

## Synthèse de molécules organiques

## Activité n° 2 : Optimisation d'une étape de la synthèse d'un composé organique

## PREREQUIS

**Document 1** : Qu'est-ce qu'une synthèse en chimie organique ?

Une synthèse désigne un procédé permettant de produire un composé organique par transformation chimique et de le recueillir pur. Elle s'appuie sur le **choix d'une réaction chimique** dont ce composé organique constitue le produit d'intérêt et comporte différentes étapes :

① **la mise en œuvre de la transformation chimique** dont le protocole précise les conditions expérimentales (quantités initiales des réactifs, solvant, catalyseur, température, ...) et le montage adapté (montage de chauffage à reflux, bain-marie, ampoule de coulée ...).

② **l'isolement du produit d'intérêt** (séparation du mélange réactionnel) ; par exemple :

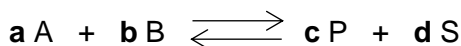
- filtration si le produit d'intérêt a cristallisé ;
- décantation si le produit d'intérêt est un liquide peu miscible avec le mélange réactionnel ;
- extraction par solvant, ....

③ **la purification du produit d'intérêt** : recristallisation pour un produit solide, distillation fractionnée pour un liquide.

A l'issue de ces étapes, le produit obtenu peut être identifié et/ou caractérisé par mesure de ces propriétés physico-chimiques (températures de changement d'état, densité, ..) ou par **spectroscopie IR** ou par chromatographie sur couche mince.

**Document 2** : Définition et calcul du rendement d'une synthèse

On envisage la synthèse d'un **produit d'intérêt P** par réaction chimique entre des **réactifs A et B** selon la réaction :



où S désigne un produit secondaire.

Le **rendement R de la synthèse** est alors défini par :

$$R(\%) = \frac{n(P)_{exp}}{n(P)_{max}} \times 100 = \frac{m(P)_{exp}}{n(P)_{max} \times M(P)} \times 100$$

Où :  $n(P)_{exp}$  et  $m(P)_{exp}$  désignent la quantité de matière et la masse de produit effectivement recueilli, **mesurées à la fin de la synthèse** (en général, après purification de P) ;

$n(P)_{max}$  est la **quantité maximale** du produit P **attendue** à la fin de la synthèse, **calculée à partir de l'avancement maximal** de la transformation chimique, à l'aide du tableau d'évolution ;  
connaissant les quantités initiales des réactifs A et B, on montre que :  $\frac{n(P)_{max}}{c} = \min\left(\frac{n(A)_i}{a} ; \frac{n(B)_i}{b}\right)$

Une synthèse est d'autant plus performante que son rendement se rapproche de 100 %.

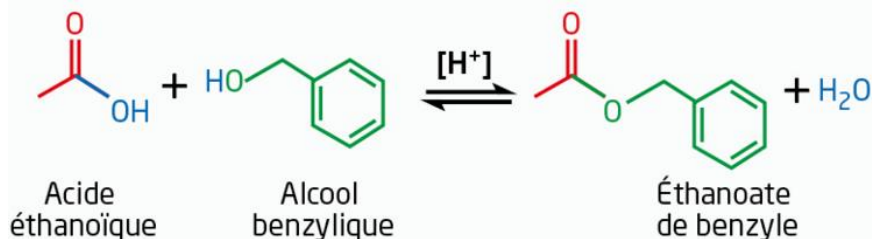
Différents facteurs contribuent à limiter le rendement d'une synthèse :

- le **taux d'avancement final** de la transformation choisie, si celle-ci n'est pas totale.
- les pertes de produit résultant des traitements successifs permettant d'isoler et purifier ce produit.





**Comment optimiser la première étape de la synthèse d'un composé organique ?**

## 1. ETUDE EXPERIMENTALE

L'éthanoate de benzyle E est un ester odorant présent dans l'huile essentielle extraite de la fleur de jasmin. Il peut aussi être synthétisé au laboratoire par réaction entre l'acide éthanoïque A et l'alcool benzylique B selon :



