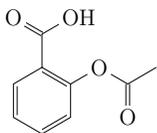


Activité expérimentale – La synthèse de l'aspirine

L'aspirine est le médicament le plus utilisé dans le monde. Sa formule semi-développée est reproduite ci-contre.



- a. Donner la formule semi-développée de la molécule d'aspirine (aussi appelé acide acétylsalicylique).

Remarque

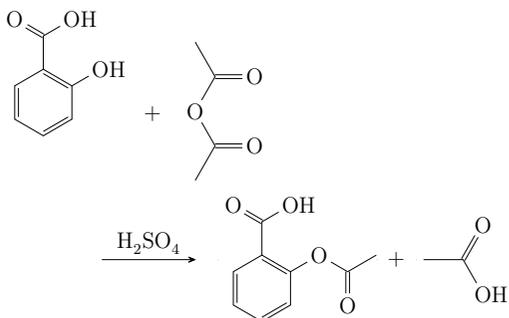
Cette séance s'appuie sur la vidéo du TP réalisée par Diane BAILLIEUL de l'Université de NAMUR :

<https://youtu.be/M1o9BczM3DA>



La réaction

La réaction de synthèse, telle que découverte à son insu par le chimiste français GERHARDT en 1853, consiste à faire réagir de l'acide salicylique (extrait de l'écorce de saule, ci-contre) avec de l'anhydride éthanóique (obtenu par déshydratation du vinaigre).



On ajoute aux deux réactifs cinq gouttes d'acide sul-

furique concentré jouant le rôle de catalyseur.

- b. Nommer chaque molécule apparaissant dans la réaction de synthèse.

Étiquettes des produits utilisés

Acide salicylique	
$C_7H_6O_3$ M = 138,12 g.mol ⁻¹ T° fusion : 159 °C Densité (à 25°C) : 1,44 Soluble dans l'eau	T° ébullition : 211°C
	H225, H304, H315, H336, H410

Anhydride éthanóique	
$C_2H_4O_3$ M = 102,09 g.mol ⁻¹ T° fusion : - 73°C Densité (à 25°C) : 1,08 Soluble dans l'eau	T° ébullition : 139°C
	H226, H302, H314, H332

Acide acétylsalicylique	
$C_9H_8O_4$ M = 180,16 g.mol ⁻¹ T° fusion : 135°C Densité (à 25°C) : 1,4 Très peu soluble dans l'eau	Se décompose à 140°C
	H302, H315, H319, H335

Acide éthanóique	
$C_2H_4O_2$ M = 60,05 g.mol ⁻¹ T° fusion : 16,64°C Densité (à 25°C) : 1,05 Soluble dans l'eau	T° ébullition : 117,9°C
	H226, H314

L'anhydride éthanóique réagit avec l'eau pour former l'acide éthanóique. Cette réaction est très rapide et totale.

- c. Indiquez les précautions nécessaires à prendre pour cette synthèse.

Mode opératoire

Ne perdez pas une minute, le temps est compté !

- Avant toute chose, préparer le bain-marie à 60 °C, en commençant à chauffer de l'eau dans les bassines métalliques à l'aide de la plaque chauffante.
- Introduire dans le ballon bien sec, une masse de 2,5 g d'acide salicylique, solide blanc toxique, mesurés à la balance de précision au bureau ; ne pas oublier de faire la tare au moment du prélèvement !
- Sous la hotte, avec des gants, verser dans le ballon 5 mL d'anhydride éthanóique, liquide très corrosif et avide d'eau, puis 4 gouttes d'acide sulfurique ;
- Toujours sous la hotte, connecter le réfrigérant à eau sur l'Erlemeyer ; nous sommes maintenant protégés des vapeurs acides.
- Chauffer à 60 °C pendant 30 minutes, sans jamais dépasser cette température, en agitant doucement et régulièrement.

Séparation de l'aspirine

L'aspirine synthétisée est partiellement dissoute dans les restes de réactifs de la réaction. Il faut la séparer.

- Sortir le ballon du bain-marie, et le refroidir sous un filet d'eau froide, tout en agitant. Ne pas ôter

le réfrigérant à eau, il nous protège des vapeurs, en assurant un reflux de celles-ci dans le milieu réactionnel.

- Dans le même temps, vider prudemment la bassine d'eau chaude, et préparer un bain eau-glace à 0 °C (mélange d'eau et de glace).
- Ajouter environ 40 mL d'eau distillée glacée au mélange et placer le ballon dans le bain marie glacé. Agiter sans interruption. L'aspirine, peu soluble dans l'eau, précipite sous forme de cristaux blancs ;
- Filtrer sur entonnoir Büchner et pression réduite.
- À l'aide de votre spatule, récupérer le solide retenu par le disque de papier-filtre : il s'agit de l'aspirine.

Exploitation

- d. Pourquoi chauffe-t-on le mélange ?

- e. Quel est le rôle du montage à reflux ?

- f. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

- g. L'aspirine synthétisée n'est pas pure. Comment faire pour obtenir une aspirine purifiée ?

- h. Comment identifier l'aspirine produite ?

Correction des exercices du chapitre 15

15.1 N° 5 p. 136 – Arôme d'ananas

- a. ① Support élévateur ;
② Chauffe-ballon ;
③ Mélange réactionnel ;
④ Sortie d'eau ;
⑤ Réfrigérant à eau ;
⑥ Entrée d'eau ;
⑦ Ballon à fond rond.

