

Avant d'aborder le chapitre EN AUTONOMIE

LES ACQUIS INDISPENSABLES

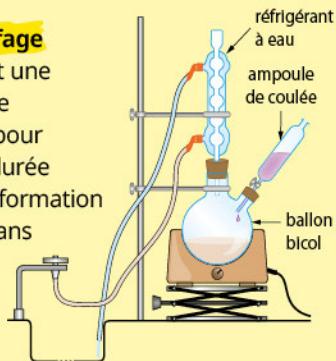
■ La **quantité de matière n** d'une espèce chimique est donnée par la relation :

$$\text{quantité de matière (en mol)} \rightarrow n = \frac{m}{M} \rightarrow \begin{matrix} \text{masse (en g)} \\ \text{masse molaire (en g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{matrix}$$

■ La **valeur de l'avancement maximal** d'une transformation chimique est déterminée par les quantités de matière des réactifs et par la stœchiométrie de la réaction.

■ À une température donnée, la **solubilité** d'une espèce chimique caractérise sa capacité à se dissoudre dans un solvant.

■ Le **chauffage à reflux** est une méthode de chauffage pour réduire la durée d'une transformation chimique sans perdre de matière.



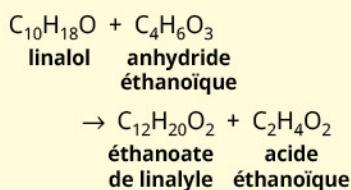
■ La **chromatographie sur couche mince** est une méthode de séparation et d'identification des espèces chimiques d'un mélange homogène.

POUR VÉRIFIER LES ACQUIS

Pour chaque situation, rédiger une réponse qui explique en quelques lignes le raisonnement. → Vérifiez vos réponses en flashant la page ou sur le site lycee.editions-bordas.fr

SITUATION 1

On réalise la synthèse de l'éthanoate de linalyle selon l'équation de réaction suivante :

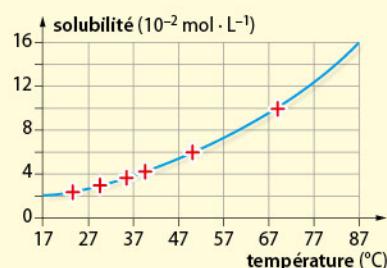


Données : $M_{\text{linalol}} = 154 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M_{\text{anhydride éthanoïque}} = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M_{\text{éthanoate de linalyle}} = 196 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quelle masse d'éthanoate de linalyle obtiendra-t-on si l'on chauffe à reflux 1,54 g de linalol en présence de 2,04 g d'anhydride éthanoïque ?

SITUATION 2

Voici le graphique présentant l'évolution de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température :



On dispose d'une solution d'acide benzoïque de concentration en quantité de matière $10,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 69°C , que l'on refroidit à 37°C .

Que va-t-il se produire ?



Synthèse organique



Comment la chimiste opère-t-elle pour purifier le produit d'une synthèse ?

EXERCICE 30

NOTIONS ET CONTENUS

- ▶ Étapes d'un protocole de synthèse.
- ▶ Méthodes d'isolement, de purification et d'analyse.
- ▶ Rendement d'une synthèse.

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- ▶ Mettre en œuvre un montage à reflux pour synthétiser une espèce chimique organique
↳ ACTIVITÉ 2
- ▶ Isoler, purifier et analyser un produit formé
↳ ACTIVITÉS 2 ET 3

1. ACTIVITÉ DE DÉCOUVERTE

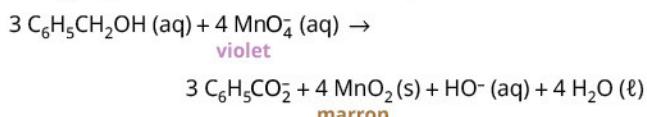
COMPÉTENCE :

(APP) Rechercher et organiser l'information en lien avec la problématique étudiée

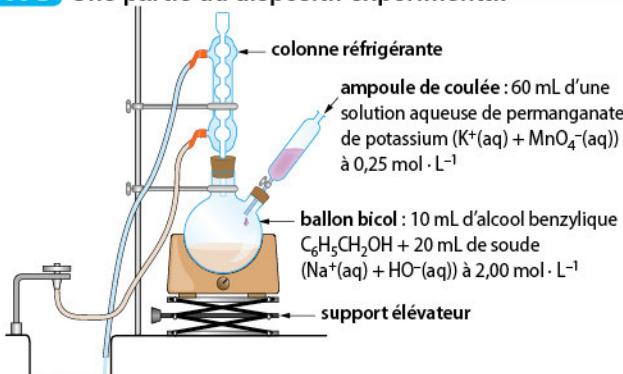
Étapes d'une synthèse organique

L'acide benzoïque est le conservateur E210. Il est présent dans de nombreuses boissons sans alcool. Quelles sont les étapes de sa synthèse ?

DOC 1 Équation de la réaction de synthèse



DOC 2 Une partie du dispositif expérimental



DOC 3 Acide benzoïque et ion benzoate

Nom	acide benzoïque	ion benzoate
Formule brute	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- \text{ (aq)}$
Aspect	solide blanc d'aspect soyeux	-
Température de fusion (en °C)	122	-
Solubilité dans l'eau (en g · L ⁻¹)	à 0 °C : 1,70 à 20 °C : 2,90 à 95 °C : 24,0	400 g · L ⁻¹ à 20 °C, dépend très peu de la température

L'ion benzoate réagit avec les acides en solution aqueuse pour former l'acide benzoïque.

PROTOCOLE EXPÉIMENTAL

- Réaliser le dispositif proposé au document 2.
- Ouvrir la circulation d'eau et porter le contenu du ballon à ébullition douce.
- Ajouter lentement la solution de permanganate de potassium. Un **précipité marron** se forme.
- Une fois l'addition terminée, poursuivre à ébullition une dizaine de minutes avant de couper le chauffage.
- En maintenant la circulation d'eau dans le réfrigérant, introduire par l'ampoule de coulée quelques millilitres d'éthanol jusqu'à **disparition de la couleur violette**.
- Descendre le support élévateur et laisse refroidir le mélange réactionnel à l'air.
- Filtrer (sous vide) le mélange obtenu.
- Éliminer le **solide marron**.
- Récupérer le filtrat dans un bêcher.
- Ajouter lentement environ 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Un **solide blanc** précipite.
- Placer le bêcher dans l'eau glacée, puis filtrer sous vide.
- Laver à l'eau froide, et récupérer les cristaux obtenus.
- Dans un erlenmeyer, introduire les cristaux, et ajouter de l'eau distillée préalablement portée à ébullition jusqu'à dissolution.
- Laisser refroidir la solution obtenue. L'acide benzoïque précipite.
- Filtrer, sécher le solide obtenu, et mesurer sa masse.

EXPLOITATION ET ANALYSE

- Quels sont les réactifs de cette synthèse organique ? Quel est le produit d'intérêt obtenu à l'issue de la réaction conduite dans le ballon ?
- Justifier le dispositif expérimental utilisé au doc. 2.
- Quelle est la nature du solide blanc qui précipite dans le bêcher ? Pour quelle raison faut-il refroidir le bêcher dans l'eau glacée ?
- On dissout le solide obtenu dans de l'eau bouillante, puis on laisse refroidir... dans quel but ?

SYNTHÈSE

- Repérer dans le protocole les trois grandes étapes de cette synthèse organique et les nommer : *mise en œuvre de la transformation, isolement du produit recherché, purification du produit recherché*.

Je réussis si...

- Je comprends la raison des opérations effectuées.
- Je distingue les trois grandes étapes de la synthèse organique.

2. DÉMARCHE D'INVESTIGATION

TP

COMPÉTENCES :

AN/RAT Choisir, élaborer, justifier un protocole

RÉA Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité

Synthèse d'un savon et solubilité

SITUATION-PROBLÈME

La principale propriété des savons est de dégraisser les textiles, les surfaces, etc. Paradoxalement, les savons sont synthétisés à partir de corps gras, comme les huiles végétales.

Quel protocole mettre en œuvre pour synthétiser l'oléate de sodium (un savon) à partir d'huile d'olive ?



HYPOTHÈSE Proposer une hypothèse en la justifiant.

DOC 1 Fabrication des savons

Les premiers savons ont été fabriqués 2 500 ans avant notre ère en traitant la graisse de bœuf par une base, une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ($K^+(aq) + HO^-(aq)$). La fabrication du savon par ébullition d'un corps gras végétal comme l'huile d'olive et de cette même base ne se développa qu'au xv^e siècle.

Alcali	minéral	végétal
Nom de la base à l'état solide	hydroxyde de sodium	hydroxyde de potassium
Formule en solution aqueuse	$(\text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{HO}^- \text{ (aq)})$	$(\text{K}^+ \text{ (aq)} + \text{HO}^- \text{ (aq)})$

DOC 3 Quelques données

On considérera l'huile d'olive comme étant exclusivement constituée d'oléine. On dispose d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium telle que : $[\text{HO}^-] = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réactif	Masse molaire moléculaire (en g · mol ⁻¹)	Solubilité dans		
		l'eau	l'éthanol	l'eau salée
oléine	885	non	oui	non
hydroxyde de sodium	40	oui	oui	oui
savon	304	oui	-	faible

PISTES DE RÉSOLUTION

- 1 Recopier l'équation de réaction de la synthèse de savon, et l'ajuster.
 - 2 Comment peut-on améliorer la solubilité de l'oléine dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ?