### Document a : Données physicochimiques

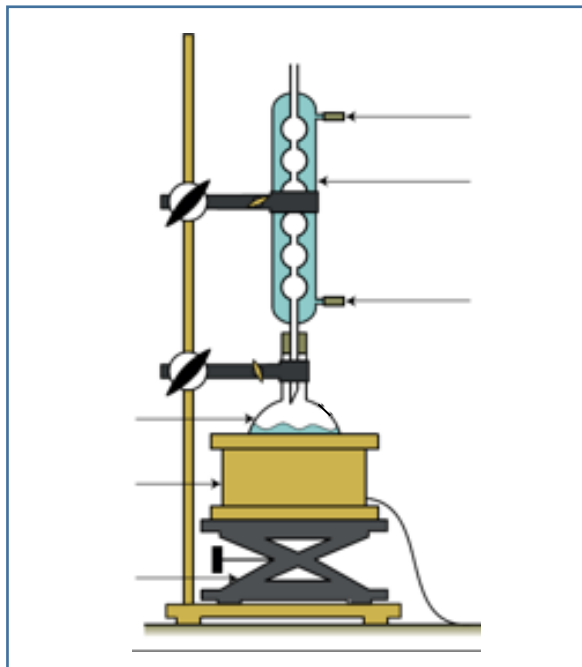
Espèce	M (g.mol <sup>-1</sup> )	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)	densité	Solubilité dans l'eau	Sécurité
Acide éthanoïque A	60	118	1,05	très élevée	 
Alcool benzylique B	108	205	1,04	faible	
Éthanoate de benzyle E	150	212	1,05	très faible	

### Document b : Rappels sur masse volumique et densité (par rapport à l'eau)

- Unités de volume et conversion : 1 mL = 1 cm<sup>3</sup>      1 L = 10<sup>3</sup> mL = 1 dm<sup>3</sup>
- Masse volumique d'une espèce :  $\rho_{\text{espèce}} = \frac{m}{V}$  en g.cm<sup>-3</sup> ;  $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$  à 20 °C
- Densité d'une espèce (solide ou liquide) :  $d_{\text{espèce}} = \frac{\rho_{\text{espèce}}}{\rho_{\text{eau}}}$  avec  $\rho_{\text{espèce}}$  et  $\rho_{\text{eau}}$  dans la même unité

#### 1.1. Protocole de la synthèse de l'éthanoate de benzyle

- Introduire dans un **ballon**, 5,0 mL d'alcool benzylique et V<sub>A</sub> mL d'acide éthanoïque à 80% et V<sub>C</sub> mL d'acide sulfurique à 5 mol.L<sup>-1</sup>.
- Placer le ballon dans un **chauffe-ballon** surélevé, le fixer avec une pince puis adapter un **réfrigérant à eau** et mettre en route **la circulation d'eau** (entrée d'eau par le bas du réfrigérant) et le chauffe-ballon.
- Déclencher le chronomètre lorsque le **reflux** commence et chauffer le mélange à **ébullition douce** pendant 30 min.
- Après 30 min, retirer le chauffe-ballon et laisser refroidir le ballon pendant 5 min puis ajouter **petit à petit** 100 mL d'eau glacée par le haut du réfrigérant.
- Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter (**robinet fermé**) puis laisser décanter pendant 5 minutes.
- Recueillir la phase inférieure dans un flacon.



Expérience	1	2	3
V <sub>A</sub> (mL)	3,8	3,8	19 (5 x 3,8)
V <sub>C</sub> (mL)	1,0	0	1

a) Justifier le port de gants et de lunettes de protection pour la réalisation de cette synthèse.

b) Calculer la quantité de matière initiale d'alcool benzylique  $n(B)_i$  et en déduire la quantité maximale d'ester attendue à la fin de cette synthèse, sachant que l'alcool benzylique B est le réactif limitant,

c) Quel est l'intérêt de chauffer le mélange réactionnel ?

d) Légender le schéma du montage de chauffage à reflux. Quel est l'intérêt de ce montage ?

e) Justifier l'existence de deux phases dans l'ampoule à décanter et préciser le contenu de la phase inférieure.

