



CH 13 SYNTHÈSE CHIMIQUE (THÈME 1 : CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE)

ACTIVITÉ 1 : NÉCESSITÉ DE LA CHIMIE DE SYNTHÈSE

Texte 1

Les sucres et édulcorants

Le goût sucré a toujours exercé un attrait fort. La substance qu'on appelle communément « sucre » est constituée de saccharose, une espèce chimique. Sa consommation peut être à l'origine de problèmes de poids ou de diabète. Pour y remédier, on a recours à des espèces chimiques sucrantes (des édulcorants) de synthèse. Le premier édulcorant de synthèse fut la saccharine, découverte en 1879. Depuis, d'autres ont vu le jour, tel l'aspartame. Le pouvoir sucrant de l'aspartame vaut 160 fois celui du saccharose, c'est-à-dire qu'il faut en utiliser 160 fois moins pour obtenir le même goût sucré,

Question : Quels sont les avantages des édulcorants de synthèse sur les sucres naturels ?

Texte 2

L'aspirine et le saule.

L'aspirine est un dérivé de l'acide salicylique.

Cet acide, initialement extrait de l'écorce du saule, est aujourd'hui produit par synthèse.

Heureusement car avec 4500 kg consommés chaque heure à travers le monde, l'aspirine est le médicament le plus utilisé actuellement.

Questions :

1. Calculer la masse d'aspirine consommée chaque année dans le monde.

2. A partir d'1g d'acide salicylique, on obtient 1,3 g d'aspirine. Déterminer le nombre de saules qu'il faudrait abattre chaque année si l'acide salicylique était uniquement extrait de l'écorce de cet arbre.

Données : 50 g d'écorce de saule donnent 5 g d'acide salicylique, la masse moyenne d'un saule vaut 2,3 tonnes et l'écorce constitue 1 % de cette masse.

3. Quel est l'intérêt de la chimie de synthèse dans ce cas ? -----

Texte 3

L'ivoire des boules de billard

On raconte qu'en 1863 aux Etats-Unis, le billard faisant rage dans les "saloons", les boules blanches et rouges vinrent à manquer par pénurie d'ivoire. Un prix de 10.000 dollars fut promis à tout inventeur d'un produit de remplacement.

Les frères HYATT, alléchés par la proposition, utilisèrent comme point de départ une macromolécule naturelle aisément accessible : la cellulose (ils ne savaient pas à l'époque qu'il s'agissait d'une macromolécule).

Traitant la cellulose par un mélange d'acide nitrique et sulfurique, ils obtinrent le nitrate de cellulose, mais ce produit ne pouvait pas être moulé sans l'adjonction d'un plastifiant. L'addition de camphre en présence d'un solvant à base d'alcool fit l'affaire ; on obtint un plastique moulable et facile à colorer : le celluloid.

D'après Histoires des plastiques, Edition et Documentation industrielle.

Questions :

1. Citer quelques origines de l'ivoire. -----

2. Qu'est-ce qu'une macromolécule ? Exemples.-----

3. Où trouve-t-on la cellulose ? -----
4. Donner les formules des acides cités dans le texte :

5. Le camphre est-il une substance naturelle ou (et) synthétique ? Donner des exemples d'utilisation du camphre. -----

6. Peut-on classer le celluloid dans les substances naturelles ou synthétiques ? -----

7. Donner une application du celluloid. -----
8. Quel est l'intérêt de la chimie de synthèse dans ce cas ? -----

Texte 4

Fabrication du nylon

Lors de l'Exposition Universelle de New York en 1939, la société Du PONT DE NEMOURS présente une nouvelle fibre entièrement synthétique : le nylon 6.6. Cette fibre fut synthétisée pour la première fois en 1934 par Wallace CAROTHERS et ses collaborateurs PETERSON et COFFMAN. Le développement de l'industrie des polymères a contribué à l'essor des fibres synthétiques, offrant de nos jours un grand éventail de propriétés, de l'ultra-haute résistance mécanique (dix fois supérieure à celle de l'acier) à d'exceptionnelles propriétés ignifuges. On ajuste ces propriétés en choisissant des molécules de la chaîne et en les disposant judicieusement à l'intérieur de la fibre.

