

# Synthèse de l'aspirine

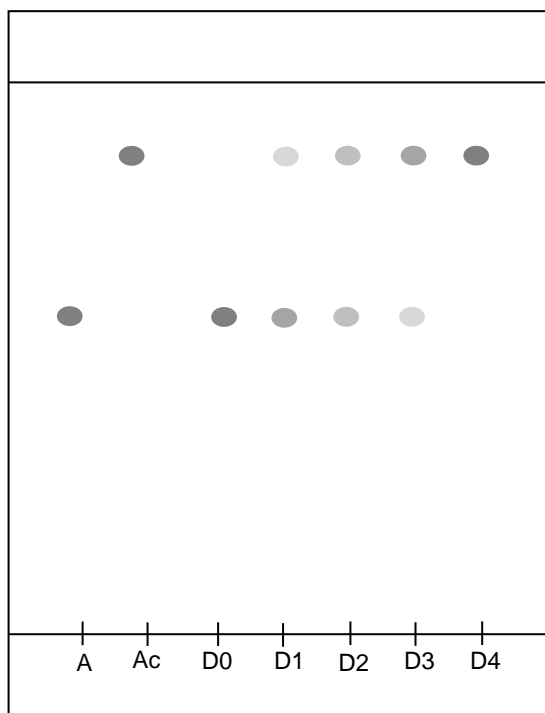
## 1. Protocole expérimental :

- Préparation de la plaque de chromatographie
  - Tracer une ligne de dépôt à 1 cm du bord bas de la plaque
  - Repérer la position de 7 dépôts :
    - A pour aspirine pur commerciale
    - AS pour acide salicylique pur
    - 0 à 5 pour les 5 prélèvements à réaliser
  - Réaliser les dépôts en utilisant les tubes capillaires
- Introduire l'éluant (mélange cyclohexane et acétone) dans une cuve chromatographique
- Introduire la plaque dans la cuve
- Recouvrir la cuve et laisser éluer
- Lorsque l'éluant arrive à 1 cm du bord haut, retirer la plaque de la cuve et marquer la position du front de l'éluant
- Sécher la plaque au sèche cheveu
- Révéler la plaque sous UV et marquer la position des produits qui ont migré

## 2. Schéma du chromatogramme :

A la fin de la chromatographie :

- 1 seul produit a migré pour les dépôts A et Ac car il s'agit de produits purs
- 1 seul produit a migré pour le dépôt D0 car la réaction n'a pas démarré : il s'agit bien d'acide salicylique (réactif) puisqu'il arrive à la même hauteur que le produit pur
- 1 seul produit a migré pour le dépôt D4 car la réaction est terminée : l'acide salicylique a disparu (réactif limitant) et il ne reste plus que le produit pur (aspirine)
- Pour les dépôts D1, D2 et D3, la réaction étant en cours, l'acide salicylique et l'aspirine coexistent. On note cependant des taches de plus en plus intense pour l'aspirine (produit qui apparait) et de moins en moins intense pour l'acide salicylique (réactif qui disparaît).

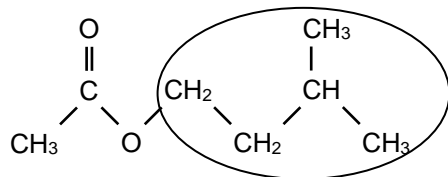


# DES MOLÉCULES TÉMOINS DU MÛRISSEMENT DES POMMES

## 3. Propriétés des molécules A et B.

3.1. Dans les deux molécules A et B, on reconnaît le groupe caractéristique ester, la fonction chimique ester y est donc présente.