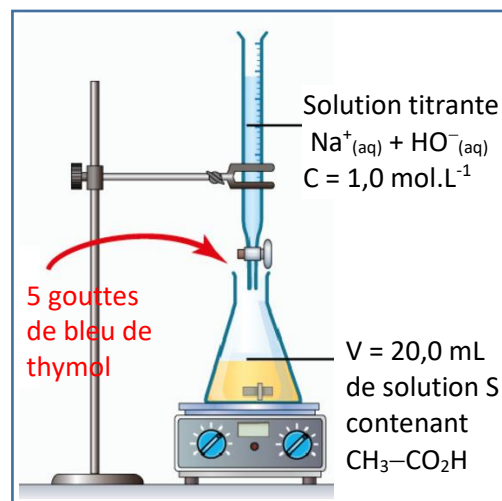
## 1.2. Protocole de titrage de l'acide éthanoïque dans l'état final

➤ Verser le liquide restant dans l'ampoule à décanter dans une fiole jaugée de 200 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Boucher et agiter pour homogénéiser la solution S.

➤ Prélever  $V = 20,0$  mL de cette solution dans erlenmeyer puis mettre en place le dispositif ci-contre pour réaliser le titrage de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{--CO}_2\text{H}$  contenu dans cet échantillon de S par une solution d'hydroxyde de sodium,  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ , de concentration  $C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de 5 gouttes de **bleu de thymol**.

➤ Verser la solution titrante goutte à goutte dans l'erlenmeyer et noter le volume  $V_E$  versé à l'équivalence pour laquelle le second virage du bleu de thymol est observé. (voir Tableau page 4)

Teinte de $\text{InH}_2$	1 <sup>ère</sup> zone de virage	Teinte de $\text{InH}^-$	2 <sup>ème</sup> zone de virage	Teinte de $\text{In}^{2-}$
Rouge	$1,2 < \text{pH} < 2,8$	Jaune	$8,0 < \text{pH} < 9,6$	Bleue



a) Ecrire l'équation de la réaction-support du titrage, entre l'acide éthanoïque et l'ion hydroxyde.

b) Rappeler la définition de l'équivalence et en déduire une relation entre la quantité d'acide éthanoïque dans l'échantillon titré  $n(A)_{\text{éch}}$  et  $V_E$ .

c) En déduire la quantité de matière d'acide éthanoïque restant dans le ballon à la fin du reflux,  $n(A)_{\text{fr}}$ .

### 1.3. Influence des conditions expérimentales de la synthèse

Tableau d'avancement de la réaction entre l'acide éthanoïque A et l'alcool benzylique B

Equation		A + B $\rightleftharpoons$ E + H <sub>2</sub> O			
Etat	Avancement	n(A)	n(B)	n(E)	
initial	$x = 0$	$n(A)_i$	$n(B)_i$	0	
intermédiaire	$x > 0$				

a) Compléter le tableau ci-dessus et en déduire une relation entre  $n(A)_{fr}$ ,  $n(A)_i$  et la quantité d'ester formée à la fin du reflux,  $n(E)_{fr}$ .

b) Compléter le tableau suivant à partir des mesures effectuées.

**Donnée :** Pour les expériences A et C, le volume à l'équivalence mesuré  $V_{E_{mes}}$  correspond au titrage simultanée de l'acide éthanoïque et l'acide sulfurique ; on montre que le volume à l'équivalence  $V_E$  correspondant au titrage de l'acide éthanoïque seul est donné, en mL, par  $V_E = V_{E_{mes}} - 1,0$

Expérience	1	2	3
$n(A)_i$ (mmol)	49	49	245 (5 x 49)
Acide sulfurique	oui	non	oui
$V_{E_{mes}}$ (mL)	<b>3,4</b>	<b>4,7</b>	<b>21,6</b>
$V_E = V_{E_{mes}} - 1,0$ (mL)			
$n(A)_{fr}$ (mmol)			
$n(E)_{fr}$ (mmol)			

c) On suppose la transformation de l'expérience 1 terminée à la fin du reflux. Calculer le taux d'avancement final et justifier le caractère limité de cette transformation.

d) Que montre la comparaison des expériences 1 et 2 ? Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Quel serait la valeur du taux d'avancement final dans l'expérience 2 ?

e) Que montre la comparaison des expériences 1 et 3 ? Quel est l'influence de l'excès d'acide éthanoïque sur la vitesse de formation de l'ester ? Sur le rendement de la transformation ?

## 2. OPTIMISATION DE L'ETAPE DE TRANSFORMATION LORS D'UNE SYNTHÈSE

### 2.1. Optimisation de la durée de la transformation chimique

Pour réduire la durée de la transformation chimique, on peut :

- ♦ .....
- ♦ .....
- ♦ éventuellement, augmenter la concentration de l'un des réactifs.