Question : Quels intérêts présentent les fibres synthétiques comme le nylon ? -----



CH 13 SYNTHÈSE CHIMIQUE (THÈME 1 : CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE)

ACTIVITÉ 2 : SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE

Objectifs :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour réaliser la synthèse d'une espèce chimique organique ;
- Comprendre comment on peut isoler, purifier et analyser un produit formé ;
- Déterminer, à partir d'un protocole et de données expérimentales, le rendement d'une synthèse.

Histoire de l'aspirine

L'aspirine (acide acétylsalicylique), de formule brute $C_9H_8O_4$, est un principe actif aux propriétés antalgiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Il est aussi utilisé comme antiagrégant plaquettaire.

L'histoire de l'aspirine débute, il y a 4 millénaires, avec l'utilisation médicinale des feuilles de saule blanc (*Salix alba*) par les sumériens. Plus tard, vers l'an 400 avant J.-C., Hippocrate préconise une tisane de feuilles de saule pour soulager les douleurs. L'utilisation empirique des feuilles et de l'écorce de saule pour soigner fièvres et douleurs se poursuit ainsi jusqu'au XIX^{ème} siècle.

Les progrès effectués en chimie d'extraction et d'identification permettent d'isoler le principe actif de ces remèdes. Ainsi, en 1825, M. Fontana isole le **principe actif** du saule blanc et le nomme salicine.

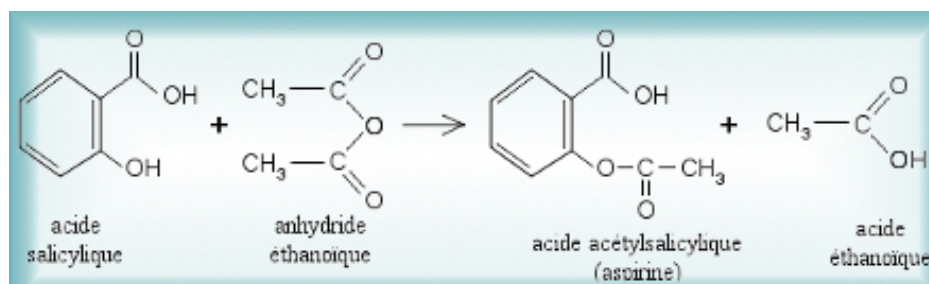
En 1838, R. Piria prépare l'acide salicylique à partir de la salicine : bien plus efficace que cette dernière pour lutter contre les douleurs et les fièvres, cette molécule provoque de graves brûlures gastriques... Par la suite cet acide est aussi extrait de plantes comme la reine-des-prés (*Spiraea ulmaria*).

En 1897, Felix Hoffmann, un chimiste allemand de la compagnie Bayer, mit au point un procédé industriel de synthèse de l'acide acétylsalicylique, qu'il nomma Aspirine.

L'usage de l'aspirine s'est banalisé progressivement, mais c'est seulement en 1971 que J. Vane élucide le mode d'action de l'aspirine. De nouvelles indications thérapeutiques sont alors proposées et testées avec succès : prévention et traitement de l'infarctus, prévention de la cataracte, ... Ainsi, l'aspirine demeure un des médicaments les plus consommés au monde, avec 40 000 tonnes par an, dont 1 500 pour la France !

Réaction de synthèse

L'acide acétylsalicylique (aspirine) peut être synthétisé, au laboratoire, en faisant réagir l'acide salicylique avec l'anhydride éthanique en présence d'acide sulfurique (catalyseur). L'équation de la réaction de synthèse est donnée ci-dessous :



Mesure de sécurité

Les manipulations concernant les produits suivants doivent être réalisées avec précaution, sous la hotte, avec des lunettes et des gants.

