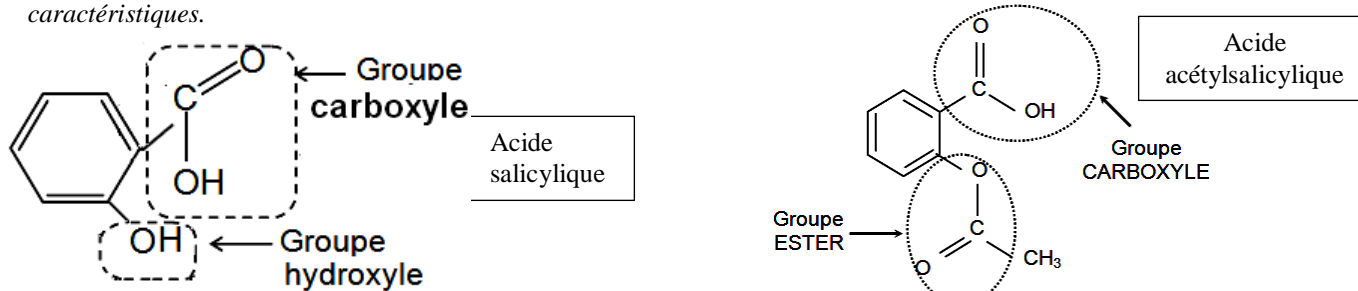
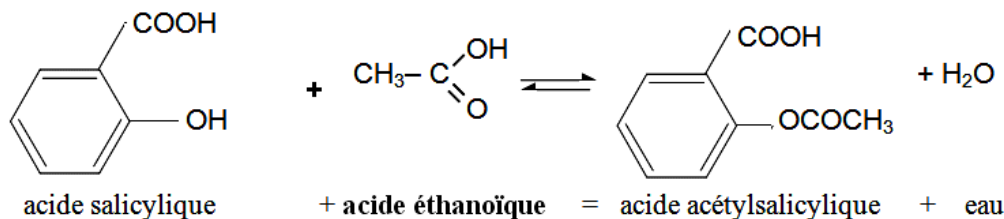


**Question 1 :** Comparer la formule de l'acide salicylique à celle de l'acide acétylsalicylique. Entourer et nommer les groupes caractéristiques.



**Question 2 :** Que peut-on utiliser comme réactif sur l'acide salicylique pour obtenir l'acide acétylsalicylique ? Écrire alors l'équation bilan de la réaction sachant qu'elle est limitée.

Il s'agit de transformer le groupe  $-OH$  en groupe ester  $-O-CO-CH_3$ . On doit donc effectuer une réaction d'estérification.

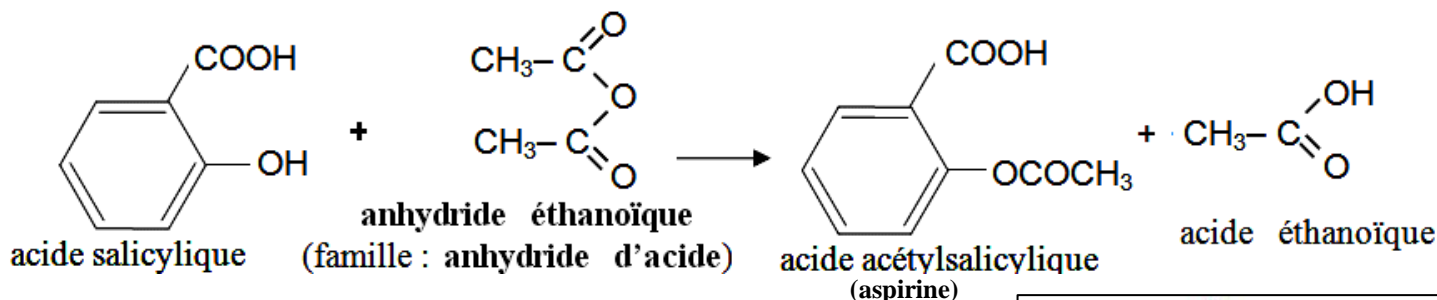


Cette réaction d'estérification est lente et limitée.

## II. Synthèse de l'aspirine avec l'anhydride éthanoïque

En utilisant l'anhydride d'éthanoïque à la place de l'acide éthanoïque, la réaction d'estérification est rapide et totale.