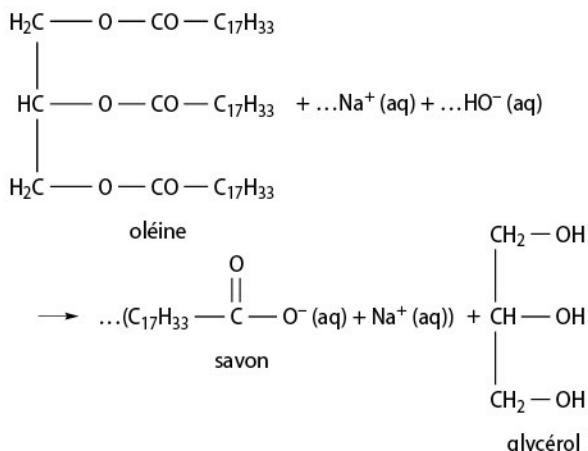
CONCLUSION

 - 3 Proposer et mettre en œuvre un protocole de synthèse qui conduira à l'obtention de dix grammes de savon.

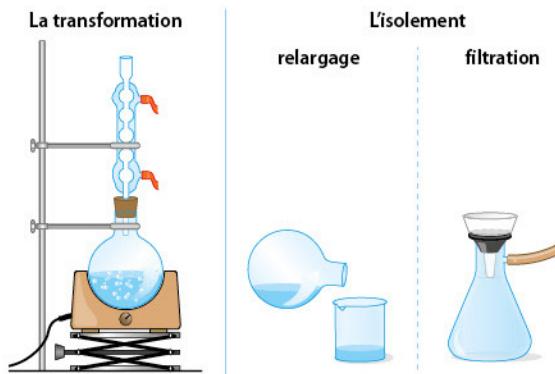
CONCLUSION

- 3** Proposer et mettre en œuvre un protocole de synthèse qui conduira à l'obtention de dix grammes de savon.

DOC 2 Équation de la réaction de synthèse de savon



DOC 4 Des étapes de la synthèse



Je réussis si...

- Je sais que la solubilité est une des clés de la réactivité chimique.
 - Je sais ajuster une équation et établir un tableau d'avancement.

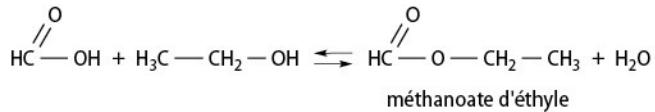
Purification d'un produit de synthèse

Comment justifier le protocole de la synthèse du méthanoate d'éthyle et quel est le rôle de la distillation fractionnée ?

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

- Dans un ballon, **introduire** 20,0 mL d'éthanol et 10,0 mL d'acide méthanoïque, mesurés à la pipette jaugée ; avec une pipette compte-gouttes, 0,5 mL d'acide sulfurique concentré ; ajouter quelques grains de pierre ponce.
- Chauder à reflux** pendant 30 minutes.
- Retirer** le ballon du montage, laisser refroidir le milieu réactionnel à l'air libre, puis dans un bain d'eau froide.
- Verser** le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant 50 mL d'une solution aqueuse glacée, saturée en chlorure de sodium.
- Agiter, dégazer, puis laisser décanter.**
- Éliminer** la phase aqueuse.
- Introduire** la phase organique dans une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Agiter** tout en dégazant régulièrement jusqu'à ce que l'effervescence cesse.
- Terminer le lavage** avec 50 mL d'eau glacée, et **éliminer** la phase aqueuse.
- Récupérer** la phase organique dans un erlenmeyer.
- Sécher** à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.
- Filtrer.**
- Réaliser le montage** de distillation.
- Recueillir** la phase dont la distillation commence à 54 °C. La distillation est terminée quand la température redescend bien en dessous de cette valeur (vers 40 °C).
- Mesurer** la masse de méthanoate d'éthyle obtenu.

DOC 1 Équation de la réaction de synthèse



DOC 2 Montage de distillation fractionnée



VOCABULAIRE

► **Lavage (à l'eau)** d'une phase organique : extraction des traces de solutés solubles dans l'eau.

DOC 3 Quelques données

Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Masse volumique (en g · mL ⁻¹)	Température d'ébullition (en °C)	Solubilité dans l'eau
acide méthanoïque	46	1,22	100,7	totale
éthanol	46	0,79	78,5	totale
méthanoate d'éthyle	74	0,91	54,3	faible

Le méthanoate d'éthyle est quasiment insoluble dans l'eau très salée. Les acides réagissent avec les ions hydrogénocarbonate pour donner des ions solubles dans l'eau.

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

- 1 Mettre en œuvre le protocole expérimental.
- 2 Comment procède-t-on pour diminuer la durée de la transformation ?
- 3 a. Représenter l'ampoule à décanter et les deux phases en présence, dont on justifiera les positions respectives.
b. Pour quelle raison l'eau salée introduite est-elle glacée ?
- 4 À l'issue des phases d'isolement, quelle peut être l'impureté toujours contenue dans la phase organique ?

CONCLUSION

- 5 De quelle façon peut-on s'assurer de la pureté du produit obtenu ?

Je réussis si...

► Je sais mettre en œuvre un protocole.

4. TÂCHE COMPLEXE

COMPÉTENCE :

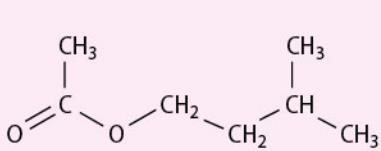
(APP) Rechercher et organiser l'information en lien avec la problématique étudiée

Rendements d'une synthèse

LE PROBLÈME À RÉSOUVRIR

Deux protocoles expérimentaux conduisent à la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Cette espèce chimique a pour caractéristique de dégager un arôme de banane.

Quel protocole de synthèse privilégier, en tenant compte du rendement et du bilan énergétique de chacun ?



COUP DE POUCE ➔ p. 423

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

Avec un chauffage à reflux

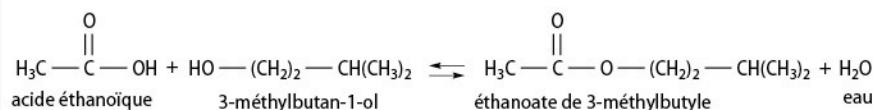
- Introduire dans le ballon 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 20 mL d'acide éthanoïque, quelques grains de pierre ponce ou quelques billes de verre et 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Adapter le réfrigérant et porter le mélange à l'ébullition douce à 120 °C pendant 45 min. La puissance du chauffe-ballon est alors de 250 W.
- À l'issue de la synthèse, procéder à une extraction liquide-liquide (**FICHE PRATIQUE ➔ p. 384**).
- Filtrer, puis sécher pour récupérer l'arôme.

• On obtient $V_{\text{arôme}} = 15,5 \text{ mL}$.

Avec un chauffage au micro-ondes

- Introduire dans un récipient adapté 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 8 mL d'acide éthanoïque et 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Placer le récipient sur le bord du plateau tournant du micro-ondes, de sorte qu'il soit agité en permanence.
- Chauffer à 180 °C.
- On obtient $V_{\text{arôme}} = 19,5 \text{ mL}$.

DOC 1 Équation de la réaction de synthèse



DOC 2 Chauffage au micro-ondes de laboratoire

Lorsque le micro-ondes de laboratoire est réglé sur sa position de puissance maximale (1 000 W), la température du milieu réactionnel atteint 180 °C. Le temps d'irradiation est fractionné en courtes périodes afin de limiter l'évaporation des réactifs et de l'arôme recherché.



DOC 4 Caractéristiques de quelques espèces

Espèce chimique	Masse molaire moléculaire (en g · mol ⁻¹)	Masse volumique (en g · mL ⁻¹)
3-méthylbutan-1-ol	88	0,81
acide éthanoïque	60	1,05
éthanoate de 3-méthylbutyle	130	0,87

DOC 3 Température

Une augmentation de 10 °C du milieu réactionnel permet de diviser par deux la durée de la réaction de synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

FORMULES

Rendement d'une synthèse :

$$\text{rendement (sans unité)} \rightarrow R = \frac{m_{\text{synth}}}{m_{\text{max}}} \quad \begin{array}{l} \text{masse de produit recherché (en g)} \\ \text{masse maximale attendue (en g)} \end{array}$$

Énergie électrique E (en joule) :

$$\text{énergie électrique (en J)} \rightarrow E = P \cdot \Delta t \quad \begin{array}{l} \text{durée de fonctionnement (en s)} \\ \text{puissance du dispositif (en W)} \end{array}$$

Je réussis si...

- Je sais déterminer un avancement maximum.
- Je sais calculer un rendement.



Dès la fin du XVIII^e siècle, pour accompagner l'essor industriel des sociétés, le ou la chimiste invente des voies de synthèse d'espèces chimiques nouvelles (FIG. 1) ou identiques à leurs correspondantes naturelles.

1 Mise en œuvre de la transformation chimique

► Protocole expérimental

Le protocole expérimental d'une synthèse organique décrit l'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention de l'espèce organique recherchée :

- ① la transformation chimique et ses conditions de réalisation ;
- ② l'isolement de l'espèce recherchée ;
- ③ la purification de l'espèce recherchée ;
- ④ l'identification de l'espèce recherchée.

La mise en œuvre du protocole doit toujours respecter les normes de sécurité (FIG. 2 et rabats avant II et III).

► Transformation chimique

Il existe souvent plusieurs protocoles expérimentaux pour chaque synthèse. On les appelle aussi « voies de synthèse ». On compare ces dernières afin de choisir la plus adéquate par rapport à la quantité de produit à obtenir.