Acide salicylique :  Nocif en cas d'ingestion Provoque des lésions oculaires graves	Anhydride éthanoïque :  Liquide et vapeurs inflammables Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions oculaires	Acide sulfurique :  Corrosif pour les métaux Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions oculaires
--	---	---

Mode opératoire

1. Montage réactionnel

Suivre le protocole suivant :

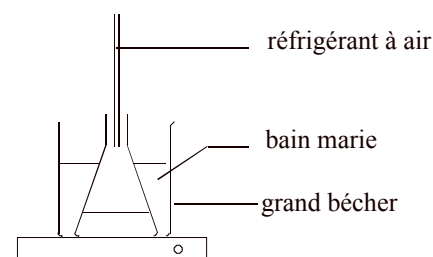
- * Préparer un bain-marie à 60°C à l'aide d'un bécher de 500 ml rempli de 250 mL d'eau ;
- * Introduire, dans le bain-marie (thermostat du système de chauffage à 100°C ou 2), un thermomètre maintenu par une pince en bois pour contrôler la température.
- * Dans un erlenmeyer de 100 mL **bien sec**, introduire (sous la hotte), avec précaution (gants et lunettes), successivement :

- 2,5 g d'acide salicylique solide ;
- 5,0 mL d'anhydride éthanoïque, prélevés, mL par mL, à l'aide d'une burette graduée ;
- Quelques gouttes d'acide sulfurique à l'aide d'une pipette pasteur.

- * Boucher l'erlenmeyer et **agiter doucement à la main pour commencer la réaction de synthèse ;**

- * Adapter le réfrigérant à air et placer le mélange dans le bain-marie à 60°C ;

- * Maintenir l'erlenmeyer à l'aide d'une pince et d'une potence.



- * Chauffer pendant 20 minutes en agitant de temps en temps l'erlenmeyer (tenu par la pince).
- * Déposer l'erlenmeyer (avec son réfrigérant à air) sur la paillasse puis le mettre quelques minutes dans un bain d'eau froide ;
- * **Une fois la solution revenue à basse température**, enlever le réfrigérant à air et boucher l'erlenmeyer ;
- * **Ajouter lentement** 35 mL d'eau distillée froide prélevée avec une éprouvette graduée ;
- * Ajouter de la glace dans le cristalliseur et refroidir ainsi la solution de l'erlenmeyer dans un bain d'eau glacée.

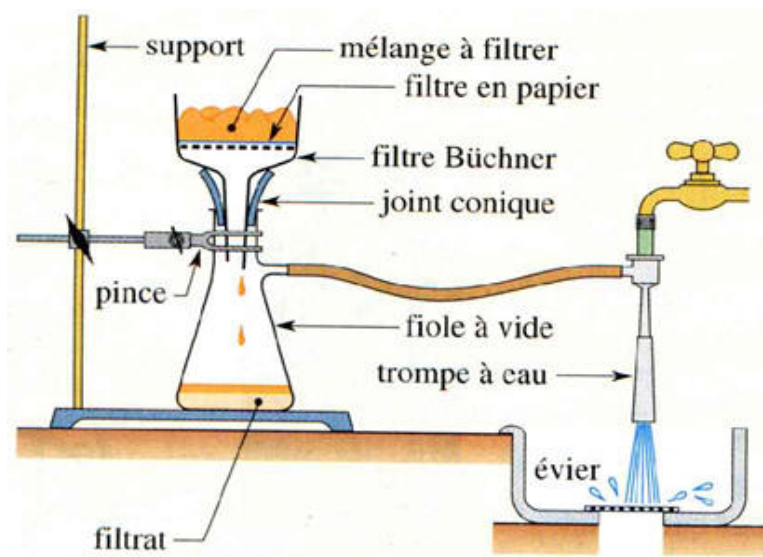
2. Cristallisation

- * Une fois la solution revenue à basse température, enlever le bouchon de l'erenmeyer ;
- * Si le mélange réactionnel est liquide, gratter les parois de l'erenmeyer avec un agitateur en verre pour amener dans le milieu des impuretés. Ceci permet de démarrer la cristallisation ;
- * Attendre la cristallisation totale puis boucher l'erenmeyer et l'agiter.