3.2. La molécule A se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle.



Groupe alkyle nommé 3-méthylbutyle

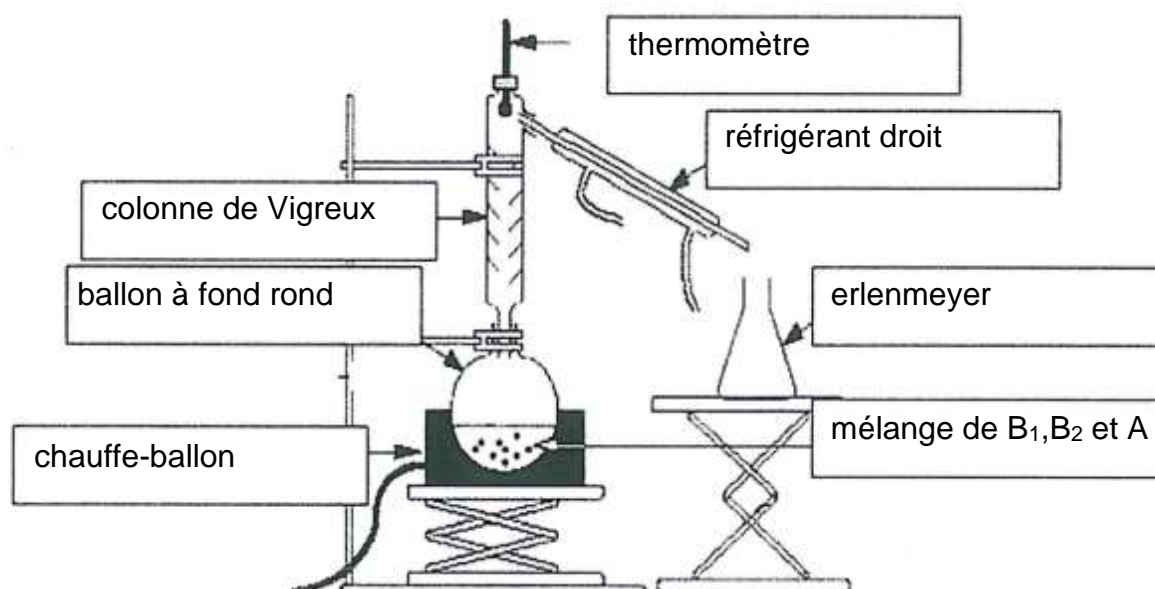
3.3. Les deux molécules ont la même formule brute : **C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>**, mais des formules semi-développées différentes. Les molécules A et B sont des molécules **isomères**.

3.4. Aucun des atomes de carbone de la molécule A n'est relié à quatre groupes d'atomes différents, donc la molécule A ne présente aucun carbone asymétrique.

3.5. Les composés B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables. Ce sont des énantiomères.

## 4. Séparation des molécules A, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> par distillation fractionnée.

### 4.1.



4.2. La distillation fractionnée permet de séparer des espèces chimiques dont les températures d'ébullition sont différentes ; ainsi il ne sera pas possible de séparer B<sub>1</sub> de B<sub>2</sub>. Tandis que A peut être séparée de B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>.

Les stéréoisomères B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> se vaporisent en premier à 133°C. À cette température, A reste dans le ballon.

*Remarque : la faible différence entre les températures d'ébullition nécessitera d'utiliser une grande colonne de Vigreux.*

## Partie B : Synthèse de la molécule A

### 1. Analyse du protocole.

1.1. Le produit manquant est de l'eau H<sub>2</sub>O.

1.2. L'acide sulfurique est un catalyseur. Il permet de réduire la durée de réaction.

1.3. La molécule A est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau, et moins soluble dans l'eau froide que dans l'eau à 20°C. Ainsi l'ajout d'eau salée glacée permet d'extraire la molécule A de la phase aqueuse.

1.4. Comme expliqué précédemment la molécule A est essentiellement dans la phase organique.

L'eau est essentiellement dans la phase aqueuse.

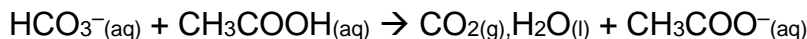
Les ions sont dans la phase aqueuse.

Le 3-méthylbutan-1-ol en excès est dans la phase organique puisqu'il possède une très faible solubilité dans l'eau salée froide.

L'acide éthanoïque, possédant une forte solubilité dans l'eau salée froide, est dans la phase aqueuse.

La phase située au-dessus est la moins dense, il s'agit de la phase organique dont tous les constituants ont des densités inférieures à 1.

- 1.5. L'effervescence est due à la réaction entre l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  et la base hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  apportée par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium.



Du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  gazeux est libéré.

## 2. Calcul du rendement :

2.1.  $n = \frac{m}{M}$  avec  $m = \rho \cdot V$  et  $m = d \cdot \rho_{\text{eau}}$  finalement  $n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$

Quantité de matière de 3-méthylbutan-1-ol :

$$n_1 = \frac{0,81 \times 1,00 \times 20,0}{88} = 0,18 \text{ mol de 3-méthylbutan-1-ol}$$

Quantité de matière d'acide éthanoïque :

$$n_2 = \frac{1,05 \times 1,00 \times 30,0}{60} = 0,53 \text{ mol d'acide éthanoïque}$$

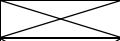
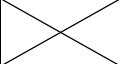
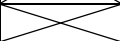
- 2.2. D'après l'énoncé, rendement :  $r = n_{\text{exp}} / n_{\text{attendu}}$

On a obtenu  $V = 18,1 \text{ mL}$  de la molécule A, déterminons la quantité de matière  $n_{\text{exp}}$

correspondant : d'après 2.1.  $n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$   $n_A = \frac{0,87 \times 1,00 \times 18,1}{130} = 0,12 \text{ mol de}$

molécules A.

