Hémisynthèse de l'aspirine au laboratoire

Bac S 2003 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

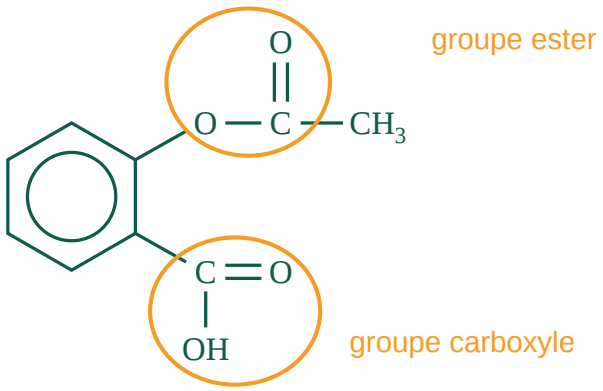
1 Recopier la formule de l'aspirine, puis entourer et nommer ses deux groupes caractéristiques.

La molécule porte deux groupes caractéristiques, entourés sur la formule :

- le groupe $-O-CO-CH_3$, lié au cycle par un atome d'oxygène : groupe **ester** ;
- le groupe $-COOH$: groupe **carboxyle** (fonction acide carboxylique).

Groupe ester ($-O-CO^-$) et groupe carboxyle ($-COOH$).

PIÈGE
Entourer seulement $C=O$ ne suffit pas : ce motif est commun aux deux groupes. L'ester comprend l'oxygène lié au cycle ; le carboxyle comprend le $-OH$.



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

2.1 Comment appelle-t-on la réaction de l'acide éthanoïque sur le groupe hydroxyle de l'acide salicylique ?

Un acide carboxylique réagit avec un groupe hydroxyle $-OH$ pour former un ester et de l'eau.

C'est une **estérification**.

2.2 Écrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées.

Le groupe hydroxyle de l'acide salicylique réagit avec le groupe carboxyle de l'acide éthanoïque ; le cycle benzénique, noté C_6H_4, n'est pas modifié.

$$HO-C_6H_4-COOH + CH_3-COOH = CH_3-COO-C_6H_4-COOH + H_2O$$

acide salicylique + acide éthanoïque = aspirine + eau, soit l'équation écrite ci-dessus.

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau parmi les produits, ou faire réagir le groupe carboxyle de l'acide salicylique à la place de son groupe hydroxyle.

MÉTHODE
Vérifier la conservation des éléments : $C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2$ à gauche, $C_9H_8O_4 + H_2O$ à droite, soit 9 C, 10 H et 5 O de chaque côté.

2.3 Quelles sont les principales caractéristiques de cette réaction ?

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (non totale) : elle conduit à un état d'équilibre, car la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, a lieu en même temps.

COMPRENDRE
Lente et limitée sont deux propriétés distinctes : la première concerne la durée nécessaire pour atteindre l'état final (cinétique), la seconde la composition de cet état final (équilibre).

3.1 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe, en notant l'acide salicylique ROH et l'acide acétique R'CO2H.

Données utiles mélange initial : 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'acide salicylique

Équation : $\mathrm{ROH} + \mathrm{R'CO_2H} = \text{ester} + \mathrm{H_2O}$. Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x mol, chaque produit gagne x mol.

État final théorique (transformation supposée totale) : $0{,}10 - x_{max} = 0$ pour les deux réactifs.

Tableau complété ci-dessous, avec $x_{max} = 0{,}10$ mol.

COMPRENDRE
Le tableau distingue l'état final théorique (avancement x_{max}, un réactif épuisé) et l'état final réel (avancement x_f, l'équilibre). Pour une transformation limitée, $x_f < x_{max}$.

Équation	ROH	+	R'CO$_2$H	=	ester	+	H$_2$O
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	0,10		0,10		0		0
Quantité de matière en cours de transformation (mol)	0,10 − x		0,10 − x		x		x
Quantité de matière théorique dans l'état final (mol)	0,10 − x_{max} = 0		0,10 − x_{max} = 0		x_{max}		x_{max}
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0,10 − x_f		0,10 − x_f		x_f		x_f

3.1 · Annexe complétée : tableau d'avancement

3.2.1 Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de l'avancement x.

En notant V le volume du mélange :

$$Q_r = \frac{[\text{ester}]\,[\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{ROH}]\,[\mathrm{R'CO_2H}]} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{0{,}10 - x}{V} \times \frac{0{,}10 - x}{V}}$$

Le volume V se simplifie :

$$Q_r = \left(\frac{x}{0{,}10 - x}\right)^2, \text{ avec } x \text{ en mol.}$$

PIÈGE
Retirer l'eau de Q_r par habitude. Ici l'eau n'est pas le solvant : c'est un produit de la réaction, en quantité comparable aux autres espèces, et sa concentration figure dans le quotient.

