Fabrication puis titrage de l'aspirine

Bac S 2004 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Écrire l'équation chimique correspondant à l'estérification entre l'acide R–COOH et l'alcool R'–CH_2OH.

Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau :

$$\mathrm{R{-}COOH + R'{-}CH_2OH = R{-}COO{-}CH_2{-}R' + H_2O}$$

COMPRENDRE
Le groupe $-\mathrm{OH}$ de l'acide et l'atome H du groupe hydroxyle de l'alcool forment la molécule d'eau. Le signe « = » rappelle que la transformation est limitée : l'hydrolyse de l'ester a lieu en même temps.

1.2 L'avancement x est la quantité de matière d'ester formé. Remplir la ligne de l'état intermédiaire du tableau d'avancement de l'annexe.

Données utiles $n_i(\text{acide}) = n_i(\text{alcool}) = 0{,}20$ mol

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : quand il se forme x mol d'ester, il se forme x mol d'eau et il disparaît x mol d'acide et x mol d'alcool.

État intermédiaire : $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 0{,}20 - x$; $n(\text{ester}) = n(\mathrm{H_2O}) = x$ (en mol).

Équation		R–COOH + R'–CH_2OH = ester + H_2O			
État	Avancement (mol)	n(R–COOH) (mol)	n(R'–CH_2OH) (mol)	n(ester) (mol)	n(H_2O) (mol)
initial	x = 0	0,20	0,20	0	0
intermédiaire	x	**0,20 − x**	**0,20 − x**	**x**	**x**

1.2 · Annexe : ligne de l'état intermédiaire complétée (en orange)

1.3 Quel serait l'avancement x_{max} en fin de réaction si celle-ci était totale ?

Les réactifs sont introduits en quantités égales et réagissent mole à mole : le mélange est stœchiométrique. Si la réaction était totale, les deux réactifs seraient entièrement consommés : $0{,}20 - x_{max} = 0$.

$x_{max} = 0{,}20$ mol

PIÈGE
Confondre x_{max} (valeur théorique, réaction supposée totale) et $x_{éq}$ (valeur réellement atteinte). Ici la transformation est limitée : $x_{éq} < x_{max}$.

1.4 L'expérience donne $x_{éq} = 0{,}13$ mol d'ester à l'équilibre. Compléter le tableau et calculer le rendement ρ de cette réaction.

Données utiles $x_{éq} = 0{,}13$ mol ; $x_{max} = 0{,}20$ mol (1.3)

À l'équilibre : $n(\text{ester}) = n(\mathrm{H_2O}) = x_{éq} = 0{,}13$ mol et $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 0{,}20 - 0{,}13 = 0{,}07$ mol (tableau ci-dessous).

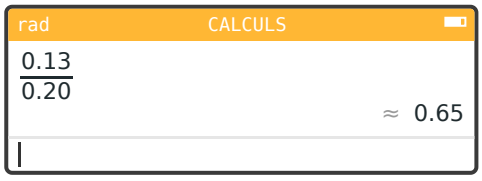
Le rendement est le rapport de la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale que l'on pourrait obtenir :

$$\rho = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{0{,}13}{0{,}20} = 0{,}65$$

$\rho = 65\ \%$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données. Environ deux tiers : c'est le rendement habituel d'une estérification avec un alcool primaire, pour un mélange équimolaire.

À LA CALCULATRICE



Équation		R–COOH + R'–CH_2OH = ester + H_2O			
État	Avancement (mol)	n(R–COOH) (mol)	n(R'–CH_2OH) (mol)	n(ester) (mol)	n(H_2O) (mol)
initial	x = 0	0,20	0,20	0	0
intermédiaire	x	0,20 − x	0,20 − x	x	x
d'équilibre	$x_{éq}$ = 0,13	0,20 − $x_{éq}$ = 0,07	0,20 − $x_{éq}$ = 0,07	$x_{éq}$ = 0,13	$x_{éq}$ = 0,13

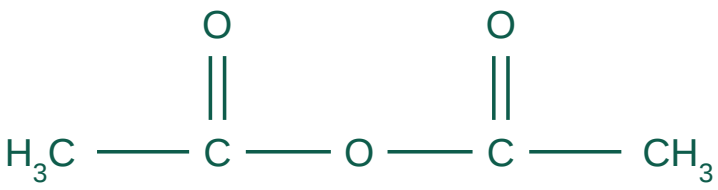
1.4 · Annexe complétée, à rendre avec la copie

2.1 Préciser la formule semi-développée de l'anhydride A utilisé dans l'équation de synthèse de l'aspirine et donner son nom.