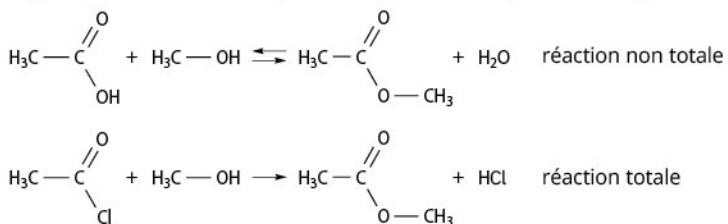
Pour cela, on étudie :

- la nature des réactifs qui sont susceptibles d'influencer le caractère total ou non de la transformation ;
- les quantités de matière des réactifs, qui sont susceptibles de favoriser la formation du produit recherché.

On veille aussi à la durée, au coût, et à l'impact environnemental de chacune des voies de synthèse.

EXEMPLE

Comparaison des voies de synthèse de l'éthanoate de méthyle, une espèce chimique qui sert de solvant pour des peintures, laques et décapants :



La mise en œuvre d'une synthèse nécessite d'avoir parfaitement identifié les réactifs et la stœchiométrie de la réaction, c'est-à-dire les proportions dans lesquelles les réactifs disparaissent et les produits se forment.

► Conditions expérimentales

Une élévation de température accélère les transformations chimiques. Comme le chauffage augmente le coût d'une synthèse, on ne l'utilise que lorsqu'il est indispensable. On chauffe ainsi le milieu réactionnel pour des synthèses qui seraient trop lentes à température ambiante. En revanche, on ne chauffe pas le milieu réactionnel pour des synthèses à caractère exothermique ou d'une durée de transformation à froid (à la température du laboratoire) acceptable.



FIG. 1 En 1856, William Perkin, un chimiste anglais, synthétise la mauvène, le premier colorant industriel synthétique.



FIG. 2 Les espèces chimiques utilisées conditionnent les précautions indispensables à la mise en œuvre de la synthèse.

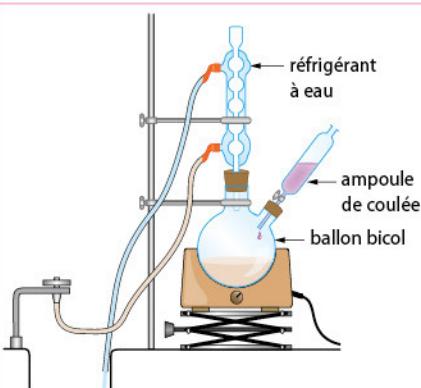


FIG. 3 Montage du chauffage à reflux : le chauffage maintient le mélange à ébullition, et les vapeurs émises sont condensées grâce à un réfrigérant.



Le montage à réaliser est déterminé par les caractéristiques de la transformation envisagée.

Le **montage de chauffage à reflux** (FIG. 3) permet d'augmenter la température du milieu réactionnel sans perdre de matière par évaporation. La réaction se déroule alors à la **température d'ébullition du solvant** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 388).

POUR VISUALISER



Une animation sur le principe du chauffage à reflux.

Pour ce montage, le **choix du réfrigérant**, à eau ou à air, dépend des **températures d'ébullition** des espèces chimiques présentes, et de la **température de chauffage** du milieu réactionnel.

D'autres paramètres expérimentaux agissent sur la transformation chimique :
 - l'**agitation** du milieu réactionnel aide à solubiliser les réactifs, homogénéise la température du milieu, et régule l'ébullition ;
 - l'ajout éventuel d'un **solvant** (parfois lui-même réactif) dans le milieu réactionnel favorise la miscibilité d'un réactif ou assure sa dissolution. Il agit donc sur la durée de la transformation ;
 - l'emploi d'un **catalyseur** de réaction. La présence de cette espèce chimique dans le milieu réactionnel diminue la durée de la transformation.

L'équation d'une réaction de synthèse est généralement accompagnée de la mention des **conditions expérimentales** dans lesquelles la synthèse se déroule : pression (en bar), température (en °C), catalyseur, durée (en min ou en h), etc. (FIG. 4).

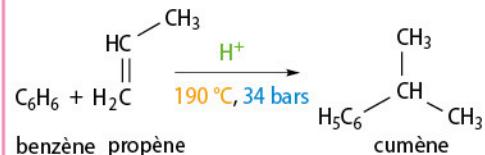


FIG. 4 Les conditions expérimentales (catalyseur, température, pression) de la synthèse du cumène sont précisées.

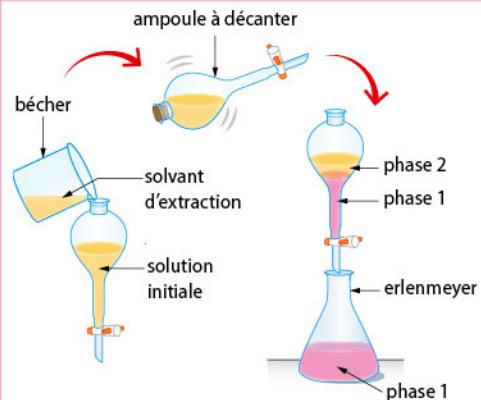


FIG. 5 Dans l'ampoule à décanter, le solvant d'extraction et le produit recherché qu'il a dissous se séparent du reste du milieu réactionnel par ordre de densité.

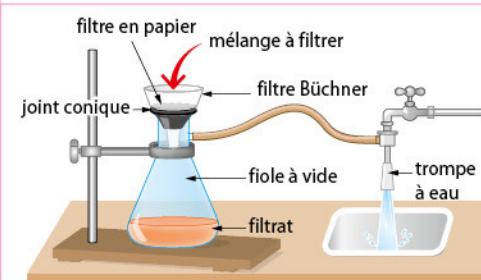


FIG. 6 Montage de filtration sous pression réduite. Elle est plus efficace et plus rapide que la filtration simple.

2 Vers l'obtention d'un produit pur

L'obtention d'un produit pur s'effectue en deux étapes : l'isolement du produit synthétisé, puis sa purification.

Isolement

À l'issue de la transformation chimique, l'isolement constitue un ensemble d'étapes vers l'obtention d'un produit pur, appelé à cette étape « **produit brut** ».

L'**isolation** consiste à **séparer le produit recherché** des autres espèces présentes à l'état final de la transformation.

Il met en œuvre différentes opérations déterminées par l'état physique du produit recherché, et par des caractéristiques (polarité, température, pH) qui influencent sa solubilité dans le milieu.

A L'**extraction liquide-liquide** : le produit recherché dissous dans le milieu réactionnel est transféré vers un solvant dans lequel il est plus soluble (FIG. 5). (FICHE PRATIQUE ➔ p. 384). Le solvant extracteur doit être le plus sélectif possible, c'est-à-dire extraire le produit recherché, et être non miscible avec le solvant initial. Après séparation, la phase utile est lavée (généralement à l'eau), puis séchée par action d'un agent desséchant.

B La **cristallisation** consiste à extraire une espèce dissoute dans un milieu en la faisant précipiter. Elle est fondée sur une modification de la température ou du pH du milieu, facteurs influençant sa solubilité.

Le produit solide obtenu est ensuite séparé du milieu réactionnel par **filtration simple** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 386), ou par **filtration sous pression réduite**, appelée également **filtration sur Büchner** (FIG. 6).



► Purification

Si les étapes d'isolement conduisent à l'obtention d'un produit brut, elles ne garantissent pas l'obtention d'un produit pur.

La **purification** consiste à **éliminer les impuretés** ou des **traces de solvant** contenues dans le produit recherché afin d'obtenir le produit pur.

A Au cours d'une **distillation fractionnée** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 388), les constituants d'un **mélange homogène à l'état liquide** sont séparés. Cette technique se fonde sur les **différences de températures d'ébullition** du produit recherché et des impuretés.

B Un **produit brut solide** peut être purifié par **recristallisation** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 389). Cette technique se base sur les **différences de solubilité** dans un solvant du produit recherché et des impuretés en fonction de la température de ce dernier (FIG. 7).

La chromatographie sur colonne permet également de séparer les constituants d'un mélange homogène (FIG. 8).



FIG. 7 Cristaux d'acide benzoïque avant **A** et après **B** recristallisation.



FIG. 8 Séparation des constituants d'un mélange (extrait de feuilles d'épinards) par chromatographie sur colonne de silice.

3 Analyse de la voie de synthèse

► Identification

Des **méthodes d'analyse** permettent d'**identifier l'espèce chimique synthétisée**, et d'**en apprécier la pureté**.

L'identification du produit peut être réalisée par :

- des mesures de grandeurs physico-chimiques, comme sa **température de fusion**, sa **température d'ébullition**, sa **masse volumique**, ou encore son **indice de réfraction** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 385) ;
- **chromatographie sur couche mince** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 387) ;
- **spectroscopie infrarouge (IR)** (FIG. 9) (TABLES EN RABAT V DE COUVERTURE).

On s'assure de la pureté du produit synthétisé en comparant ses caractéristiques aux valeurs données dans les tables.

► Rendement

Le **calcul du rendement** sert à déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. Le chimiste optimise le rendement en jouant sur les conditions opératoires.

Le **rendement** d'une synthèse est :

$$\text{rendement (en \%)} \rightarrow R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100$$

quantité de matière obtenue (en mol)

quantité de matière attendue (en mol)

On peut également calculer le rendement d'une synthèse à partir des masses (masse obtenue et masse attendue) ou des volumes (volume obtenu et volume attendu).

La valeur du rendement dépend de plusieurs facteurs :

- si la réaction n'est pas totale, une partie des réactifs n'est pas transformée ;
- des pertes au cours des diverses étapes ;
- des réactions parasites lors de l'expérience.

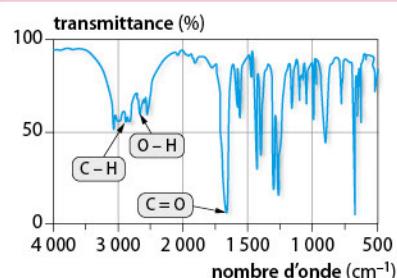


FIG. 9 Sur un spectre infrarouge, certaines bandes signalent l'existence de groupes fonctionnels. On compare les bandes présentes dans la « zone des empreintes digitales » (nombre d'onde < 1 200 cm⁻¹) à celles enregistrées dans des banques de données à des fins d'identification.