3. Filtration

- * Lorsque la cristallisation est terminée, filtrer sur entonnoir Büchner (sous vide) le mélange obtenu.

Remarque : Pour la filtration sous vide, il faut mettre un filtre, placer le mélange réactionnel et ouvrir le robinet de la trompe à eau pour faire le vide dans l'erenmeyer (fiolle à vide). En fin de filtration, il faut enlever le tuyau au niveau de l'erenmeyer tout en laissant ouvert le robinet afin d'éviter toute surpression dans l'erenmeyer.



- * Rincer avec un peu d'eau froide les cristaux d'aspirine (acide acétylsalicylique) ;
- * Récupérer les cristaux dans un verre de montre avec une spatule ;
- * Sécher les cristaux à l'étuve puis les peser.

Le produit obtenu est impur : il ne peut donc pas être consommé en l'état. Une étape de purification est nécessaire mais elle ne sera pas effectuée.

Exploitation

1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
2. Pourquoi chauffe-t-on après l'ajout d'anhydride éthanóique ?
3. Quel est le rôle du réfrigérant à air dans ce montage ? Quel autre type de réfrigérant peut-on utiliser au laboratoire de chimie ?
4. Pourquoi ne faut-il pas boucher totalement l'erenmeyer lors du chauffage ?

- Pourquoi ce montage s'appelle-t-il montage de chauffage à reflux ?
- Calculer les quantités de matière initiales n_{0AS} (acide salicylique) et n_{0AE} (anhydride éthanoïque) de réactifs introduits.
- Quel est le réactif limitant ? Le réactif en excès ? Détailler.
- Quelle quantité de matière de réactif en excès reste-t-il en fin de réaction ?
- Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute de l'eau en fin de réaction de synthèse de l'aspirine ?
- Pourquoi refroidit-on le mélange à la fin de la synthèse de l'aspirine ?
- Quelle quantité de matière et quelle masse d'aspirine peut-on espérer obtenir ?
- Indiquer, sur le schéma de filtration sous vide ci-dessus, la composition du filtrat et celle du résidu solide.
- Quelle masse de solide obtient-on après séchage à l'étuve ?
- Déterminer le rendement de la synthèse en supposant que le solide synthétisé est de l'aspirine pur.
- On dispose au laboratoire d'un échantillon d'aspirine pur. Que pourrait-on faire pour vérifier que le solide synthétisé est bien de l'aspirine ? Détailler.

COMPLÉMENT SCIENTIFIQUE

On appelle rendement η de la synthèse le quotient de la quantité n_p de produit P effectivement obtenue par la quantité maximale n_{max} attendue :

$$\eta = \frac{n_p}{n_{max}}$$

Données physico-chimiques

Nom	Anhydride éthanoïque	Acide salicylique	Acide éthanoïque	Acide acétylsalicylique
Formule brute	$C_4H_6O_3$	$C_7H_6O_3$	$C_2H_4O_2$	$C_9H_8O_4$
État physique 25°C, 1 bar	Liquide incolore d'odeur piquante	Solide incolore à blanc	Liquide incolore d'odeur piquante	Poudre cristalline blanche
Température de fusion (à 1 bar)	- 73 °C	159°C	17 °C	135 °C
Température d'ébullition (à 1 bar)	139 °C	211°C	118 °C	> 500 °C
Densité (liquide)	1,08		1,05	
Solubilité dans l'eau	Très grande (réaction violente à chaud)	1,2 g/L à 0°C 2 g/L à 20°C 9 g/L à 60 °C 85 g/L à 100°C	Très grande	2,5 g/L à 15 °C 10 g/L à 40 °C

Réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'eau

L'anhydride éthanoïque réagit (violemment à chaud) avec l'eau selon la réaction suivante :