### 2.2. Optimisation du rendement

Dans le cas d'une transformation chimique limitée, **augmenter le rendement** de la synthèse consiste à **augmenter le taux d'avancement final** de la transformation chimique par **déplacement d'équilibre** dans le sens de la formation des produits. Pour cela, on peut :

- ♦ soit **apporter l'un des réactifs en large excès par rapport au réactif limitant** ;

On considère la réaction :  $A + B \rightleftharpoons P + S$  ,  $K = Q_{r,eq} = \frac{n(P)_f \times n(S)_f}{n(A)_f \times n(B)_f}$  et  $\tau = \frac{n(P)_f}{n(B)_i}$

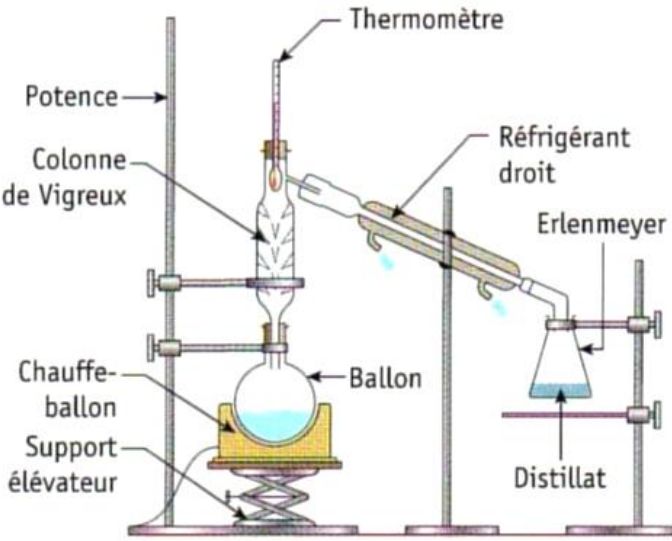
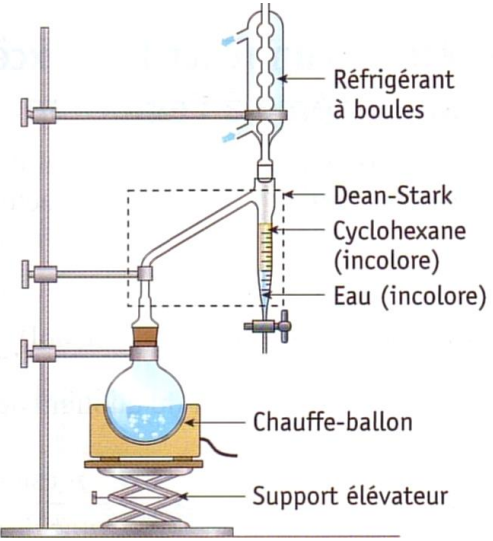
Dans un mélange à l'équilibre, on ajoute du réactif A, alors  $Q_r$  ..... donc  $Q_r \dots K$  : le système évolue spontanément dans le sens ..... et  $n(P)_f$  ..... donc  $\tau$  .....

- ♦ soit **éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation** ;

On considère la réaction :  $A + B \rightleftharpoons P + S$  ,  $K = Q_{r,eq} = \frac{n(P)_f \times n(S)_f}{n(A)_f \times n(B)_f}$  et  $\tau = \frac{n(P)_f}{n(B)_i}$

Dans un mélange à l'équilibre, on élimine l'un des produits, alors  $Q_r$  ..... donc  $Q_r \dots K$  : le système évolue spontanément dans le sens ..... et  $n(P)_f$  ..... donc  $\tau$  .....

En pratique :

<p>si l'un des produits a une température d'ébullition plus faible que les réactifs, on utilise un <b>montage de distillation fractionnée</b></p>	<p>Si le produit secondaire est l'eau, on utilise le montage schématisé à droite : <b>l'appareil de Dean-Stark</b> permet de piéger l'eau présente dans la vapeur liquéfiée dans le réfrigérant.</p>
	

**Application** : Pour la transformation chimique étudiée dans la partie 1, on pourrait déplacer augmenter le rendement par élimination ..... en utilisant .....

**Remarque** : si la transformation chimique mise en œuvre est quasi-totale, cela n'impacte pas la valeur du rendement.