1 Mise en œuvre de la transformation chimique

► Le **protocole expérimental** de la synthèse organique décrit l'ensemble des étapes conduisant au produit recherché :

- 1 la **transformation chimique** et ses **conditions de réalisation** ;
 - 2 l'**isolement** de l'espèce recherchée ;
 - 3 la **purification** de l'espèce recherchée ;
 - 4 l'**identification** de l'espèce recherchée.

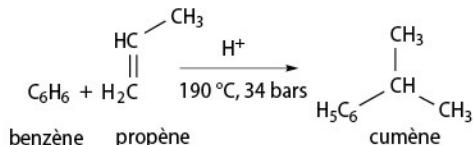
- ▶ Les différents protocoles qui mènent à la synthèse d'une même espèce chimique constituent des « **voies de synthèse** » différentes.

- La nature des réactifs peut conditionner la voie de synthèse en influençant son rendement, les conditions de sa mise en œuvre, ou encore son impact environnemental.

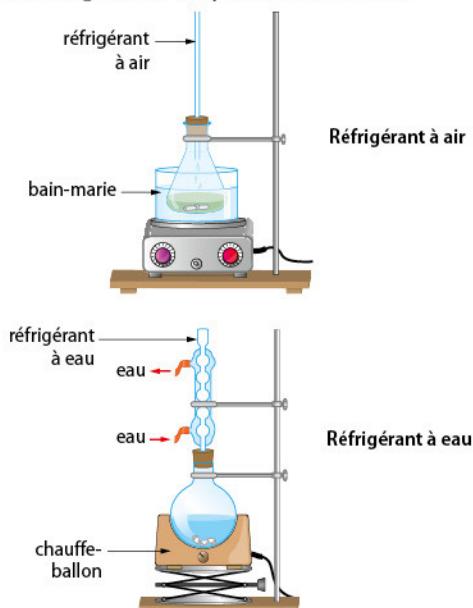
► Les conditions expérimentales sont :

- la **température** du milieu réactionnel ;
 - la **pression** du milieu réactionnel ;
 - la **durée** de la réaction ;
 - l'ajout d'un **solvant** ;
 - l'emploi d'un **catalyseur**.

► Les **conditions expérimentales** peuvent être précisées dans l'équation de la réaction de synthèse :



► Le montage de **chauffage à reflux** accélère la réaction sans engendrer de perte de matière :



2 Vers l'obtention d'un produit pur

► L'**isolement** est l'étape de séparation du produit recherché des autres espèces contenues dans le système chimique à l'état final de la transformation. Pour cela, on effectue une **extraction liquide-liquide** ou une **filtration simple ou sur Büchner**.

► Le produit obtenu à l'issue de l'étape d'isolation est appelé « **produit brut** ».

► La **purification** est l'étape d'élimination des impuretés ou des traces de solvant afin d'obtenir l'espèce recherchée pure. Pour cela, on effectue une **distillation fractionnée** ou une **recristallisation**.

Le produit obtenu à l'issue de l'étape de purification est appelé « **produit pur** ».

3 Analyse de la voie de synthèse

- Des **méthodes d'analyse** permettent d'identifier l'espèce chimique synthétisée, et d'en apprécier la pureté, comme l'utilisation d'un **banc Kofler** ou la **chromatographie sur couche mince (CCM)**.

► Le **rendement** d'une synthèse est l'un des critères déterminant l'efficacité de la voie de synthèse choisie :

$$R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100$$

rendement (en %) ↓ quantité de matière obtenue (en mol)

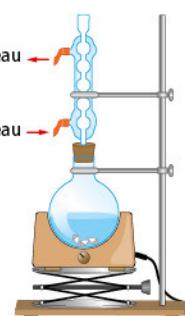
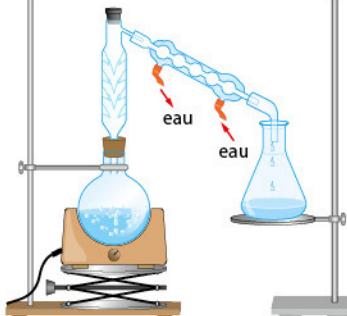
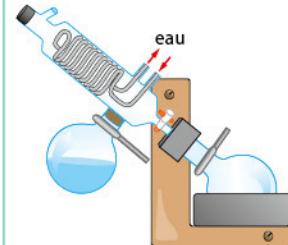
↑ quantité de matière attendue (en mol)

- On peut également calculer le rendement d'une synthèse à partir des masses (masse obtenue et masse attendue) ou des volumes (volume obtenu et volume attendu).

Vérifier l'essentiel EN AUTONOMIE

Pour chaque question, choisir la ou les bonnes réponses. ➔ SOLUTIONS EN PAGE 423

**1 Mise en œuvre de la transformation chimique**

	A	B	C
1 L'ordre des étapes d'une synthèse organique est toujours :	transformation, isolement, purification, identification.	transformation, isolement, identification, purification.	transformation, extraction, purification, identification.
2 La présence d'un solvant :	permet de rendre la transformation plus rapide.	favorise la miscibilité des réactifs.	impose la température de chauffage du milieu réactionnel.
3 Le montage du chauffage à reflux est :			

2 Vers l'obtention d'un produit pur

	A	B	C
4 L'extraction liquide-liquide consiste à ajouter au milieu réactionnel :	de l'eau pour éliminer les produits indésirables.	un solvant non miscible dans lequel le produit recherché est plus soluble.	de l'eau pour obtenir un mélange hétérogène.
5 La cristallisation d'un solide dans le milieu réactionnel est généralement favorisée par :	l'ajout d'eau.	une diminution de la température.	une modification du pH.
6 La distillation du milieu réactionnel permet :	de séparer des liquides miscibles.	d'isoler le produit recherché de celui-ci.	d'en augmenter la température.

3 Analyse de la voie de synthèse

	A	B	C
7 L'identification du produit recherché est permise par :	la mesure de sa température de changement d'état.	l'analyse de son spectre infrarouge.	la mise en œuvre d'une chromatographie sur couche mince.
8 Le rendement d'une synthèse :	augmente parfois quand la quantité de matière d'un des réactifs augmente.	augmente quand la température de la transformation augmente.	dépend du caractère total ou non de la transformation.

Acquérir les notions

1 Mise en œuvre de la transformation chimique

Notions du programme

Etapes d'un protocole

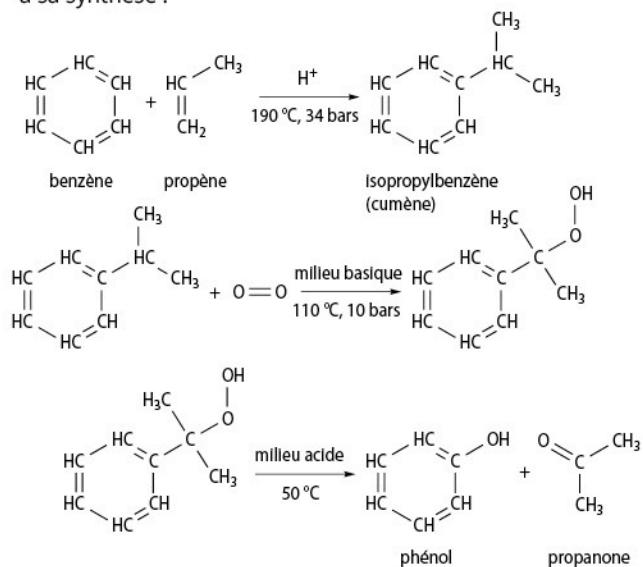
► EXERCICES 9 à 11

Ce qu'on attend de moi

- Identifier dans un protocole la ou les étapes de transformation des réactifs.
- Identifier un montage de chauffage à reflux.

9 Précurseur en chimie organique

Le phénol, de formule brute C_6H_6O , est un des intermédiaires de nombreuses transformations en chimie organique industrielle. Voici les équations des réactions menant à sa synthèse :



- Identifier les réactifs de cette synthèse.
- Quel est le catalyseur utilisé dans la première étape ?
- Que désignent les expressions « milieu basique » et « milieu acide » ?
- Quel est le coproduit du phénol dans cette réaction ?

10 Chauffage... mais lequel ?

Un composé organique peut-être synthétisé selon différentes voies de synthèse, dont les trois suivantes :

Synthèse	Réactifs	Propriétés de la réaction
1	acide carboxylique + alcool	réaction athermique
2	anhydride d'acide + alcool	réaction légèrement exothermique
3	chlorure d'acyle + alcool	réaction très fortement exothermique

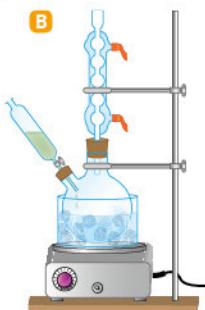
- Que signifient « athermique » et « exothermique » ?
- Quel est le rôle du chauffage lors d'une synthèse ?

