, on compare directement n_1 et n_2.

À LA CALCULATRICE



1.5 Après purification, les élèves obtiennent une masse $m_{exp} = 9{,}80$ g. Calculer le rendement de la synthèse.

Données utiles $m_{exp} = 9{,}80$ g ; $m_{max} = 13{,}0$ g (1.4)

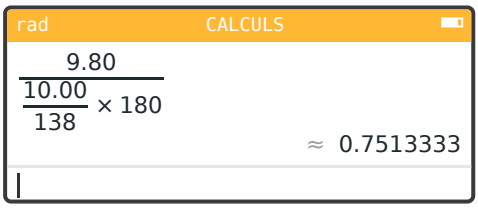
Le rendement est le rapport de la masse obtenue à la masse maximale :

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{max}} = \frac{9{,}80}{13{,}04} = 0{,}751$$

$\eta = 75{,}1\ \%$, soit environ $75\ \%$

COMPRENDRE
La réaction est totale et pourtant le rendement est inférieur à 100 % : une partie de l'aspirine est perdue lors de la filtration, du lavage et de la recristallisation.

À LA CALCULATRICE



2.1 Calculer le rapport frontal de l'acide acétylsalicylique.

On mesure sur le chromatogramme, à partir de la ligne de dépôt :

- la distance h parcourue par la tache du dépôt 2 (acide acétylsalicylique pur), jusqu'à son centre ;
- la distance H parcourue par le front de l'éluant.

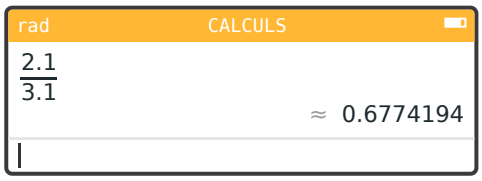
Les deux distances sont dans le rapport $h/H \approx 2{,}1\ \text{cm}/3{,}1\ \text{cm}$ (les valeurs dépendent de l'échelle d'impression, pas leur rapport).

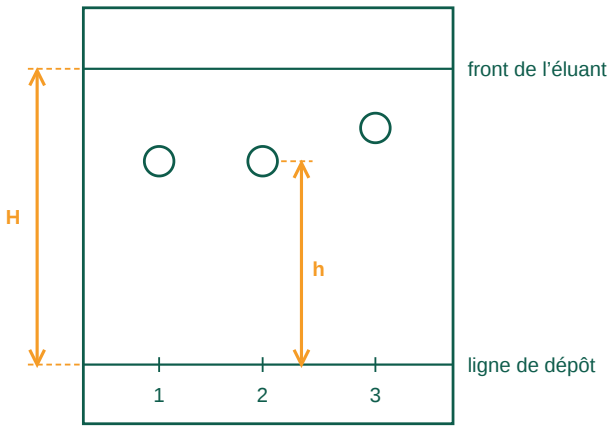
$$R_f = \frac{h}{H} = \frac{2{,}1}{3{,}1}$$

$R_f \approx 0{,}68$

PIÈGE
Mesurer depuis le bas de la plaque au lieu de la ligne de dépôt, ou jusqu'au bord de la tache. Un rapport frontal est sans unité et toujours compris entre 0 et 1.

À LA CALCULATRICE





2.1 · Chromatogramme du sujet, avec les distances à mesurer

2.2 L'aspirine synthétisée par les élèves est-elle pure ? Justifier.

Le dépôt 1 (aspirine synthétisée) ne donne qu'**une seule tache** : une seule espèce chimique est détectée.

Cette tache est à la **même hauteur** que celle du dépôt 2 (acide acétylsalicylique pur) : même rapport frontal, donc même espèce.

Aucune tache n'apparaît à la hauteur de celle du dépôt 3 : le produit ne contient pas d'acide salicylique en quantité décelable.

L'aspirine synthétisée est pure, à la précision de la chromatographie.

MÉTHODE
Lecture d'une chromatographie : verticalement, le nombre de taches d'un dépôt indique le nombre d'espèces détectées ; horizontalement, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce.

3.1 Écrire l'équation de la réaction acido-basique du dosage, l'acide acétylsalicylique étant noté $\mathrm{HA\,(aq)}$ et l'ion acétylsalicylate $\mathrm{A^-\,(aq)}$.

L'acide HA cède un ion $\mathrm{H^+}$ à la base $\mathrm{HO^-}$ (couples $\mathrm{HA/A^-}$ et $\mathrm{H_2O/HO^-}$) :

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

COMPRENDRE
Les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation, mais ils participent à la conductance de la solution. Une réaction support de titrage doit être totale et rapide.

3.2 Déterminer graphiquement le volume V_{BE} de soude versé à l'équivalence en expliquant la méthode (annexe 4 à rendre avec la copie).

Les points expérimentaux se répartissent sur deux portions quasi rectilignes de pentes différentes.