Déterminons le réactif limitant :

équation chimique		3-méthylbutan-1-ol + acide éthanoïque		→	A	+ H <sub>2</sub> O
État initial	$x = 0$	$n_1$	$n_2$		0	
En cours de transformation	$x$	$n_1 - x$	$n_2 - x$		$x$	
État final	$x = x_{\text{max}}$	$n_1 - x_{\text{max}}$	$n_2 - x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$	

Si le 3-méthylbutan-1-ol est limitant, alors  $n_1 - x_{\text{max}} = 0$ , donc  $n_1 = x_{\text{max}}$ .

Si l'acide éthanoïque est limitant alors  $n_2 - x_{\text{max}} = 0$  donc  $n_2 = x_{\text{max}}$ .

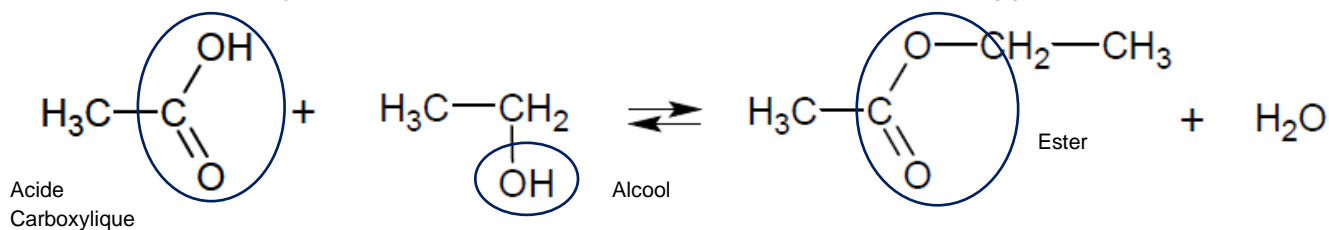
Le réactif limitant est celui qui conduit à la valeur de l'avancement maximal la plus faible ;  $n_1 < n_2$  donc il s'agit du 3-méthylbutan-1-ol.

La quantité de A attendue est  $n_{\text{att}} = x_{\text{max}} = n_1 = 0,18 \text{ mol}$

Rendement :  $r = \frac{0,12}{0,18} = 0,66 = \mathbf{66 \%}$  calcul effectué avec  $n_A$  et  $n_1$  non arrondies

# Synthèse de l'acétate d'éthyle

1.1. Réécrivons l'équation de réaction avec des formules semi-développées :



1.2. L'acétate d'éthyle se nomme **éthanoate d'éthyle** en nomenclature officielle.

## 2. Protocole expérimental

2.1. C'est le montage B (chauffage à reflux) qui convient au protocole proposé (on suppose qu'il utilise un agitateur magnétique chauffant).

Les autres montages sont des distillations (fractionnée A ou simple C).

2.2. Étape 1 : **Synthèse** de l'ester.

Étape 2 : **Extraction** de l'ester.

Étape 3 : **Purification** de l'ester.

2.3. L'acide sulfurique est un **catalyseur** de la réaction (sa présence réduit la durée de la réaction), en effet le protocole demande d'en ajouter mais celui-ci n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Le chauffage à reflux sert à **réduire la durée de réaction** (facteur cinétique : température) tout en évitant les pertes par ébullition (les vapeurs se condensent et retombent dans le milieu réactionnel).

Le mélange avec de l'eau salée permet de réaliser une **extraction liquide-liquide**, c'est-à-dire de séparer l'ester du milieu réactionnel car celui-ci est peu soluble dans l'eau salée tandis que les acides, l'alcool et l'eau sont très solubles dans l'eau salée.

L'ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium permet **d'éliminer les traces d'acides** (acétique et sulfurique) restant dans la phase organique selon l'équation de réaction :  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})$  (d'où un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$ )

## 3. Rendement

3.1. Par définition du rendement :  $\eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{exp}}}{n(\text{produit})_{\text{max}}}$  ici  $\eta = \frac{n(\text{ester})_{\text{exp}}}{n(\text{ester})_{\text{max}}}$

Détermination de  $n(\text{ester})_{\text{exp}}$

Expérimentalement, on a récupéré un volume d'ester  $V(\text{ester}) = 5,9 \text{ mL}$

Donc  $n(\text{ester})_{\text{exp}} = \frac{m(\text{ester})_{\text{exp}}}{M(\text{ester})} = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester})}$  (AN : non demandée ici)

Détermination de  $n(\text{ester})_{\text{max}}$  (c'est-à-dire si la transformation était totale)

Le mélange initial est un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol donc les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques (1 pour 1 ici d'après l'équation). Les deux réactifs sont limitants.