3. Associer, en justifiant, le montage à utiliser pour chacune des trois synthèses proposées :

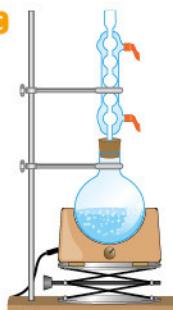
A



B

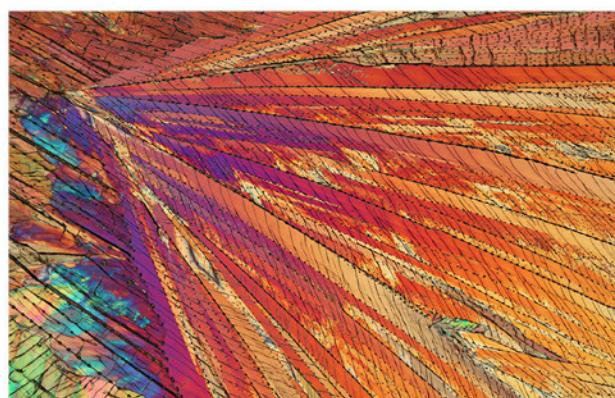


C



11 Synthèse de l'acétanilide

L'acétanilide, de formule C_8H_9NO , est un médicament qui sert à combattre la fièvre. Les molécules s'organisent en cristaux (photo).



Le protocole de la synthèse de l'acétanilide commence ainsi :

Dans un erlenmeyer bien sec, introduire successivement 10,0 mL d'aniline A, puis 15,0 mL d'acide éthanoïque pur B. Chauder jusqu'à dissolution complète de l'aniline. Ajouter alors 15,0 mL d'anhydride éthanoïque C. Adapter un réfrigérant à air, puis chauffer au bain-marie (80 °C) pendant 20 minutes.

Données :

	Solubilité	Pictogrammes de sécurité
A	dans l'eau ; très grande dans l'acide éthanoïque	
B	dans l'eau et les solvants organiques	
C	s'hydrolyse en acide éthanoïque en présence d'eau	

- Quelles précautions prendre pour prélever les espèces chimiques ?
- Pourquoi ne pas utiliser d'eau pour homogénéiser le milieu réactionnel mais de l'acide éthanoïque ?

2 Vers l'obtention d'un produit pur

Notions du programme

Méthodes d'isolement et de purification du produit synthétisé

→ EXERCICES 12 à 15

Ce qu'on attend de moi

- Identifier dans un protocole les étapes d'isolement et de purification.
- À partir des propriétés physico-chimiques des espèces, justifier le choix des méthodes d'isolement et de purification.
- Connaître le principe d'une extraction liquide-liquide, d'une distillation fractionnée et d'une recristallisation.
- Savoir schématiser et légendier des montages de filtration sous vide et de distillation fractionnée.

Dans un ballon de 100 mL, introduire 2,50 mL de linalol et 5,00 mL d'anhydride éthanoïque. Ajouter des grains de pierre ponce. Adapter un réfrigérant à eau et chauffer à reflux à ébullition douce pendant 30 minutes. Après refroidissement, introduire 25 mL d'eau salée froide dans le milieu réactionnel via le réfrigérant. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Récupérer la phase contenant le produit et la soumettre à une distillation fractionnée. Recueillir la fraction constituée de l'éthanoate de linalyle.

Espèce chimique	Masse volumique (en g · cm ⁻³)	Températures d'ébullition (en °C)	Solubilité dans l'eau salée
linalol	0,87	199	faible
anhydride éthanoïque	1,08	139,5	très soluble
éthanoate de linalyle	0,89	220	très faible
acide éthanoïque	1,05	118	soluble

12 Synthèse de l'aspirine

On réalise la synthèse de l'aspirine à partir de l'anhydride éthanoïque et de l'acide salicylique. Les étapes du protocole de la synthèse sont données en désordre ci-dessous :

- A Ajouter de l'eau froide dans le milieu réactionnel.
- B Réaliser un montage de chauffage à reflux, et chauffer pendant une vingtaine de minutes.
- C Les cristaux récupérés sont impurs. Les purifier par recristallisation. Filtrer de nouveau sur Büchner et peser les cristaux récupérés.
- D Introduire dans un ballon 5,0 g d'acide salicylique, 10 mL d'anhydride éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique.
- E Filtrer sur Büchner le mélange obtenu et récupérer les cristaux d'aspirine.

1. Remettre dans l'ordre les étapes de la synthèse.
2. Schématiser une filtration sur Büchner. Quel est son intérêt par rapport à une filtration « classique » ?

13 Méthodes de séparation

Nommer la méthode et schématiser le montage permettant de séparer le produit synthétisé :

- a. si l'est solide et le milieu réactionnel est liquide ;
- b. si le produit synthétisé est un liquide non miscible au milieu réactionnel liquide ;
- c. si le produit synthétisé est un liquide miscible au milieu réactionnel liquide.

14 Odeur de lavande

En parfumerie, l'arôme de lavande est obtenu à l'aide d'éthanoate de linalyle, synthétisé selon le protocole suivant :



1. Repérer et nommer les différentes étapes du protocole.
2. Justifier l'ajout d'eau salée dans le milieu réactionnel.
3. Dans l'ampoule à décanter, où se situe la phase contenant l'éthanoate de linalyle formé ? Justifier.
4. Quelle sera la température en tête de colonne lorsqu'il va commencer à distiller ? Que convient-il alors de faire ?

15 Synthèse de la benzanilide

On se propose de synthétiser le N-phénylbenzamide, de formule C₆H₅—NH—CO—C₆H₅, à l'aide du protocole suivant :

Dans un ballon, ajouter 10,0 g de chlorure de N-phénylammonium C₆H₅NH₂Cl, 12,0 mL de chlorure de benzoyle C₆H₅COCl, et du toluène. Le mélange est chauffé à reflux, et après quelques heures de chauffage, refroidi. Le solvant est alors éliminé par distillation. Le solide restant dans le ballon est purifié grâce à une recristallisation utilisant un mélange éthanol-eau.

Espèce chimique	Soluble dans		
	le mélange eau-éthanol		le toluène
	à chaud	à froid	
N-phénylbenzamide	oui	non	oui
chlorure de N-phénylammonium	oui	oui	oui
acide benzoïque	oui	oui	oui

1. Quel est le rôle du toluène ajouté au contenu du ballon ?
2. Le solide restant dans le ballon est composé d'un mélange de N-phénylbenzamide, de chlorure de N-phénylammonium et d'acide benzoïque. Expliquer le principe de sa recristallisation.

Exercice résolu EN AUTONOMIE

19 Synthèse du bénorilate

Le Salipran® est un médicament utilisé contre la douleur. Son principe actif est le bénorilate. Ce composé est obtenu à partir de l'aspirine et du paracétamol. Voici le protocole de sa synthèse : dans un ballon contenant 100 mL d'une solution hydro-alcoolique (mélange à 50 % en volume d'eau et d'éthanol), on introduit $m_1 = 18,0$ g d'aspirine, $m_2 = 15,1$ g de paracétamol, et des gouttes d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. Ensuite, on sépare le bénorilate insoluble, puis on le purifie par une méthode appropriée. Après séchage, on obtient une masse $m = 18,8$ g de bénorilate solide.

- Repérer** les réactifs de la synthèse.
- Préciser** l'intérêt du chauffage à reflux.
- Comment isoler le bénorilate du milieu réactionnel ?
- Proposer** une méthode de purification du solide obtenu.

EXEMPLE DE RÉDACTION

- Les réactifs de la synthèse sont l'**aspirine** et le **paracétamol**.
- Le **chauffage** permet de diminuer la durée de la transformation.
- Le **tube réfrigérant** évite la perte de matière en permettant le reflux des vapeurs.
- Le bénorilate peut être séparé du milieu par **filtration sous vide**.
- Le solide obtenu peut être purifié par **recristallisation**.

LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Certains verbes d'action permettent de repérer les **étapes du protocole expérimental**.
- L'état physique du produit recherché est donné.

LES QUESTIONS À LA LOUPE

- Repérer** : identifier quelque chose grâce à un vocabulaire spécifique ou à des termes qui disent la causalité
- Préciser** : indiquer clairement.
- Proposer** : effectuer un choix, suggérer une solution.

QUELQUES CONSEILS

- Comparer l'état physique du produit recherché et du milieu qui le contient.

EXERCICE SIMILAIRE

20 Synthèse de la benzoïne par la méthode ZININ

La méthode ZININ est une méthode de synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde. Les ions cyanure y sont utilisés comme catalyseurs.

Voici le protocole de sa synthèse :

- Dans un ballon à fond rond de 250 mL équipé d'un réfrigérant, introduire environ 20,0 mL d'éthanol, 15,0 mL de benzaldéhyde et 15,0 mL d'une solution aqueuse à 10 % en cyanure de potassium.
- Chauder à reflux pendant 30 minutes.
- Refroidir le ballon et son contenu dans un mélange (eau + glace + sel) : la benzoïne cristallise.

- Filtrer sur Büchner.
- Laver le résidu solide avec 50 mL d'eau distillée glacée.
- Essorer et sécher à l'étuve réglée à 100 °C.
- Recristalliser le produit brut dans l'éthanol.
- Filtrer sur filtre Büchner.
- Essorer et sécher à l'étuve réglée à 100 °C.
- Mesurer la température de fusion et la masse de benzoïne solide obtenue.



Attention

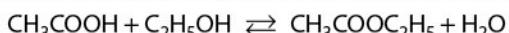
- Travailler sous une hotte aspirante.
- Porter constamment une paire de gants de protection.
- Récupérer les déchets dans un récipient de stockage approprié.

- Au cours de quelle(s) étape(s) la benzoïne est-elle isolée du milieu réactionnel ?
- Justifier la technique employée.
- De quelle façon est purifié le produit recherché ? Justifier.

Exercice résolu EN AUTONOMIE

21 Synthèse d'un solvant pour les vernis

L'éthanoate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles en raison de sa faible nocivité. Sa synthèse est modélisée par la réaction non totale d'équation :



Dans un ballon de 100 mL, on introduit 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol. On ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. La transformation est réalisée avec un chauffage à reflux. À l'issue de celle-ci, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. On agite, puis on élimine la phase aqueuse. La phase organique est séchée. Après filtration, elle est recueillie dans un erlenmeyer. Le volume du filtrat est égal à 5,9 mL.