Le second produit de la réaction est l'acide éthanoïque CH_3COOH et le groupe fixé sur le cycle est $-O-CO-CH_3$: l'anhydride apporte deux groupes CH_3-CO^- reliés par un atome d'oxygène.

Vérification : $C_4H_6O_3$, soit $M = 4 \times 12 + 6 \times 1 + 3 \times 16 = 102\ g \cdot mol^{-1}$, valeur des données.

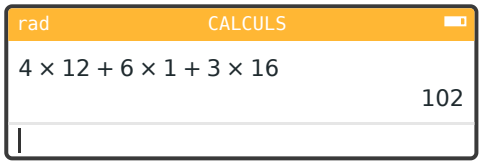
A est l'**anhydride éthanoïque** (ou anhydride acétique) : $CH_3-CO-O-CO-CH_3$



2.1 · Formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque

MÉTHODE
Un anhydride d'acide s'obtient en retirant une molécule d'eau à deux molécules d'acide carboxylique. On repère donc l'acide formé dans l'équation : ici l'acide éthanoïque.

À LA CALCULATRICE



2.2 Dessiner et légender le montage de chauffage à reflux.

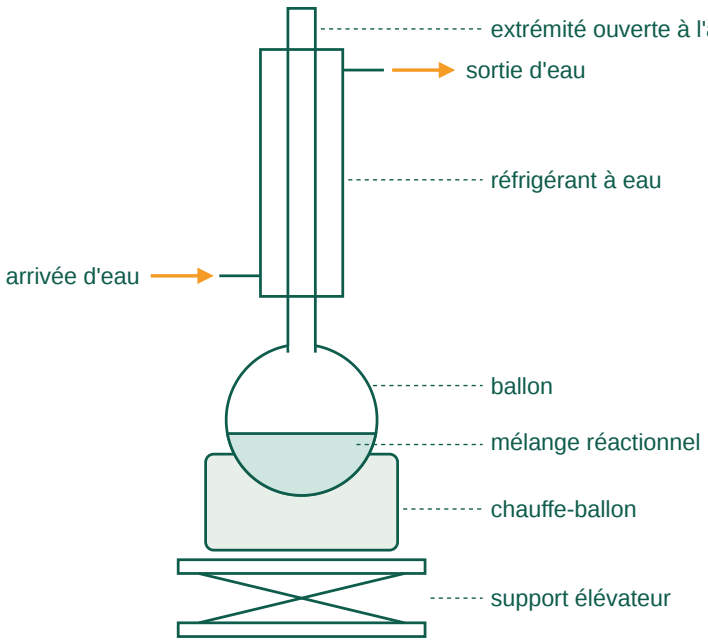
Le schéma doit montrer, de bas en haut : le support élévateur, le dispositif de chauffage, le récipient contenant le mélange réactionnel, puis le réfrigérant à eau vertical, ouvert en haut.

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

Schéma légendé ci-dessous (dans le protocole, le ballon et le chauffe-ballon sont remplacés par un erlenmeyer dans un bain-marie à 60 °C).

PIÈGE
Boucher le haut du réfrigérant : la pression augmenterait dangereusement. Inverser l'entrée et la sortie d'eau est aussi pénalisé : le manchon doit se remplir entièrement, donc l'eau arrive par le bas.

COMPRENDRE
Chauffer accélère la réaction. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le mélange : on chauffe sans perdre de matière.



2.2 · Montage de chauffage à reflux

2.3 Déterminer le réactif limitant de la synthèse de l'aspirine.

Données utiles $m(\text{acide salicylique}) = 5{,}00$ g ; $M = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; anhydride A : $V = 7{,}0$ mL, $d = 1{,}08$, $M_A = 102\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Acide salicylique : $n_{sal} = \dfrac{m}{M} = \dfrac{5{,}00}{138} = 3{,}62 \times 10^{-2}$ mol.

