

Tp-Exo X 14 FABRICATION DE L'ASPIRINE.

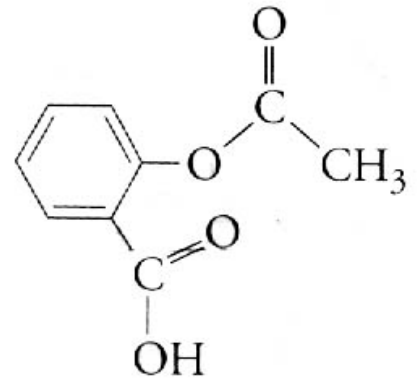
Données.

Masses molaires de molécules susceptibles d'intervenir dans le problème:

- : -l'acide salicylique $M = 138 \text{ g.mol}^{-1}$.
- l'anhydride A $M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$.
- l'aspirine $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

Densité de l'anhydride A $d = 1,08$

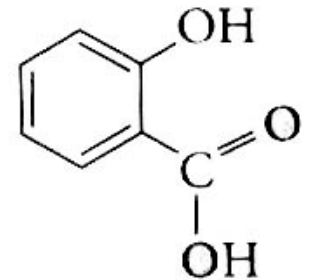
L'aspirine ou acide acétylsalicylique a pour formule (voir ci-contre)



1°) Entourer et nommer les deux groupes fonctionnels (ou caractéristiques).

I°) ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'ACIDE ACETIQUE ET L'ACIDE SALICYLIQUE.

L'aspirine peut être obtenue par action de l'acide acétique ou éthanoïque sur le groupe - OH de l'acide salicylique de formule ci-contre.



2°) Comment appelle-t-on cette réaction ?

3°) Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation en utilisant les formules semi-développées.

4°) Quelles sont ses principales caractéristiques ?

On considère la transformation effectuée à partir d'un mélange initial de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'acide salicylique.

5°) Etablir le tableau d'avancement de l'évolution du système chimique. On notera l'acide salicylique R'-OH et l'acide acétique R-COOH.

6°) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de l'avancement x de la réaction.

7°) Calculer le $Q_{r,i}$ dans l'état initial.

8°) Sachant que pour cette réaction la constante d'équilibre $K = 7,0 \times 10^{-3}$, préciser le sens d'évolution de la réaction.

9°) En appelant x_f l'avancement final correspondant à l'état d'équilibre du système, exprimer K en fonction de x_f .

10°) En déduire la valeur numérique de x_f .

11°) Définir le taux d'avancement final de la transformation.

12°) Montrer qu'il est inférieur à 8%.

13°) La valeur du rendement varie-t-elle (justifier la réponse):

13a°) En prolongeant la durée du chauffage ?

13b°) En doublant la quantité d'acide éthanoïque utilisée ?

13c°) En remplaçant l'acide acétique par la même quantité d'anhydride d'acide ?

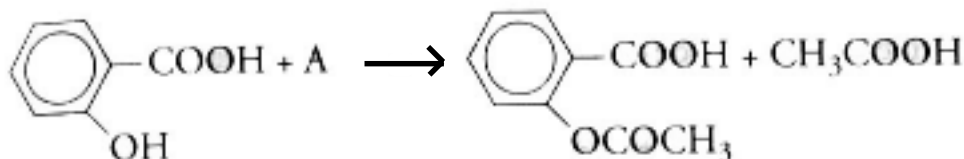
II°) UNE AUTRE METHODE DE SYNTHESE DE L'ASPIRINE: ETUDE DU PROTOCOLE.

□ Fabrication de l'aspirine.

On préfère préparer l'aspirine en faisant réagir l'acide salicylique (qui porte un groupement - OH fixé sur le cycle benzénique) avec un anhydride d'acide.

Dans un ballon bien sec, on introduit 5,00 g d'acide salicylique, 7,0 mL d'anhydride d'acide (noté A) et 5 gouttes d'acide sulfurique. Ce mélange est chauffé à reflux à 60°C pendant 20 minutes avec agitation.

L'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine est de la forme:



14°) Préciser la formule semi-développée de l'anhydride A utilisé dans l'équation ci-dessus et donner son nom. Retrouver la valeur de la masse molaire M donnée en tête de problème.

15°) Choisir parmi le matériel suivant celui qui peut permettre de mesurer avec le plus de précision 7,0 mL d'anhydride d'acide (il existe plusieurs possibilités): erlenmeyer 250 mL, pipettes jaugées de 10 mL, 5 mL et 2 mL, pipette graduée de 10 mL, éprouvette graduée de 25 mL, béchers de 50 mL et 100 mL, pipeteur (ou propipette ou poire aspirante).