Données :

Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Masse volumique (en g · mL ⁻¹)	Solubilité dans	
			l'eau	l'eau salée
acide acétique	60,0	1,05	très grande	très grande
éthanol	46,1	0,79	très grande	très grande
acétate d'éthyle	88,1	0,90	faible	presque nulle

LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Les quantités de matière de réactifs introduits sont indiquées.
- Les caractéristiques physiques des espèces sont précisées dans le tableau.

LES QUESTIONS À LA LOUPE

- Justifier** : donner une explication au choix effectué.
- Déterminer** : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.
- En déduire** : intégrer le ou les résultats précédents pour répondre.

EXEMPLE DE RÉACTION

- L'éthanoate d'éthyle formé est insoluble dans l'eau salée, contrairement aux réactifs susceptibles de n'avoir pas réagi totalement. Il va donc constituer une phase distincte de la phase aqueuse.
- Comme l'indiquent la stoechiométrie de la réaction et les quantités de matière en présence, l'avancement maximal de la réaction est 0,10 mol, soit $n_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$.
- On trouve la quantité de matière obtenue lors de la synthèse à partir de la masse de solvant obtenue et de sa masse molaire : $n_{\text{obtenue}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,90 \times 5,9}{88,1}$ soit $n_{\text{obtenue}} = 0,06 \text{ mol}$.
- Le rendement est défini par le quotient de la quantité de matière obtenue sur la quantité de matière maximale attendue : $R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{max}}} \times 100 = \frac{0,06}{0,10} \times 100$ soit $R = 60\%$.

QUELQUES CONSEILS

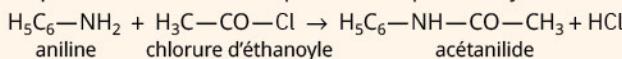
- Se poser la question de la grandeur qui lie le volume à la masse, puis la masse à la quantité de matière.

EXERCICE SIMILAIRE

22 Synthèse de la tyrosine

Les protéines assurent une multitude de fonctions biologiques dans notre organisme. Vingt acides aminés différents participent à l'élaboration des protéines. Parmi eux, on trouve la tyrosine, une molécule présente dans de nombreux aliments.

L'équation de réaction de la première étape de sa synthèse est la suivante :



On réalise cette étape en faisant réagir 10,0 mL d'aniline avec un excès de chlorure d'éthanoyle. La masse d'acétanilide obtenue est de 11,2 g.

- Déterminer la quantité de matière d'aniline introduite.
- En déduire l'avancement maximal de la réaction.
- Calculer la quantité de matière d'acétanilide formée.
- En déduire le rendement de cette première étape de la synthèse de la L-tyrosine.



Données : masse volumique de l'aniline : $\rho = 1,02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Température (en °C)	
		d'ébullition	de fusion
aniline	93,0	184	- 6
chlorure d'éthanoyle	78,5	51	- 112
acétanilide	135,0	304	114

Croiser les notions

23 Savon d'Alep

Des savons dits « durs » ont été élaborés dans le Nord de l'actuelle Syrie dès le VIII^e siècle. Par traitement à chaud d'huile d'olive par l'hydroxyde de sodium, le savon d'Alep (oléate de sodium) et du glycérol sont formés. En laboratoire, on peut synthétiser ce savon selon le protocole suivant :



- Dans un ballon, on introduit de l'huile d'olive (que l'on considérera exclusivement constituée d'oléine), une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, de l'éthanol et quelques grains de pierre ponce.
 - On chauffe à reflux pendant 30 minutes.
 - On verse le tout dans un bêcher contenant une solution aqueuse glacée de chlorure de sodium saturée et, après agitation, on observe l'apparition d'un solide jaunâtre : le savon.
 - Il est filtré sur Büchner, puis rincé à l'eau salée glacée.

Données : solubilité des réactifs et produits dans quelques solvants :

Réactifs	Solvants	eau	eau salée	alcool
soude	bonne	bonne	bonne	
oléine	très faible	quasi nulle	bonne	
savon	faible	quasi nulle	très faible	
glycérol	bonne	bonne	bonne	

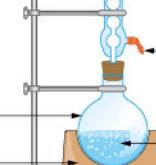
- 1.** a. Légendez le montage à reflux ci-contre :
b. Préciser le rôle et l'intérêt des éléments ③ et ① du montage.

2. Expliquer le rôle de l'éthanol en s'aidant du tableau des solubilités.

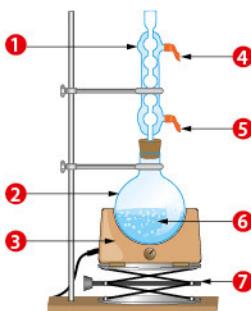
3. Donner deux arguments permettant d'expliquer la formation du savon sous forme solide.

4. Quel est l'intérêt du dispositif de filtration utilisé ?

5. Quelle étape supplémentaire devrait-on effectuer pour terminer la synthèse ?



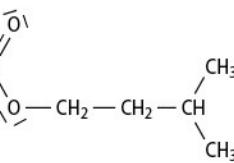
The diagram shows a laboratory distillation setup. A round-bottom flask (6) containing a blue liquid sits on a heating mantle (7). A condenser (4) is attached to the top of the flask, with its upper end in a coiled glass tube. The condenser is supported by a stand (1) with two horizontal arms. A side arm (2) extends from the side of the condenser. A collection vessel (5) is positioned under the condenser. Numbered callouts point to each labeled part: 1 points to the stand, 2 points to the side arm, 3 points to the heating mantle, 4 points to the condenser, 5 points to the collection vessel, and 6 points to the flask.



24 Phéromones d'attaque chez les abeilles



Les abeilles communiquent à l'aide de phéromones. La phéromone d'attaque, l'éthanoate d'isoamyle, est une espèce chimique volatile produite par des cellules bordant la poche à venin. Elle peut être préparée selon le ci-après.

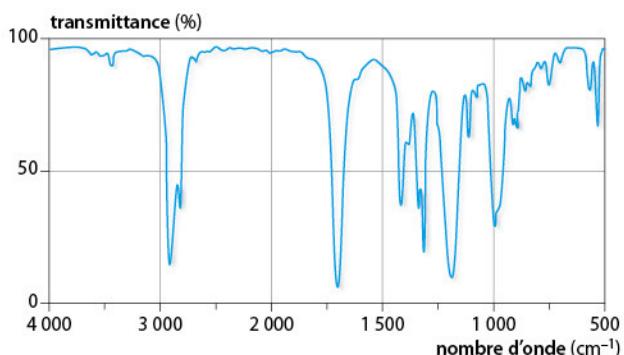


Dans un ballon de 100 mL, on introduit un volume $V_A = 30 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque et une masse $m_B = 22,0 \text{ g}$ d'alcool isoamyllique. On ajoute avec précautions 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant 4 heures. Après extraction par de l'eau salée, la phase organique est récupérée. Son volume est de 25 mL.

Données : table infrarouge en rabat y de couverture :

Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Masse volumique (en g · mL ⁻¹)	Température d'ébullition (en °C)	Solubilité dans l'eau salée
acide éthanoïque	60	1,05	118	très grande
alcool isoamyllique	88	0,81	130	faible
éthanoate d'isoamyle	130	0,87	142	très faible

1. Quel rôle joue l'acide sulfurique ?
 2. Montrer que l'alcool est le réactif limitant.
 3. Faire un schéma légendé de l'extraction réalisée.
 4. Comment purifier la phase organique récupérée ?
 5. On réalise un spectre infrarouge du produit obtenu après purification. Celle-ci a-t-elle été efficace ?



25 Phéromones d'alarme chez les abeilles

Une des phéromones d'alarme chez les abeilles est l'heptanone. Cette molécule est émise, entre autres, quand un intrus s'approche de la ruche ou qu'une abeille est agressée. Au laboratoire, l'heptanone peut être préparée à partir de la réaction entre l'acide hypochloreux HClO et l'heptan-2-ol :

On mélange 4,0 g d'alcool et 30 mL d'eau de Javel de concentration en quantité de matière d'acide hypochloreux 1,8 mol · L⁻¹. Après transformation, extraction et purification on obtient 2,4 g d'heptanone.

Données : $M(C_6H_{12}O) = 114 \text{ g : mol}^{-1}$; $M(C_6H_{14}O) = 116 \text{ g : mol}^{-1}$

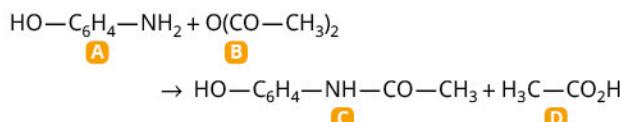
- 1.** Les couples oxydant/réducteur mis en jeu lors de cette réaction sont $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}(\text{aq})/\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}(\text{aq})$.
a. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée à chaque couple en milieu acide.

b. En déduire l'équation de la réaction de synthèse de l'heptanone mise en jeu.

- Établir le tableau d'avancement de la transformation.
- Montrer que l'alcool est le réactif limitant.
- Calculer la masse maximale d'heptanone que l'on peut obtenir par cette transformation.
- En déduire le rendement de cette synthèse.