On en déduit que  $n(\text{ester})_{\text{max}} = n(\text{acide})_i = n(\text{alcool})_i = 0,10 \text{ mol}$ .

$$\text{Calcul du rendement : } \eta = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{acide})_i} = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{acide})_i}$$

$$\eta = \frac{0,925 \times 5,9}{88,1 \times 0,10} = 0,62 = 62 \%$$

*(ce qui est cohérent pour une transformation limitée (double flèche dans l'équation de réaction))*

- 3.1. Le rendement est théoriquement égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation mais expérimentalement il est inférieur car il faut tenir compte des pertes d'ester lors des étapes 2 et 3.

## Synthèse du paracétamol

1. Phase 1 : **Dissolution** du para-aminophénol (favorisée dans une solution aqueuse de d'acide éthanoïque chaud – voir données physico-chimiques)  
Phase 2 : **Réaction** (accélérée par un chauffage à reflux).  
Phase 3 : **Extraction** du paracétamol (par cristallisation puis filtration sous vide).  
Phase 4 : **Purification** du paracétamol (par recristallisation).  
Phase 5 : **Vérification de la pureté** du paracétamol (par CCM).

### 2. Phase 3 :

- Le paracétamol synthétisé est dissous dans le milieu réactionnel initialement chaud. En refroidissant le milieu réactionnel, la solubilité du paracétamol diminue et il va précipiter (cristallisation).
- On filtre sur Büchner (filtration plus rapide grâce à l'aspiration) pour récupérer les cristaux de paracétamol.
- On le rince avec un **minimum** d'eau **glacée** pour éviter au maximum de le dissoudre à nouveau lors de cette étape de nettoyage (le paracétamol étant peu soluble dans l'eau glacée).

### Phase 4 :

- En rajoutant 20 mL d'eau distillée, l'anhydride éthanoïque n'ayant éventuellement pas réagi se transforme alors en acide éthanoïque.
- La recristallisation repose sur la différence de solubilité du paracétamol et d'autres espèces considérées comme des impuretés.  
Lors de l'ajout d'eau et du chauffage, l'acide éthanoïque, le paracétamol et éventuellement le para-aminophénol se dissolvent.  
Lors du refroidissement, seul l'acide éthanoïque (= impureté) reste soluble.
- Le paracétamol et un éventuel excès de para-aminophénol sont recueillis dans le filtre.  
*Remarque : il faudrait que le para-aminophénol soit le réactif limitant, ainsi il serait totalement consommé.*  
De plus on ne rajoute que 20 mL d'eau distillée au maximum car si le volume est trop important, le paracétamol ne précipitera pas lors du refroidissement.
- Le séchage sert à éliminer les dernières traces d'eau.

### 3. Il faut déterminer le réactif limitant la transformation.

Déterminons les quantités de matière initiales de chaque réactif.

Quantité de matière de para-aminophénol « réactif A » :

$$n(A)_i = \frac{m(A)_i}{M(A)} \quad n(A)_i = \frac{2,7}{109} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} = \mathbf{25 \text{ mmol}}$$

Quantité de matière d'anhydride éthanoïque « réactif B » :

$$n(B)_i = \frac{m(B)_i}{M(B)} = \frac{\rho(B) \times V(B)_i}{M(B)} \quad \left( \text{mol} = \frac{\text{g.mL}^{-1} \cdot \text{mL}}{\text{g.mol}^{-1}} \right)$$

$$n(B)_i = \frac{1,08 \times 3,5}{102} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} = \mathbf{37 \text{ mmol}}$$

*Rq : une densité de 1 correspond à une masse volumique de 1 kg.L<sup>-1</sup> soit 1 g.mL<sup>-1</sup>*

$$\frac{n(A)_i}{1} < \frac{n(B)_i}{1} \text{ or les proportions stoechiométriques sont } \frac{n(\text{paracétamol})_{\max}}{1} = \frac{n(A)_i}{1}$$

donc le réactif limitant est A , le para-aminophénol.

La masse maximale de paracétamol serait donc  $m(\text{paracétamol})_{\max} = n(A)_i \times M(\text{paracétamol})$

$$\text{A.N.} \quad m(\text{paracétamol})_{\max} = 2,5 \times 10^{-2} \times 151 = \mathbf{3,8 \text{ g}}$$