C'est la réaction de synthèse de l'aspirine utilisée dans le TP :



### → Synthèse de l'aspirine :

- Introduire dans un erlenmeyer bien sec, **5,0 g d'acide salicylique**.
- Préparer un bain marie, l'eau doit être à  $70^\circ\text{C}$  (à contrôler avec un thermomètre).
- Ajouter **6,0 mL d'anhydride éthanoïque** et 2 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Adapter un réfrigérant à air dessus l'erlenmeyer et chauffer environ 20 mn.

**Question 4 :** Quel rôle joue l'acide sulfurique concentré ?

Pourquoi chauffe-t-on le milieu réactionnel ?

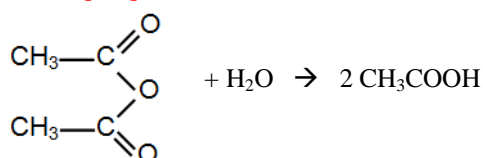
- L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Il augmente la vitesse de réaction. Il participe à la réaction mais n'entre pas dans le bilan global de la réaction.
- La température est aussi un facteur cinétique. En chauffant, la température augmente, ainsi la transformation chimique est plus rapide.

### → Cristallisation de l'acide acétylsalicylique (aspirine).

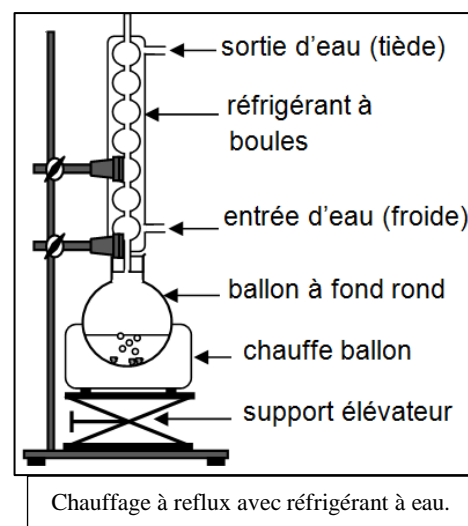
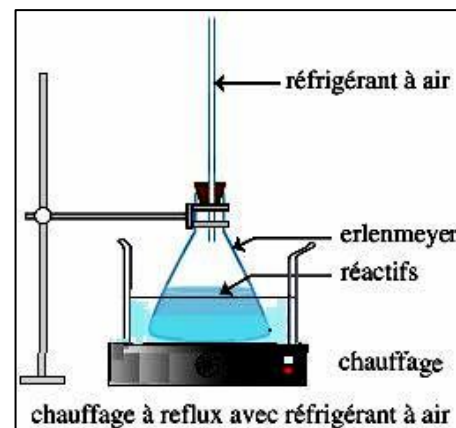
Après les 20 mn, arrêter le bain marie et rajouter par petites quantités environ 30 mL d'eau froide pour détruire l'excès d'anhydride éthanoïque. En effet comme dit précédemment, l'anhydride éthanoïque réagit avec l'eau pour former de l'acide éthanoïque.

**Question 5 :** Donner l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'anhydride éthanoïque

L'anhydride éthanoïque a été mis en excès (voir questions suivantes). On élimine l'excès d'anhydride éthanoïque en ajoutant de l'eau. L'anhydride se transforme en acide éthanoïque qui sera facilement éliminé lors du lavage.



Remarque : Les pictogrammes de l'anhydride éthanoïque montrent que ce liquide est corrosif et qu'il doit être manipulé avec lunettes de protection, gants, blouse et sous hotte aspirante.



## → Purification : la recristallisation

- ▶ Recristalliser les cristaux obtenus dans 5 mL d'éthanol. Ajouter alors 20 mL d'eau chaude pour dissoudre les impuretés.
- ▶ Laisser refroidir au bain-marie glacé : ne pas agiter : l'aspirine recristallise.

**Question 6 :** Comment choisit-on un solvant de recristallisation ?

**La recristallisation est une technique de base pour purifier les solides.** Elle repose sur la **différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans le solvant choisi.** Par hypothèse, nous supposons que les impuretés sont en concentration bien plus faible que le produit à purifier. La solubilité d'un composé augmente généralement avec la température. Ainsi, on dissout le composé à purifier dans le minimum de solvant porté à ébullition. Par refroidissement, la solution se sature en composé à purifier mais les impuretés restent dissoutes.