26 Synthèse du paracétamol

Le paracétamol **C** est un médicament contre la fièvre. Sa synthèse peut être réalisée à partir du para-aminophénol **A** et de l'anhydride éthanoïque **B** selon l'équation de réaction suivante :



Les différentes phases d'un protocole de synthèse sont décrites ci-après :

- Phase 1 :** dans un erlenmeyer, introduire 2,7 g de para-aminophénol, 25 mL d'eau distillée, 2 mL d'acide éthanoïque **D** et un barreau aimanté. Chauffer à reflux au bain-marie à 80 °C pendant 10 minutes. Ramener la solution à température ambiante, puis ajouter lentement 3,5 mL d'anhydride éthanoïque. Une fois l'addition terminée, chauffer comme précédemment.
- Phase 2 :** refroidir le mélange réactionnel à température ambiante puis dans un bain d'eau glacée, et attendre la cristallisation complète. Filtrer les cristaux sur Büchner. Rincer le solide avec un minimum d'eau glacée, puis le récupérer dans un erlenmeyer.
- Phase 3 :** dissoudre le solide dans 20 mL d'eau distillée bouillante. Laisser refroidir lentement jusqu'à cristallisation. Filtrer sous pression réduite les cristaux obtenus, et les récupérer dans une coupelle.

- Donner un nom à chacune des trois phases du protocole expérimental de synthèse.
- À l'aide de vos connaissances et des documents fournis, justifier le choix des techniques utilisées dans les phases 2 et 3 du protocole, en rédigeant un texte précis et concis.
- Rédiger un protocole pour une phase 4 de cette synthèse.
- Déterminer la masse maximale de paracétamol qui peut être obtenue à partir de ce protocole. Expliciter la démarche suivie.

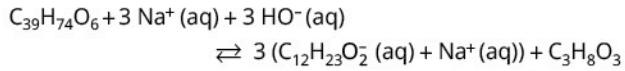
Données :

Composé	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Température (en °C)	
		de fusion	d'ébullition
A	109	186	284
B	102	-73	136
C	51	168	388
D	60	17	118

	Aspect à 25 °C et sous 10 ⁵ Pa	Solubilité dans l'eau	Pictogrammes de sécurité
A	solide blanc	8 g · L ⁻¹ à 20 °C 85 g · L ⁻¹ à 100 °C Solubilité accrue en solution aqueuse d'acide éthanoïque	
B	liquide incolore de masse volumique 1,08 g · mL ⁻¹	Réagit avec l'eau en donnant l'acide dont il est issu	
C	solide blanc	10 g · L ⁻¹ à 20 °C 250 g · L ⁻¹ à 100 °C	
D	liquide incolore de masse volumique 1,05 g · mL ⁻¹	Très grande solubilité de 0 °C à 100 °C	

27 L'huile de coprah DÉMARCHE DIFFÉRENCIÉES

L'huile de coprah, un des constituants du monoï, est très riche en acides gras saturés. Elle est issue de la chair de la noix de coco. On considère que cette huile est constituée uniquement du laurate de glycéryle. Sa réaction avec de la soude produit un savon selon l'équation suivante :



Dans une savonnerie, pour obtenir 1,0 tonne de savon, on utilise une masse $m_1 = 1,3$ tonne (soit $1,3 \times 10^3$ kg) de laurate de glycéryle, et un volume $V_0 = 2,0 \text{ m}^3$ de solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $c_0 = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

Espèce chimique	Formule	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)
laurate de glycéryle	$\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6$	638
laurate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Na}$	222
glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,0

DÉMARCHE AVANCÉE

Déterminer le rendement de la synthèse.

DÉMARCHE ÉLÉMENTAIRE

- Calculer les quantités de matière des réactifs introduits. Établir le tableau d'avancement de la transformation.
- Montrer que l'avancement maximal x_{\max} est égal à $2,0 \times 10^3$ mol.
- Déterminer la masse maximale m_2 de laurate de sodium attendue.
- Définir le rendement de la synthèse du savon, puis le calculer.

EXERCICES

NIVEAU 1

NIVEAU 2

NIVEAU 3

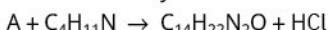
NIVEAU 4

28 Synthèse de la lidocaïne

La lidocaïne est un anesthésique local. On se propose de suivre différentes étapes de sa synthèse :

- Dans un ballon de 100 mL, on introduit :
 - une masse $m_1 = 4,0 \text{ g}$ de N-chloroacetyl-2,6-diméthylaniline à l'état solide. Par la suite, on notera ce composé « A » ;
 - un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de diéthylamine $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$;
 - un volume $V_3 = 50 \text{ mL}$ de toluène.
- Puis, on chauffe à reflux le mélange pendant une heure.

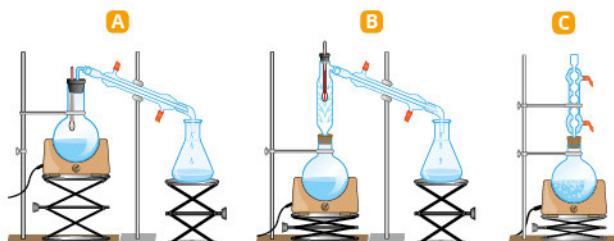
L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



Après traitements, le produit recherché est extrait du milieu réactionnel à l'aide de pentane. On récupère cette phase organique, à laquelle on ajoute du sulfate de magnésium anhydre. On filtre et on « évapore » le pentane afin que le produit cristallise. On obtient 3,8 g de produit. La température de fusion mesurée vaut 64–66 °C.

Composé	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	T (en °C)	
			de fusion	d'ébullition
toluène	92,0	0,865	- 93	110
diéthylamine	73,0	0,707	- 50	55
lidocaïne	234	-	68	180
A	198	-	-	-
pentane	72,0	0,63	- 129	36

1. a. Parmi les montages suivants, lequel est utilisé lors de cette transformation ?



b. Quel intérêt présente ce type de montage ?

2. Quel est le rôle du toluène ?

3. Que peut-on supposer de la solubilité comparée de la lidocaïne dans le pentane et dans l'eau ?

4. Pourquoi ajoute-t-on du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique récupérée ?

5. Quelle gamme de températures choisir afin d'évaporer la totalité du pentane et cristalliser la lidocaïne ?

6. a. Le produit cristallisé est-il de la lidocaïne ? Pourquoi ?

b. Comment peut-on procéder pour le purifier ?

7. a. Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits.

b. En s'aidant d'un tableau d'avancement, montrer que la quantité de matière de lidocaïne que l'on devrait théoriquement obtenir est de 20 mmol.

c. Calculer la quantité de matière de lidocaïne obtenue expérimentalement.

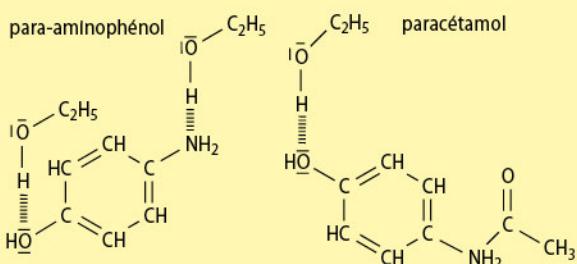
d. Définir et calculer le rendement de cette synthèse.

À L'ORAL

29 Recristallisation du paracétamol ?

Exposer les limites de la technique de recristallisation présentée à l'exercice 28, et proposer une alternative.

	Solubilité dans		
	l'eau	l'éthanol	l'eau acidifiée
para-aminophénol	très soluble à chaud et à froid	très soluble à chaud et à froid	très soluble
paracétamol	très soluble à chaud et à froid	soluble à chaud et à froid	soluble



Durant cet exposé, utiliser les mots clés suivants :

- solubilités comparées ;
- recristallisation ;
- éventuellement « liaisons inter-moléculaires ».

Ce court exposé devra être réalisé sans note écrite.

30 RETOUR SUR LA PAGE D'OUVERTURE

À l'issue d'une synthèse chimique, il convient de purifier le produit obtenu afin de l'isoler d'impuretés ou de coproduits éventuels.



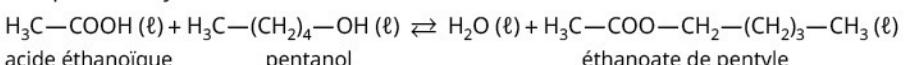
Préparer un exposé permettant d'expliquer les techniques que la ou le chimiste peut mettre en œuvre à cette fin.

Acquérir des compétences

31 Amorce à gardons et Arlequin®

DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

Certains pêcheurs utilisent de l'éthanoate de pentyle, un composé chimique à l'odeur de bonbon Arlequin®, pour attirer les gardons, petits poissons de rivière. Cette molécule peut être synthétisée selon la réaction suivante :



On étudie deux protocoles expérimentaux de sa synthèse.

Ils sont présentés ci-dessous :

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

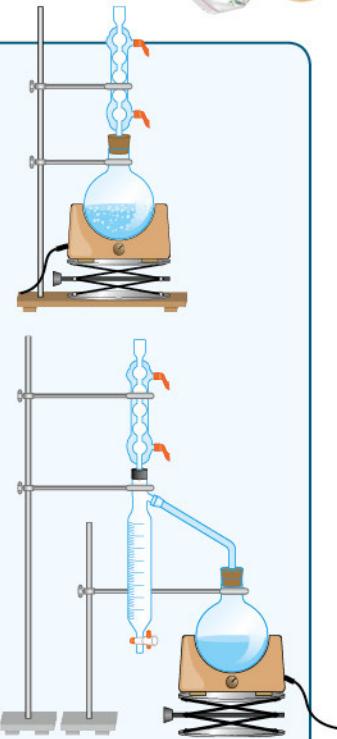
Montage à reflux

- MONTAGE à FROID**

 - On introduit dans un ballon un volume $V_1 = 8,6 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque et un volume $V_2 = 16 \text{ mL}$ de pentan-1-ol.
 - On ajoute une pointe de spatule d'acide paratoluène sulfonique et quelques grains de pierre ponce.
 - On chauffe à reflux pendant environ 50 minutes.
 - Après refroidissement, le contenu du ballon est traité.
 - On recueille à la suite de plusieurs opérations une masse d'éthanoate de pentyle égale à 11,7 g.