16°) Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ? Quel est l'intérêt d'un montage à reflux ?

17°) Parmi les sept montages proposés ci-après, choisir celui qui convient. Justifier brièvement votre choix sur votre copie.

18°) Comment s'appelle la verrerie X indiquée sur les montages ci-contre ? Quel est son rôle ?

19°) La synthèse est réalisée en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique au milieu réactionnel. Quel est son rôle ?

20°) Pourquoi faut-il utiliser un ballon bien sec ?

21°) Quelles précautions faut-il prendre pour introduire l'anhydride éthanóique et l'acide sulfurique concentré dans le ballon ?

❑ **Extraction de l'aspirine du milieu réactionnel.**

On retire le ballon et, avec précaution, on ajoute environ 50 mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant; on place le ballon dans de l'eau glacée.

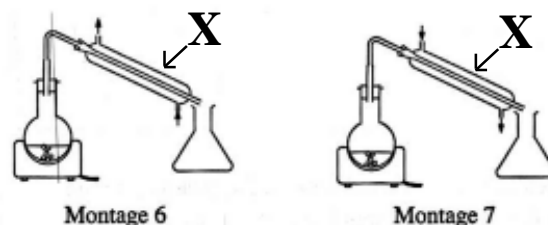
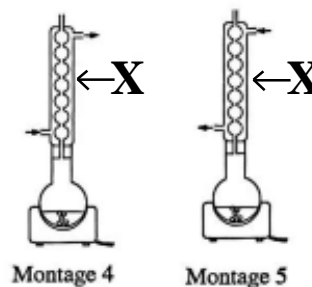
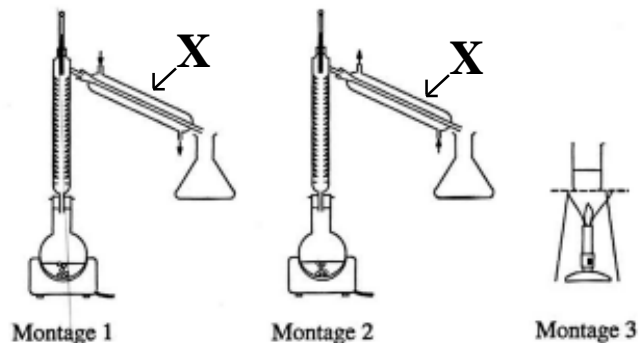
L'aspirine formée précipite; elle est ensuite filtrée sur büchner.

❑ **Recristallisation.**

On effectue une recristallisation dans un mélange eau-alcool. pour celà, on dissout les cristaux dans 10 mL d'éthanol à 95° en chauffant au bain-marie. Après dissolution complète, on ajoute 30 mL d'eau chaude. On laisse ensuite refroidir à température ambiante puis dans la glace: l'aspirine précipite. On filtre et on sèche à l'étuve les cristaux obtenus.

Le produit sec est pesé: sa masse est de 4,20 g.

22°) Quel est le but de l'opération de recristallisation ?



III°) DETERMINATION DU RENDEMENT DE LA SYNTHÈSE.

23°) Rappeler l'équation-bilan de la synthèse réalisée.

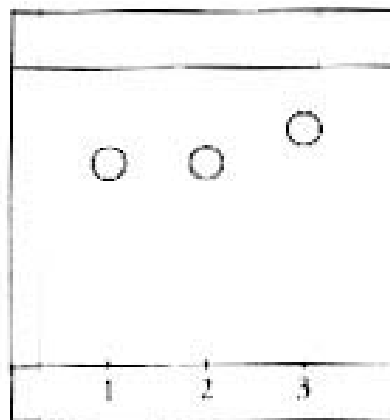
24°) Déterminer le réactif limitant (consulter les données). On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

25°) Calculer la masse d'aspirine obtenue si le rendement était de 100%. Calculer le rendement effectif de cette réaction.

IV°) PURETE DE L'ASPIRINE SYNTHÉTISÉE.

Les élèves réalisent ensuite une chromatographie sur couche mince de silice avec un éluant convenable. On obtient le chromatogramme suivant.

- 1 : aspirine synthétisée
- 2 : acide acétylsalicylique pur
- 3 : acide salicylique



26°) Expliquer les différentes étapes expérimentales permettant de réaliser la chromatographie sur couche mince. A quoi correspondent les deux traits horizontaux de la figure ?