## → Rendement de la réaction

- Il faut déterminer la quantité de matière de chaque réactif et déterminer le réactif limitant.

- **Acide salicylique :**  $C_7H_6O_3$ . Masse pesée  $m = 7$  g ;  $M(C_7H_6O_3) = 138,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$$n^0_{\text{ac.salicylique}} = \frac{m_{\text{ac.salicylique}}}{M_{\text{ac.salicylique}}} = \frac{5,0}{138,0} = \underline{3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

- **Anhydride éthanoïque :**  $C_4H_6O_3$  ;  $V = 6,0 \text{ mL}$  ;  $d = 1,08$  ;  $M(\text{anhydride}) = 102,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

$$n^0_{\text{anhydride}} = \frac{m_{\text{anhydride}}}{M_{\text{anhydride}}} = \frac{d_{\text{anhydride}} \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{anhydride}}}{M_{\text{anhydride}}} = \frac{1,08 \cdot 1 \cdot 6,0}{102,0} = \frac{5,0}{138,0} = \underline{6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

- Tableau d'avancement de la réaction :

<b>Equation de la réaction :</b>		<b>Acide salicylique + anhydride éthanoïque → aspirine + acide éthanoïque</b>			
		$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \rightarrow C_9H_8O_4 + C_2H_4O_2$			
<b>Etat :</b>	<b>Avancement</b>	<b>Quantité de matière en mol des réactifs et des produits (en mol)</b>			
<b>Etat initial</b>	<b>0</b>	$n^0_{\text{ac.salicylique}} = 3,6 \cdot 10^{-2}$	$n^0_{\text{anhydride}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Etat final (réaction totale)</b>	$x_{\text{max}}$	$n^0_{\text{ac.salicylique}} - x_{\text{max}}$	$n^0_{\text{anhydride}} - x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

- Si l'acide salicylique est limitant :  $n^0_{\text{ac.salicylique}} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n^0_{\text{ac.salicylique}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

- Si l'anhydride éthanoïque est limitant :  $n^0_{\text{anhydride}} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n^0_{\text{anhydride}} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

- Le plus petit  $x_{\text{max}}$  est  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . **L'acide salicylique est le réactif limitant.** L'anhydride éthanoïque est en excès.

Quand on rajoute l'eau en fin de réaction, on fait réagir l'anhydride éthanoïque en excès qui se transforme en acide éthanoïque.

- Quantité maximale d'aspirine attendu :  $n_{\text{max}} = x_{\text{max}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

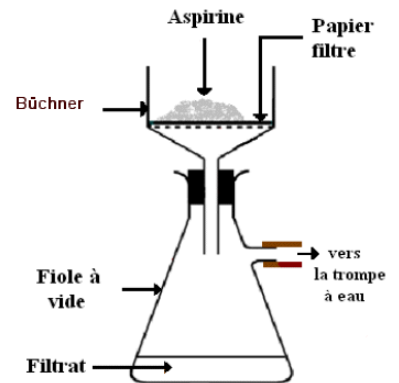
- Masse maximale d'aspirine obtenue :  $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \cdot M_{\text{aspirine}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \cdot 180,0 = 6,5 \text{ g}$

- Après séchage, on mesure une masse d'aspirine  $m_{\text{exp}} = 4,0 \text{ g}$

- On peut donc calculer le rendement de la réaction :  $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \frac{4,0}{6,5} = 0,62$  soit 62 %

La réaction est censée être totale, on peut expliquer ce rendement plus faible en considérant que la réaction n'était pas totalement terminée et en tenant des pertes de produit lors des filtrations sur büchner et lors de la recristallisation.

Remarque : Filtration sous vide. Filtration avec büchner.



## → Les spectres IR :

Le 1<sup>er</sup> spectre est celui de l'aspirine car il présente le groupe ester entre 1210 et 1260  $\text{cm}^{-1}$  : bande forte. Cette bande n'est pas présente dans le 2<sup>ème</sup> spectre IR de l'acide salicylique.

## → Spectre RMN de l'aspirine :

3 protons du groupe  $-CH_3$ . Signal du groupe  $G_2$ . Singulet..