Montage à reflux avec tube décanteur de Dean-Starch

- La transformation est mise en œuvre de la même façon, mais le tube décanteur de Dean-Stark est rempli de cyclohexane jusqu'à la partie supérieure. Un volume de 10 mL de cyclohexane est aussi ajouté dans le milieu réactionnel.
 - On chauffe à reflux, à ébullition douce.
 - À l'issue de la transformation, de l'isolement et de la purification, la masse d'éthanoate de pentyle recueillie est égale à 17,6 g.



Données :

Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol⁻¹)	Masse volumique (en g · mL⁻¹)	Température d'ébullition (en °C)	Solubilité dans l'eau
acide éthanoïque	60	1,05	118	infinie
pentanol	88	0,81	138	faible (27 g · L ⁻¹)
éthanoate de pentyle	130	0,87	149	faible (16 g · L ⁻¹)

Le cyclohexane et l'eau ne sont pas miscibles en phase liquide.

La masse volumique du cyclohexane est égale à 0.78 g.mL^{-1} .

DÉMARCHE EXPERTE

Justifier que le rendement est augmenté en utilisant un tube décanteur de Dean-Starck.

DÉMARCHE AVANCÉE

- 1.** a. Comment se positionnent eau et cyclohexane dans le tube décanteur à l'issue de leur ébullition ?
b. L'eau peut-elle retomber dans le milieu réactionnel ? Pourquoi ?
 - 2.** Quel est alors l'intérêt de ce dispositif ?
 - 3.** À quel moment l'expérimentateur va-t-il décider d'arrêter le chauffage ?

32 Le Diester® : un agrocarburant

RÉSOLUTION DE PROBLÈME

APP Rechercher et organiser les informations en lien avec la problématique

Le Diester est un agrocarburant issu de la transformation des huiles de colza et de tournesol. On assimilera l'huile de colza à son constituant majeur, le trioléate de glycéryle. À l'issue de sa transformation selon la réaction ci-contre, on obtient l'oléate de méthyle, qui sera assimilé au Diester.

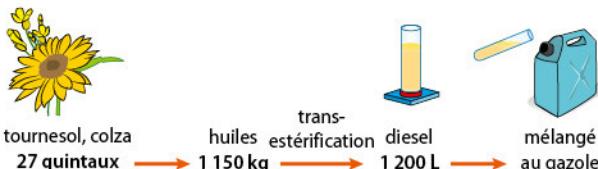
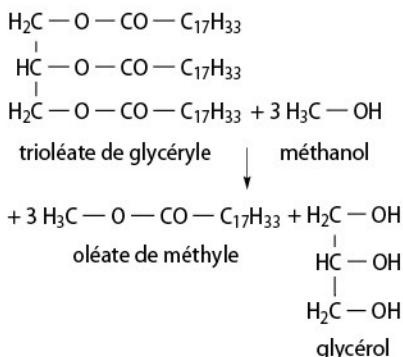


Schéma de la chaîne de fabrication d'un carburant à base de Diester



LE PROBLÈME À RÉSOUTRE

Vérifier la validité des informations numériques portées sur le schéma de la chaîne de fabrication d'un carburant à base de Diester.

Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol⁻¹)	Masse volumique (en kg · m⁻³)
trioléate de glycéryle	884	880
méthanol	32	791
oléate de méthyle	296	874
glycérine	92	$1,26 \times 10^3$

33 Démarche expérimentale

ECE

AN/RAI Concevoir un protocole

L'huile essentielle de jasmin utilisée en parfumerie est extraite à partir des fleurs de jasmin. Cette méthode est extrêmement coûteuse. Un des constituants de cette huile, l'éthanoate de benzyle, peut être synthétisé industriellement à moindre coût.

DOC 1 Synthèse de l'éthanoate de benzyle

La synthèse de l'éthanoate de benzyle peut être réalisée dans un ballon bicol en mélangeant 2,0 mL d'alcool benzylique (réactif limitant), 4,0 mL d'anhydride éthanoïque (réactif en excès) et 10 mL de cyclohexane, qui joue le rôle de solvant.

Le mélange est chauffé à reflux à une température de 80° C. La verrerie utilisée doit être parfaitement sèche.

DOC 2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Pour mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince dans le cadre de cet exercice :

- déposer les échantillons à exploiter sur une plaque à CCM recouverte de gel de silice ;
 - utiliser comme éluant un mélange éthanoate d'éthyle/cyclohexane ;
 - à l'aide d'une lampe UV, révéler les taches associées aux dépôts.

DOC 3 Données physico-chimiques sur les espèces chimiques mises en jeu

Nom	alcool benzylique	anhydride éthanoïque	éthanoate de benzyle	acide éthanoïque
Révélation aux UV	oui	non	oui	non

SYNTHESE

Proposer un protocole permettant de vous assurer qu'au terme de 20 minutes de chauffage la réaction de synthèse est terminée.

DES PISTES POUR L'ORAL TERMINAL

La chimie verte est en plein essor !

La nécessité de préserver notre environnement oblige à penser autrement la synthèse chimique.

Un projet sur la chimie verte permet de réinvestir des notions diverses de chimie, mais également des sciences de la vie et de la Terre.

UNE SITUATION À L'ORIGINE DE MON PROJET

En octobre 2018 le gouvernement a stoppé pour trois mois l'utilisation du méta-sodium, un pesticide répandu sur les cultures maraîchères. En effet, la consommation de mâche produite dans l'Ouest de la France serait responsable de plusieurs intoxications.



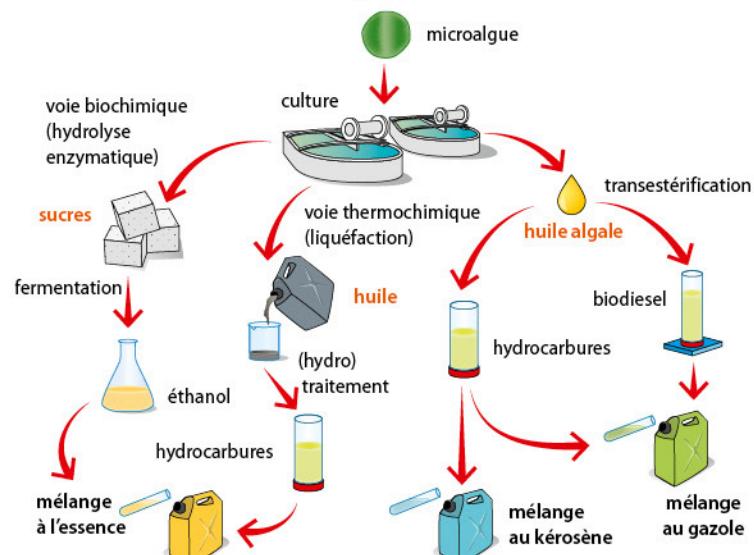
DES DOCUMENTS POUR M'AIDER À L'ORIENTER

Les principes de la chimie verte

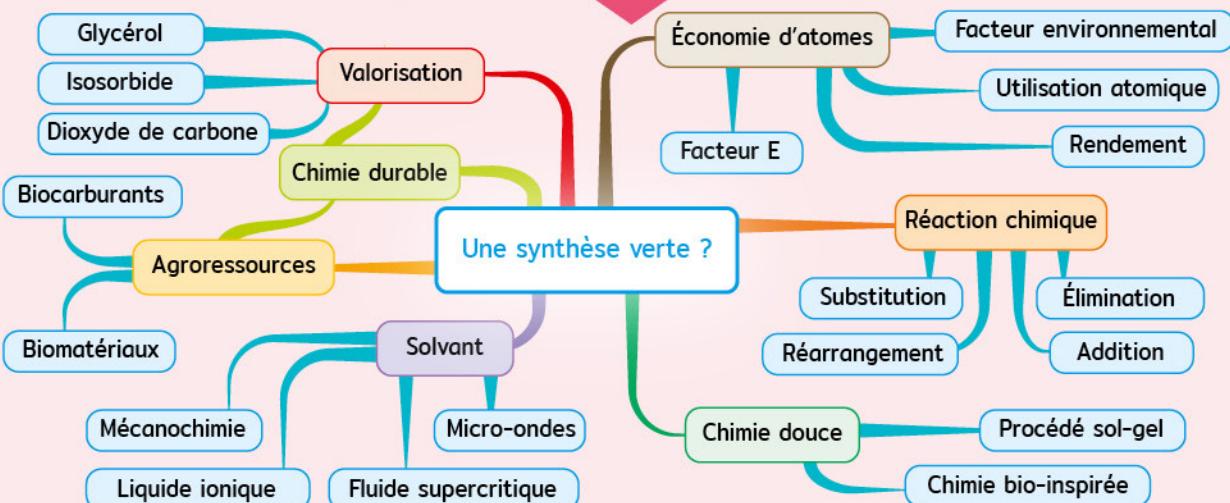


- 1 prévention
- 2 économie d'atomes
- 3 synthèses chimiques moins nocives
- 4 conception de produits chimiques plus sécuritaires
- 5 solvants et auxiliaires plus sécuritaires
- 6 amélioration du rendement énergétique
- 7 utilisation de matières premières renouvelables
- 8 réduction de la quantité de produits dérivés
- 9 catalyse
- 10 conception de substances non-persistantes
- 11 analyse en temps réel de la lutte contre la pollution
- 12 prévention des accidents

L'utilisation des microalgues



DES PISTES DE RECHERCHE À EXPLORER



Le vocabulaire scientifique à utiliser

- ressources
- durable

- rendement
- solvant

- catalyse