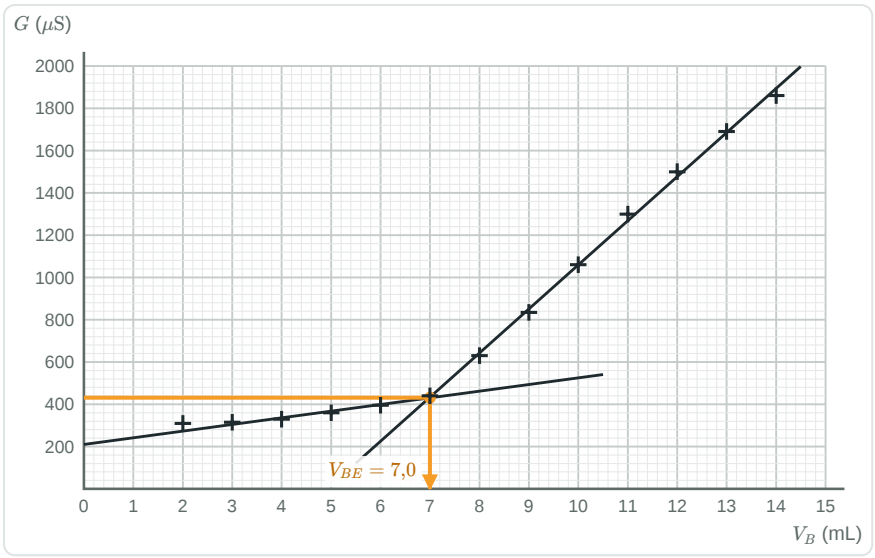
On trace la droite moyenne passant au plus près des points de chaque portion (de 2 à 7 mL, puis de 8 à 14 mL). L'équivalence correspond au **point d'intersection** des deux droites : on lit son abscisse.

Justification : avant l'équivalence, chaque $\mathrm{HO^-}$ versé est consommé et remplacé par un ion $\mathrm{A^-}$, accompagné d'un ion $\mathrm{Na^+}$: G augmente peu. Après l'équivalence, les ions $\mathrm{HO^-}$, très conducteurs, s'accumulent avec $\mathrm{Na^+}$: G augmente beaucoup plus vite.

$$V_{BE} \approx 7{,}0\ \mathrm{mL}$$

PIÈGE
Relier les points un à un ou lire l'abscisse du premier point « qui décolle ». L'équivalence se lit à l'intersection des deux droites tracées à la règle, pas sur un point de mesure.

COMPRENDRE
Selon le tracé des droites, on lit entre 6,8 et 7,1 mL : la lecture graphique est précise à environ 0,2 mL. Toute valeur de cet intervalle, justifiée par la construction, est recevable.



3.2 · Annexe 4 complétée : droites moyennes et lecture du volume équivalent

3.3 Calculer la concentration C_A en acide acétylsalicylique de la solution S, en expliquant la démarche.

Données utiles $V_A = 100$ mL ; $C_B = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_{BE} = 7{,}0$ mL (3.2)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du dosage (une mole de $\mathrm{HO^-}$ pour une mole de HA) :

$$n(\mathrm{HA})_{\text{initial}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad C_A\,V_A = C_B\,V_{BE}$$

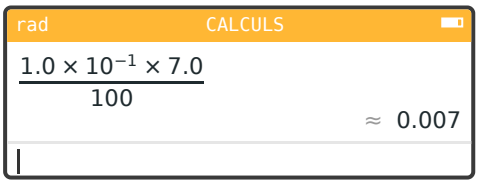
$$C_A = \frac{C_B\,V_{BE}}{V_A} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 7{,}0}{100}$$

$$\boxed{C_A = 7{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

COMPRENDRE

Les deux volumes figurent dans un rapport : ils peuvent rester en mL, à condition d'utiliser la même unité pour les deux. Deux chiffres significatifs, comme C_B et V_{BE}.

À LA CALCULATRICE



3.4 Déterminer la masse m_A d'aspirine contenue dans le comprimé. Ce résultat est-il attendu ?

Données utiles $C_A = 7{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} (3.3) ; $V = 250$ mL ; $M_{asp} = 180$ g · mol^{-1} ; $m_i = 0{,}32$ g

Tout le comprimé a été dissous dans le volume $V = 250$ mL de solution S, de concentration C_A :

$$m_A = n_A\, M_{asp} = C_A\, V\, M_{asp} = 7{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}250 \times 180 = 0{,}315 \text{ g}$$

soit, avec deux chiffres significatifs, $m_A \approx 0{,}32$ g.

Le comprimé a été préparé avec $m_i = 0{,}32$ g d'aspirine synthétisée, reconnue pure par la chromatographie : on attendait bien cette valeur.

$m_A \approx 0{,}32$ g : résultat conforme à la masse m_i introduite.

PIÈGE

Utiliser $V_A = 100$ mL, le volume de la prise d'essai, au lieu de $V = 250$ mL. Le comprimé entier est dans les 250 mL ; il faut aussi convertir ce volume en litres.

COMPRENDRE

Une lecture $V_{BE} = 6{,}8$ mL donnerait $0{,}31$ g : l'écart de $0{,}01$ g avec m_i reste dans l'incertitude de la lecture graphique. Le titrage confirme la pureté trouvée par chromatographie.

À LA CALCULATRICE