Anhydride A : sa masse volumique est $\rho_A = d \times \rho_{eau} = 1{,}08\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, donc

$$n_A = \frac{\rho_A \times V}{M_A} = \frac{1{,}08 \times 7{,}0}{102} = 7{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

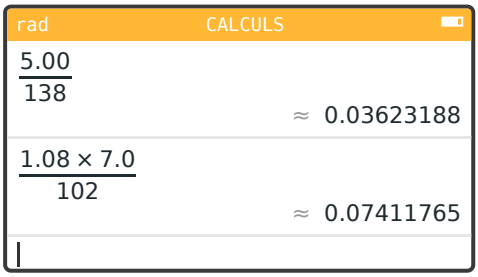
D'après l'équation, une mole d'acide salicylique réagit avec une mole d'anhydride. Or $n_{sal} < n_A$.

L'**acide salicylique** est le réactif limitant ($x_{max} = 3{,}62 \times 10^{-2}$ mol) ; l'anhydride est en excès.

PIÈGE
Comparer les masses ou les volumes au lieu des quantités de matière. Pour un liquide, il faut passer par la masse volumique : $m = \rho \times V$.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs pour n_{sal} (5,00 g et 138), deux seulement pour n_A car le volume 7,0 mL n'en a que deux.

À LA CALCULATRICE



2.4 Calculer la masse d'aspirine obtenue si le rendement était de 100 %, puis le rendement effectif de cette réaction.

Données utiles $n_{sal} = 3{,}62 \times 10^{-2}$ mol (2.3) ; $M_{asp} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse obtenue : $m_{exp} = 4{,}20$ g

Avec un rendement de 100 %, tout l'acide salicylique est transformé et, d'après l'équation, $n_{asp,max} = n_{sal}$:

$$m_{max} = n_{sal} \times M_{asp} = \frac{5{,}00}{138} \times 180 = 6{,}52 \text{ g}$$

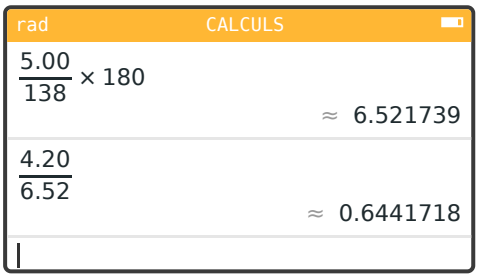
Rendement effectif :

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{max}} = \frac{4{,}20}{6{,}52} = 0{,}644$$

$m_{max} = 6{,}52$ g et $\eta = 64{,}4$ %

COMPRENDRE
Avec un anhydride, la réaction est totale : le rendement inférieur à 100 % vient des pertes de matière lors des filtrations et de la recristallisation, une partie de l'aspirine restant dissoute.

À LA CALCULATRICE



3.1 Calculer la quantité de matière n_0 d'ions HO^- ajoutés à l'aspirine pour fabriquer S_1.

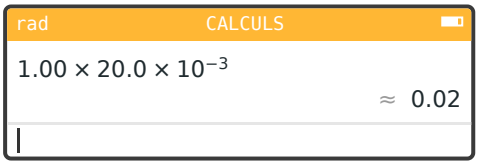
Données utiles $V_0 = 20{,}0$ mL ; $C_0 = 1{,}00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$n_0 = C_0 \times V_0 = 1{,}00 \times 20{,}0 \times 10^{-3}$$

$n_0 = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Laisser V_0 en millilitres. Les 20 mL d'eau ajoutés ne changent pas la quantité d'ions HO^- apportée.

À LA CALCULATRICE



3.2 Écrire l'équation de la réaction de titrage.

Les ions oxonium de l'acide chlorhydrique réagissent avec les ions hydroxyde restants :

$H_3O^+ (aq) + HO^- (aq) \longrightarrow 2\,H_2O (l)$

COMPRENDRE
Les ions Cl^- et Na^+ sont spectateurs. La phénolphtaléine se décolore vers $pH \approx 8$: à ce pH, les ions éthanoate et salicylate ne sont pas encore dosés par l'acide.

3.3 Calculer la quantité de matière n_1 d'ions HO^- titrés par l'acide chlorhydrique. En déduire la quantité de matière n_2 d'ions HO^- en excès dans la solution S_1.