3.2.2 Calculer la valeur $Q_{r,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial.

Dans l'état initial, $x = 0$: le mélange ne contient ni ester ni eau.

$$Q_{r,i} = \left(\frac{0}{0{,}10}\right)^2 = 0$$

3.2.3 Sachant que $K = 7{,}0 \times 10^{-3}$, préciser le sens d'évolution de la réaction.

Données utiles $K = 7{,}0 \times 10^{-3}$; $Q_{r,i} = 0$ (3.2.2)

$Q_{r,i} = 0 < K$: d'après le critère d'évolution spontanée, Q_r doit augmenter jusqu'à atteindre K.

Le système évolue dans le **sens direct** : celui de l'estérification (formation de l'ester et de l'eau).

MÉTHODE
Comparer $Q_{r,i}$ à K : si $Q_{r,i} < K$, évolution en sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre.

3.3.1 Montrer que la constante d'équilibre se met sous la forme $K = \left(\dfrac{x_f}{0{,}10 - x_f}\right)^2$.

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : $K = Q_{r,éq}$.

L'avancement vaut alors x_f ; d'après l'expression de la question 3.2.1 écrite pour $x = x_f$:

$$K = Q_{r,éq} = \left(\frac{x_f}{0{,}10 - x_f}\right)^2$$

3.3.2 En déduire la valeur numérique de x_f.

Données utiles $K = 7{,}0 \times 10^{-3}$

$x_f > 0$ et $0{,}10 - x_f > 0$: on garde la racine positive, $\dfrac{x_f}{0{,}10 - x_f} = \sqrt{K}$.

$x_f = \sqrt{K}\,(0{,}10 - x_f)$, donc $x_f\,(1 + \sqrt{K}) = 0{,}10\,\sqrt{K}$:

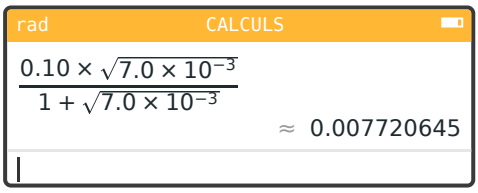
$$x_f = \frac{0{,}10\,\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{0{,}10 \times \sqrt{7{,}0 \times 10^{-3}}}{1 + \sqrt{7{,}0 \times 10^{-3}}}$$

$$x_f = 7{,}7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $0{,}10$ mol et K.
Vérification : $\left(\dfrac{7{,}7 \times 10^{-3}}{0{,}10 - 7{,}7 \times 10^{-3}}\right)^2 \approx 7{,}0 \times 10^{-3}$, on retrouve bien K.

MÉTHODE
Prendre la racine carrée des deux membres évite de développer une équation du second degré. La racine négative est écartée car les quantités de matière sont positives.

À LA CALCULATRICE



3.3.3 Définir le taux d'avancement final de la transformation.

Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final, réellement atteint, à l'avancement maximal, qui serait atteint si la transformation était totale.

$\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$ (sans unité, compris entre 0 et 1)

3.3.4 Montrer que le taux d'avancement final est inférieur à 8 %.

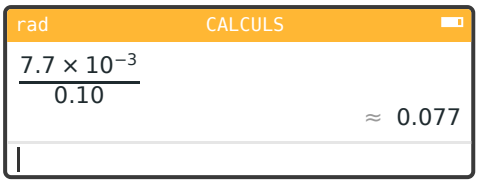
Données utiles $x_f = 7{,}7 \times 10^{-3}$ mol (3.3.2) ; $x_{max} = 0{,}10$ mol (3.1)

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{7{,}7 \times 10^{-3}}{0{,}10} = 7{,}7 \times 10^{-2}$$

$\tau = 7{,}7\,\% < 8\,\%$: la transformation est très limitée.

COMPRENDRE
Moins de 8 % des réactifs sont transformés en aspirine : c'est ce qui justifie de remplacer l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque dans la partie 4.

À LA CALCULATRICE



4.1.1 Comment nomme-t-on ce type de montage ?

Le ballon chauffé est surmonté d'un réfrigérant à boules vertical.

C'est un montage de **chauffage à reflux**.

4.1.2 Quel est le rôle du réfrigérant à boules ?

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

Il condense les vapeurs : on chauffe **sans perte de matière** (ni réactifs ni produits).

4.1.3 Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ?

La température est un facteur cinétique.

Chauffer **accélère** la transformation : l'état final est atteint plus rapidement.

4.1.4 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il augmente la vitesse de la réaction sans figurer dans son équation et sans modifier l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur améliore le rendement. Il agit sur la durée de la transformation, pas sur la composition de l'état final.

4.1.5 Pourquoi faut-il utiliser un ballon bien sec ?

L'anhydride éthanoïque réagit facilement avec l'eau en donnant de l'acide éthanoïque : $(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3COOH$.

