

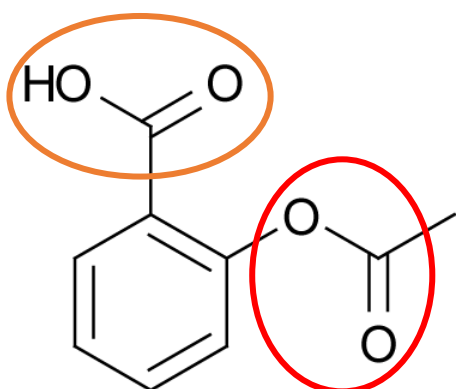
TP 19 : Synthèse organique
Synthèse de l'aspirine

A – Préparation de l'aspirine

1/ La température est un facteur cinétique plus cette dernière est élevée plus la réaction chimique sera rapide. Ici on chauffe l'erenmeyer pour accélérer la réaction entre acide salicylique et anhydride éthanoïque.

L'acide sulfurique n'intervient pas dans l'équation de réaction mais il permet de l'accélérer, il s'agit d'un catalyseur.

2/ Formule topologique de la molécule d'aspirine :



On relève la présence de deux groupes caractéristiques, un groupe carboxyle (R-COOH) caractéristique de la famille des Acides carboxyliques et une fonction ester (R-COO-R) caractéristique de la famille des Esters

3/ Calcul de la quantité de matière initiale d'acide salicylique $n(as)$,

Données (fournies par l'énoncé et le protocole) :

$$M(as) = 138 \text{ g.mol}^{-1} \quad m(as) = 3,5 \text{ g}$$

$$\text{Formule : } n(as) = \frac{m(as)}{M(as)}$$

$$\text{Application numérique : } n(as) = \frac{3,5}{138} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

4/ Calcul de la quantité de matière initiale d'anhydride éthanoïque $n(ae)$,

Données (fournies par l'énoncé et le protocole) :

$$M(ae) = 102 \text{ g.mol}^{-1} \quad \rho(ae) = 1,08 \text{ g.mL}^{-1} \quad V(ae) = 10 \text{ mL}$$

$$\text{Formule : } n(ae) = \frac{\rho(ae) \cdot V(ae)}{M(ae)}$$

$$\text{Application numérique : } n(ae) = \frac{1,08 \cdot 10}{102} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

5/ Pour calculer la quantité maximale $n_{\max}(asp)$ d'aspirine formée, on va supposer la réaction totale et établir son tableau d'avancement

Comme indiqué dans l'énoncé on note l'acide salicylique A, l'anhydride éthanóïque B ; l'aspirine C et l'acide éthanóïque D

Tableau d'avancement :

Equation chimique		A	+	B	→	C	+	D
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)						
Etat initial	0	$n_0(A) = n(as) = 2,5 \cdot 10^{-2}$		$n_0(B) = n(ae) = 1,1 \cdot 10^{-1}$		0		0
Etat intermédiaire	x	$2,5 \cdot 10^{-2} - x$		$1,1 \cdot 10^{-1} - x$		x		x
Etat final	x_{\max}	$2,5 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$		$1,1 \cdot 10^{-1} - x_{\max}$		x_{\max}		x_{\max}

Détermination du réactif limitant :

On peut alors établir deux hypothèses,

Hypothèse 1 : Le réactif A est limitant

Donc $2,5 \cdot 10^{-2} - x_{\max} = 0$

Soit $x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Hypothèse 2 : Le réactif B est limitant

Donc $1,1 \cdot 10^{-1} - x_{\max} = 0$

Soit $x_{\max} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

On a $1,1 \cdot 10^{-1} > 2,5 \cdot 10^{-2}$ donc l'hypothèse 1 est vérifiée, le réactif A c'est-à-dire l'acide salicylique est limitant et $x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Or selon le tableau $n_{\max}(asp) = x_{\max}$

Donc $n_{\max}(asp) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

6/ Détermination du rendement de la synthèse

On a $n_{\max}(asp) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Après réalisation du protocole on a obtenu une masse m_p de produit synthétisé de 5,8 g

Et la masse molaire M_p de l'acide acétylsalicylique est de $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

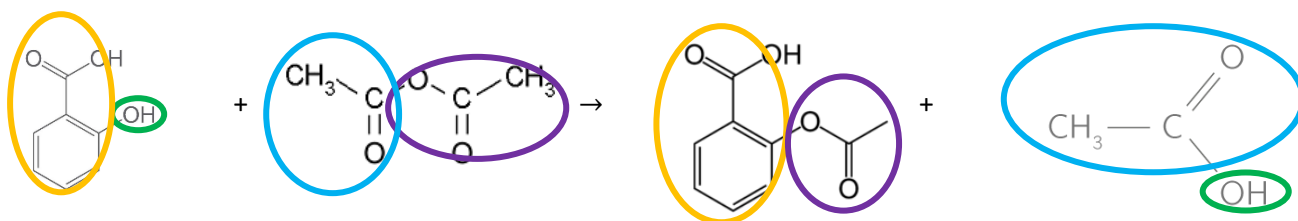
Donc la quantité de matière obtenue $n_p = \frac{m_p}{M_p} = \frac{5,8}{180} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Formule : $\eta = \frac{n_p}{n_{\max}(asp)}$