27°) Calculer le rapport frontal de l'acide acétylsalicylique.

28°) Que peut-on dire de ce chromatogramme ?

Tp-Exo X14 (SUITE) TITRAGE DE L'ASPIRINE.

V°) TITRAGE DE L'ASPIRINE EN DIRECT.

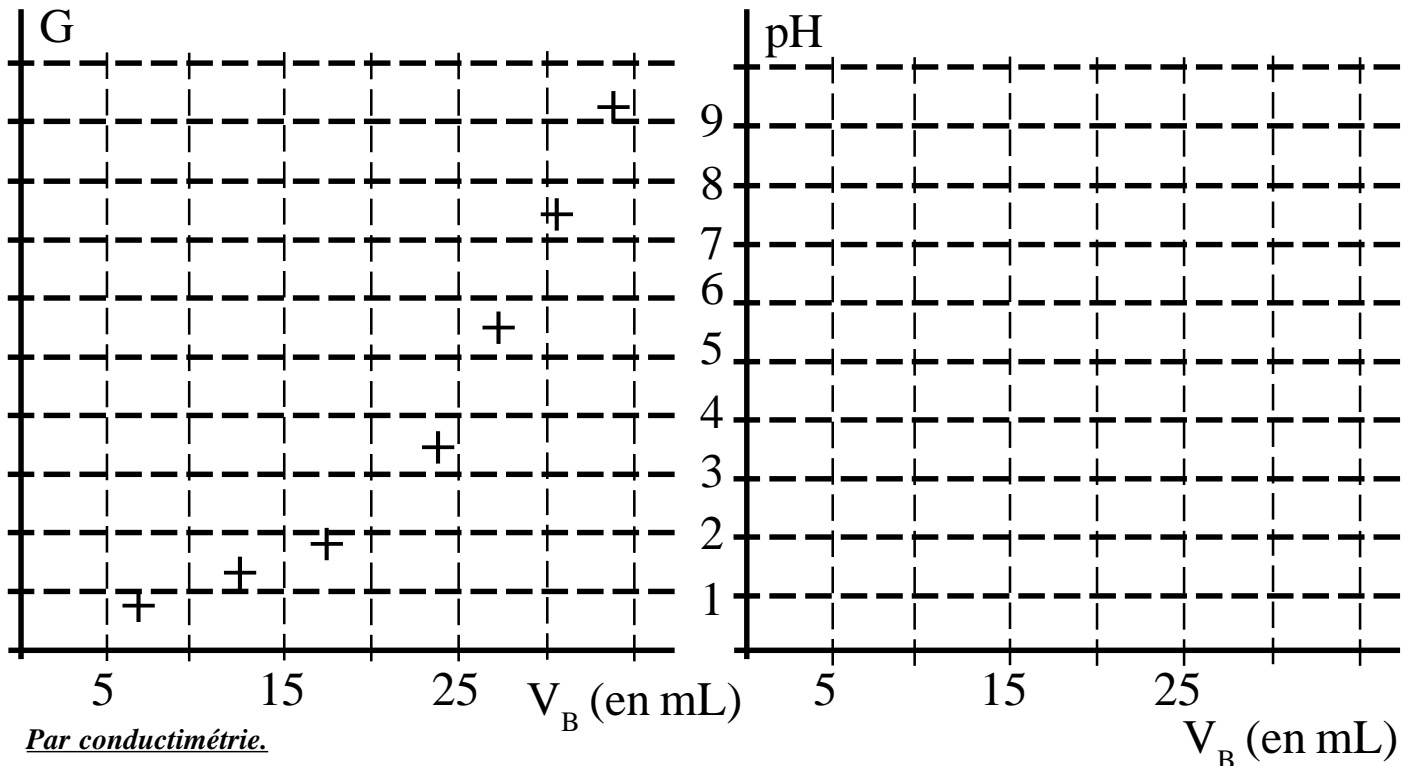
Les élèves désirent vérifier la teneur en aspirine par dosage conductimétrique.

On prépare une solution S en introduisant dans une fiole de volume $V = 250 \text{ mL}$, une masse $m = 1,00 \text{ g}$ de l'aspirine fabriquée précédemment.

Ils dosent $V_A = 100 \text{ mL}$ de cette solution avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'acide acétylsalicylique fait partie d'un couple acide/base. On note l'acide acétylsalicylique $\text{HA}_{(Aq)}$ et l'ion acétylsalicylate $\text{A}^{-}_{(Aq)}$.