Données utiles $C_1 = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_1 = 7{,}4$ mL ; prélèvement de 10,0 mL de S_2 ; fiole jaugée de 250 mL

À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $n_1 = n(H_3O^+)_{versé} = C_1 \times V_1$.

$$n_1 = 5{,}00 \times 10^{-2} \times 7{,}4 \times 10^{-3} = 3{,}7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La dilution conserve la quantité de matière : S_2 (250 mL) contient tous les ions HO^- en excès de S_1. Le prélèvement de 10,0 mL en contient la fraction $\frac{10{,}0}{250}$, donc

$$n_2 = \frac{250}{10{,}0} \times n_1 = 25 \times 3{,}7 \times 10^{-4} = 9{,}25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$n_1 = 3{,}7 \times 10^{-4}$ mol et $n_2 \approx 9{,}3 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Oublier le facteur 25 : n_1 ne concerne que les 10,0 mL prélevés, pas la totalité de la solution.

COMPRENDRE
$V_1 = 7{,}4$ mL limite le résultat à deux chiffres significatifs. On garde $9{,}25 \times 10^{-3}$ mol pour le calcul suivant et on n'arrondit qu'à la fin.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$5.00 \times 10^{-2} \times 7.4 \times 10^{-3} \approx 3.7 \times 10^{-4}$

$\frac{250}{10.0} \times 3.7 \times 10^{-4} \approx 0.00925$

3.4 Calculer la quantité de matière n_{asp} puis la masse d'aspirine initialement présentes dans la solution S_1.

Données utiles $n_0 = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol (3.1) ; $n_2 = 9{,}25 \times 10^{-3}$ mol (3.3) ; $M_{asp} = 180$ g · mol^{-1}

Quantité d'ions HO^- consommés par l'aspirine : $n_0 - n_2$.

D'après l'équation de l'hydrolyse, une mole d'aspirine consomme deux moles d'ions HO^- :

$$n_{asp} = \frac{n_0 - n_2}{2} = \frac{2{,}00 \times 10^{-2} - 9{,}25 \times 10^{-3}}{2} = 5{,}4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{asp} = n_{asp} \times M_{asp} = 5{,}375 \times 10^{-3} \times 180 = 0{,}97 \text{ g}$$

$n_{asp} = 5{,}4 \times 10^{-3}$ mol et $m_{asp} = 0{,}97$ g

PIÈGE
Oublier la division par 2. L'aspirine consomme deux ions HO^- : un pour l'hydrolyse de la fonction ester, un pour la réaction avec le groupe carboxyle.

MÉTHODE
Titrage indirect (en retour) : quantité ayant réagi = quantité introduite en excès − quantité restante, mesurée par le titrage. On revient ensuite à l'espèce cherchée par la stœchiométrie.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.00 \times 10^{-2} - 9.25 \times 10^{-3}}{2} \approx 0.005375$

$5.375 \times 10^{-3} \times 180 \approx 0.9675$

3.5 Comparer la valeur trouvée à la valeur attendue. Justifier l'écart observé.

Données utiles masse d'aspirine placée dans l'erlenmeyer : 1,00 g ; $m_{asp} = 0{,}97$ g (3.4)

La valeur attendue est la masse pesée, 1,00 g. Le titrage donne 0,97 g, soit un écart relatif

$$\frac{1{,}00 - 0{,}97}{1{,}00} = 3\ \%$$

Les deux valeurs sont proches. L'écart peut venir :

- de l'aspirine fabriquée, qui n'est pas parfaitement pure (traces d'acide salicylique, d'eau ou d'éthanol après la recristallisation) ;
- des incertitudes expérimentales : pesée, ajustage au trait de jauge, prélèvement à la pipette, repérage de l'équivalence (V_1 connu à deux chiffres seulement).

$m_{asp} = 0{,}97$ g pour 1,00 g attendu : écart de 3 %, dû à une pureté imparfaite et aux incertitudes de mesure.

COMPRENDRE

Une erreur de 0,1 mL sur V_1 change m_{asp} d'environ 0,01 g : le facteur 25 de la dilution amplifie l'incertitude du titrage.

À LA CALCULATRICE