Application numérique : $\eta = \frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 1,29 \text{ soit } 129 \%$

La **résultat obtenu est absurde** car η ne peut pas être supérieur à 1 (la masse obtenue ne peut être supérieure à celle que l'on aurait obtenue au maximum en cas de réaction totale). Ce résultat s'explique d'une part **par l'impureté potentielle du produit obtenu** et d'autre part **par la phase de séchage insuffisante** pour obtenir un résultat cohérent.

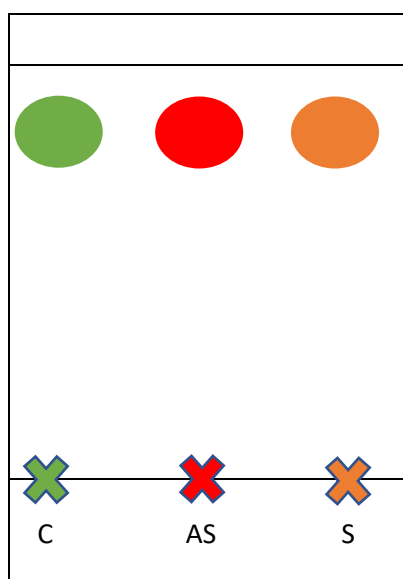
7/ Selon la réaction de synthèse de l'aspirine donnée dans l'énoncé on constate que le groupe OH de l'acide salicylique et le groupe CH_3CO de l'anhydride éthanóïque forment la molécule d'acide éthanóïque. De la même manière la partie restante de l'acide salicylique s'est lié au groupe CH_3COO de l'anhydride éthanóïque pour former l'aspirine :



Cette réaction est donc une réaction de substitution

B- Vérification de la pureté de l'aspirine par chromatographie

1/ *Chromatogramme obtenu (ce dernier n'est pas à échelle) :*



2/ On remarque que le produit synthétisé contient effectivement de l'aspirine puisque la tâche de la solution S est à la même hauteur que celle de la solution C cependant le produit obtenu contient aussi de l'acide Salicylique car la tâche de la solution S est aussi à la même hauteur que celle de la solution AS. On en déduit que **le produit synthétisé est impur car il contient encore de l'acide salicylique**. Pour qu'il soit pur il aurait fallu que la solution S ne contienne que de l'aspirine.

3/ *Calcul du rapport frontal de l'acide salicylique et de l'aspirine,*

Les tâches observés sont au même niveau donc les rapports frontaux de l'acide salicylique et de l'aspirine seront les mêmes. Cela ne semble pas cohérent, l'acide salicylique ne devrait pas se trouver au même niveau que l'aspirine, cette incohérence peut s'expliquer par une chromatographie incomplète, ou encore l'impureté de l'aspirine une fois mélangée à l'éthanol.

On calculera malgré tout le rapport frontal R_f ;

Le front de l'éluant se situe à 4,25 cm de la ligne de dépôt on a $H = 4,25 \text{ cm}$

Les tâches se situent à 3,8 cm de la ligne de dépôt on a $h = 3,8 \text{ cm}$

Formule : $R_f = \frac{h}{H}$

Application numérique : $R_f = \frac{3,8}{4,25} = 0,89$

C – Mesure de la température de fusion du produit obtenu

A l'aide d'un banc Köfler on détermine la température de fusion du produit obtenu, on mesure

$T_f = 158^\circ\text{C}$

Or la température de fusion de l'acide salicylique est de 159°C , la température de fusion du produit synthétisé est donc très proche de celle de l'acide salicylique, au contraire cette dernière est éloigné de la température de fusion de l'acide acétylsalicylique ($158 > 135$)

On en déduit que le produit obtenu est loin d'être pur car sa température de fusion est plus proche du réactif qui est l'acide salicylique que du produit que l'on souhaitait obtenir c'est-à-dire l'aspirine. Cette impureté importante explique donc en grande partie le résultat obtenue en question A-6 lorsqu'il s'agissait de calculer le rendement de la synthèse.

Les causes de ce résultat peuvent être multiples, tout d'abord et comme on l'a précisé précédemment le séchage de notre produit à été trop court en raison de la contrainte de temps, ensuite des erreurs on put être commises lors de l'application du protocole comme par exemple le fait de ne pas avoir un erlenmeyer tout à fait sec avant de commencer le chauffage, d'excéder légèrement le temps de chauffage, ne pas avoir suffisamment gratté le fond de l'erlenmeyer... Plusieurs petites erreurs peuvent conduire à une grande impureté du produit final.