On effectue simultanément un dosage conductimétrique et pHmétrique. On trace les courbes $G = f(V_B)$ et $\text{pH} = f(V_B)$.



Par conductimétrie.

29°) Que représente G ?

30°) Déterminer graphiquement le volume V_{BE} de soude versé à l'équivalence en expliquant votre méthode.

Par pHmètrie.

Zones de virage de quelques indicateurs colorés (pH)

Indicateur	Hélianthine	Bleu de Bromothymol	Rouge de Crésol	Phénolphthaléine
Zone de virage	3,1 - 4,4	6,0 - 7,6	7,2 - 8,8	8,2 - 10,0

31°) Déterminer, en précisant la méthode utilisée, la valeur pH_E du pH pour laquelle se produit l'équivalence acido-basique. Commenter sur le caractère fort ou faible de l'acide acétylsalicylique.

32°) Préciser le meilleur indicateur coloré à choisir parmi ceux indiqués. Justifier la réponse.

33°) Déterminer graphiquement la valeur du pK_A du couple $\text{HA}_{(Aq)}/\text{A}^{-}_{(Aq)}$.

Etude du dosage.

34°) Ecrire l'équation de la réaction acido-basique du dosage.

Calculer la valeur de la constante de cette réaction et justifier que cette équation-bilan rempli une des conditions nécessaires pour que cette réaction serve de support à un dosage direct exact de l'aspirine. Quels sont les autres critères ?

35°) A partir des résultats du dosage, calculer la concentration C_A en acide acétylsalicylique de la solution S.

36°) Déterminer la masse m_A d'aspirine contenue dans le comprimé. Ce résultat est-il attendu ?

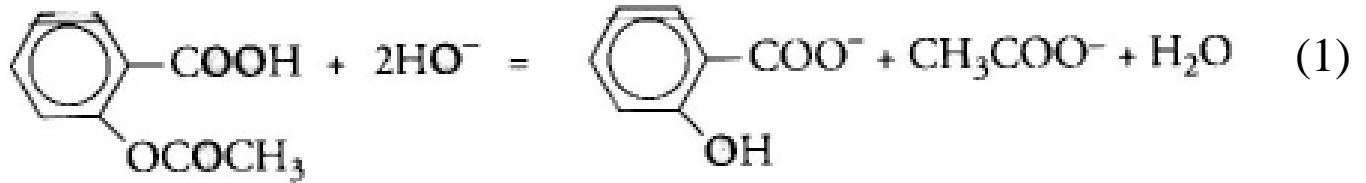
VI°) TITRAGE DE L'ASPIRINE EN RETOUR.

On prélève 1,00 g de l'aspirine fabriquée précédemment et on effectue un titrage indirect:

- on réalise l'hydrolyse de l'ester par un excès de soude;
- les ions OH^- restants sont ensuite titrés à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

Dans un erlenmeyer, on place 1,00 g d'aspirine, on ajoute un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. L'ensemble est chauffé sous reflux pendant 10 minutes. La solution obtenue est appelée S_1 .

L'équation de la réaction correspondante est:



Après refroidissement, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée de 250 mL. De l'eau distillée est versée jusqu'au trait de jauge: soit S_2 la solution obtenue.

A l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 10,0 mL de solution S_2 que l'on verse dans un bécher. On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine.

On effectue le titrage des ions OH^- en excès de S_2 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est $V_a = 7,4 \text{ mL}$.

37°) L'action des ions OH^- sur l'aspirine (équation-bilan (1)) met en jeu deux types de réactions chimiques, lesquels ? Préciser pour chacun la fonction concernée.

38°) Que peut-on dire de chacune de ces réactions au niveau cinétique ?

39°) En déduire que l'équation-bilan (1) ne peut pas servir de support à un dosage direct exact de l'aspirine.

40°) Calculer la quantité de matière n_0 d'ions OH^- ajoutés à l'aspirine pour fabriquer S_1 .

41°) Ecrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer la valeur de la constante de cette réaction et justifier que cette équation-bilan remplit une des conditions nécessaires pour que cette réaction serve de support à un dosage direct exact des ions OH^- .

42°) Calculer la quantité de matière n_1 d'ions OH^- titrés par l'acide chlorhydrique.

En déduire la quantité de matière n_2 d'ions OH^- en excès dans la solution S_1 .

43°) Calculer la quantité de matière n_{Asp} puis la masse d'aspirine initialement présentes dans la solution S_1 .

44°) Comparer la valeur trouvée à la valeur attendue. Justifier l'écart observé.