Dans un ballon humide, une partie de l'anhydride serait détruite avant de réagir avec l'acide salicylique ; l'acide éthanoïque formé ne donnerait qu'une estérification très limitée.

COMPRENDRE
Cette même réaction avec l'eau est utilisée volontairement en fin de synthèse (question 4.2) : les 10 mL d'eau distillée détruisent l'anhydride restant.

4.1.6 Quelles précautions faut-il prendre pour introduire l'anhydride éthanoïque et l'acide sulfurique concentré dans le ballon ?

L'anhydride éthanoïque et l'acide sulfurique concentré sont corrosifs ; les vapeurs d'anhydride sont irritantes.

Porter une blouse, des gants et des lunettes de protection, et manipuler sous la hotte ; verser l'acide sulfurique goutte à goutte.

4.2.1 Montrer que l'anhydride acétique a été introduit en excès.

Données utiles $m_{ac} = 10{,}0$ g ; $M_{ac} = 138$ g · mol^{-1} ; $V = 12$ mL ; $\rho = 1{,}08$ g · mL^{-1} ; $M_{anh} = 102$ g · mol^{-1}

Acide salicylique : $n_{ac} = \dfrac{m_{ac}}{M_{ac}} = \dfrac{10{,}0}{138} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol

Anhydride éthanoïque : $n_{anh} = \dfrac{\rho V}{M_{anh}} = \dfrac{1{,}08 \times 12}{102} = 0{,}13$ mol

D'après l'équation, les deux réactifs réagissent mole à mole. Si la transformation est totale :

- acide salicylique épuisé : $x_{max} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol ;
- anhydride épuisé : $x_{max} = 0{,}13$ mol.

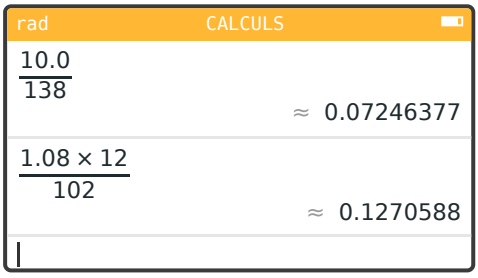
La plus petite valeur est la bonne : $x_{max} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol. Il reste alors $0{,}13 - 0{,}0725 \approx 0{,}05$ mol d'anhydride.

$n_{anh} = 0{,}13$ mol $> n_{ac} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol : l'acide salicylique est le réactif limitant, l'anhydride est en **excès**.

PIÈGE
Comparer les masses (10,0 g et 13 g) au lieu des quantités de matière. Pour un liquide, passer d'abord par la masse : $m = \rho V$.

COMPRENDRE
n_{anh} est donné avec deux chiffres significatifs seulement : le volume, mesuré à l'éprouvette graduée, vaut 12 mL. Cette précision suffit pour un réactif en excès.

À LA CALCULATRICE



4.2.2 Calculer la masse théorique m_{th} d'aspirine que l'on peut obtenir en considérant la transformation comme totale.

Données utiles $n_{ac} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol (4.2.1) ; $M_{asp} = 180$ g · mol^{-1}

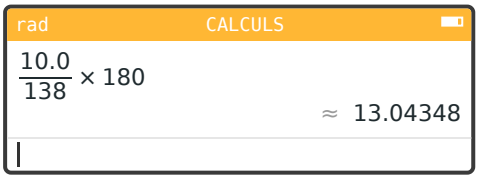
Une mole d'acide salicylique donne une mole d'aspirine. Si la transformation est totale : $n_{asp} = x_{max} = n_{ac}$.

$$m_{th} = n_{ac} \times M_{asp} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} \times M_{asp} = \frac{10{,}0}{138} \times 180$$

$m_{th} = 13{,}0$ g

PIÈGE
Partir de la quantité d'anhydride : la quantité de produit est fixée par le réactif limitant, ici l'acide salicylique.

À LA CALCULATRICE



4.2.3 Définir et calculer le rendement de cette transformation.

Données utiles $m_{exp} = 10{,}8$ g ; $m_{th} = 13{,}0$ g (4.2.2)

Le rendement est le rapport de la quantité de produit réellement obtenue à la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale. Les deux quantités concernent la même espèce, donc :

$$\eta = \frac{n_{exp}}{n_{th}} = \frac{m_{exp}}{m_{th}} = \frac{10{,}8}{13{,}0}$$

$\eta = 0{,}83$, soit un rendement de $83\ \%$.

COMPRENDRE

Le rendement reste inférieur à 100 % : une partie de l'aspirine demeure dissoute dans l'eau lors de la cristallisation, et il y a des pertes à la filtration et au rinçage.

À LA CALCULATRICE