- b. Lors du chauffage, le mélange réactionnel ③ entre en ébullition douce, c'est une vaporisation ; les vapeurs montent dans le tube intérieur du réfrigérant à eau ⑤, qui se trouve être ouvert ; au contact de la paroi froide présentée par le verre intérieur du réfrigérant, à l'intérieur duquel circule de l'eau froide selon le sens ⑥ → ④, les vapeurs se condensent sur les parois, c'est une liquéfaction ; des gouttes de liquide retombent dans le mélange réactionnel, c'est le reflux proprement dit.

Ainsi, le montage à reflux permet de chauffer à ébullition, sans perte de matière.

- c. À l'état initial, le mélange réactionnel est formé des réactifs, ici l'acide butanoïque et l'éthanol, plus éventuellement un catalyseur et de la pierre ponce (ou des billes de verre), dont il n'est pas question dans l'énoncé ;
À l'état final, le réactif limitant a disparu, les produits sont apparus, dont le butanoate d'éthyle ; si les réactifs ont été initialement introduits dans des quantités conformes aux proportions stoechiométriques, les réactifs ont tous disparus et il ne reste que les produits.
d. Par CCM, le butanoate d'éthyle synthétisé doit présenter une tâche au même niveau que l'extrait naturel, puisque rien ne permet de distinguer l'espèce synthétisée de l'espèce naturelle.

15.2 N° 6 p. 136 – Arôme de lavande

1. a. Il faut utiliser un montage à reflux. Pour un tel montage, il faut choisir : ballon • support élévateur

- chauffe-ballon • réfrigérant à boules.

b. L'intérêt du montage à reflux est de chauffer à ébullition douce sans perte de matière.

2. A et B sont des corps purs ; C et D des mélanges.

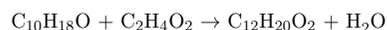
Dans la phase organique contenant l'espèce chimique synthétisée, tâche C, on identifie A, le linalol, et B, l'éthanoate de linalyle pur, car les tâches ont migré à la même hauteur. La synthèse est donc un succès, puisque l'éthanoate de linalyle est identifié ; en revanche, il n'est pas pur, il reste un des réactifs, le linalol.

Dans l'huile essentielle de lavande, tâche D, on identifie les même produits. On peut supposer qu'il s'agit d'une huile essentielle synthétisée par le même procédé (obtenir un extrait naturel nécessite une grande patience et beaucoup de brins de lavande!).

15.3 N° 9 p. 136 – Arôme de ylang-ylang

- a. Les réactifs de la synthèse sont le géranol $C_{10}H_{18}O$ et l'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$.
- b. Les produits de la synthèse sont l'éthanoate de géranyle $C_{12}H_{20}O_2$ et l'eau H_2O .

Géranol + acide éthanoïque
→ éthanoate de géranyle + eau



L'équation est ajustée.

c. Dans la première étape, on mélange les réactifs, le catalyseur et les grains de pierre ponce ;

Dans la deuxième étape, on chauffe à reflux, la réaction est ainsi accélérée ;

Dans la troisième étape, on isole l'espèce chimique synthétisée. Pour cela, il faut utiliser une ampoule à décanter, car l'espèce synthétisée est le constituant majoritaire de l'huile essentielle, une phase organique non miscible avec l'eau. Cette phase organique surnage, car $\rho = 0,91 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ est inférieur à $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. On l'obtient lors de la coulée.

d. Le géranol est nocif ou irritant (le pictogramme est le même pour ces deux problèmes, parce qu'ils obligent aux mêmes précautions) ;

L'acide éthanoïque est inflammable et corrosif ;

L'acide sulfurique est corrosif ;

Par conséquent, il faut porter une blouse, des gants, loin de toute flamme nue, et verser les réactifs ou extraire les produits sous la hotte aspirante. Le montage à reflux peut quant à lui rester en dehors de la hotte, puisque le réfrigérant à eau protège des vapeurs.

e. La masse volumique est une caractéristique physique qui permet d'identifier un corps pur. Le liquide récupéré lors de la coulée a une masse volumique de :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{5,65}{6,2} = 0,91 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$



Ce résultat est en parfait accord avec l'indication de l'énoncé, donc on en déduit que l'espèce synthétisée est bien celle attendue.

15.4 N° 10 p. 136 – Arôme d'amande amère

a. Les tâches D et E correspondent à des mélanges, de benzaldéhyde et d'alcool benzylique. Il s'agit du mélange d'un réactif avec un produit de la réaction. En effet, la réaction n'est pas terminée, il reste encore de l'alcool benzylique, et le benzaldéhyde est en train d'apparaître en quantité de plus en plus grande.

b. Lors du dépôt F, on constate la disparition de la tâche correspondant à l'alcool benzylique. Dans l'hypothèse qu'il s'agit du réactif limitant, ou même que le mélange est stoechiométrique, la disparition de ce réactif peut être interprété comme la fin de la réaction. Et donc, $t = 30 \text{ min}$ est la durée de la synthèse.

15.5 N° 12 p. 138 – Arôme de banane

a. Le montage de gauche est un montage à reflux à réfrigérant à air. Le reflux des vapeurs est moins fort qu'avec un réfrigérant à eau. Le chauffage autorise une agitation à l'aide d'un barreau aimanté, ce qui peut être considéré comme un plus. L'utilisation d'un bain-marie d'eau permet *a priori* un bon contrôle du chauffage, qui va être plus homogène, limité en intensité et en température (par l'ébullition de l'eau à $100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Le montage de droite est un montage à reflux à eau. Le reflux des vapeurs est plus fort. Le chauffage peut aussi être plus fort, jusqu'à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, grâce au chauffe-ballon. En revanche aucune agitation n'est prévue.

b. Pour une température de chauffage supérieure à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, on choisira le montage à reflux avec réfrigérant à eau.

c. Un chauffage par micro-ondes permet d'obtenir un échauffement localisé et très intense. La synthèse est alors plus rapide.