

Synthèse organique

LE PROGRAMME

Constitution et transformations de la matière
Propriétés physico-chimiques, synthèses et combustions d'espèces chimiques organiques
Synthèses d'espèces chimiques organiques

Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
Étapes d'un protocole.	Identifier, dans un protocole, les étapes de transformation des réactifs, d'isolement, de purification et d'analyse (identification, pureté) du produit synthétisé. Justifier, à partir des propriétés physico-chimiques des réactifs et produits, le choix de méthodes d'isolement, de purification ou d'analyse.
Rendement d'une synthèse.	Déterminer, à partir d'un protocole et de données expérimentales, le rendement d'une synthèse. Schématiser des dispositifs expérimentaux des étapes d'une synthèse et les légènder. Mettre en œuvre un montage à reflux pour synthétiser une espèce chimique organique. Isoler, purifier et analyser un produit formé.

POUR VÉRIFIER LES ACQUIS

■ p. 128

SITUATION 1

Il s'agit ici de vérifier que les élèves ont bien acquis le fait « qu'ajuster l'équation associée à la réaction modélisant une transformation » permet également d'apprécier les proportions relatives en lesquelles réagissent et disparaissent les réactifs et se forment les produits.

› Exemple de réponse attendue

La stœchiométrie de la réaction implique que « n » moles de linalol introduites vont réagir avec « n » moles d'anhydride éthanóique pour former « n » moles d'éthanoate de linalyle... en supposant la réaction totale.

Le milieu à l'état initial contient $1,0 \times 10^{-2}$ mol de linalol et $2,0 \times 10^{-2}$ mol d'anhydride éthanóique.

Le réactif limitant est donc le linalol dont la quantité introduite détermine l'avancement maximal, soit :
 $x_m = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.

La quantité d'éthanoate de linalyle formée est égale à $x_m = 1,0 \times 10^{-2}$ mol, soit une masse de 1,96 g.

› En classe de 1^{re} spécialité

Cette notion de stœchiométrie d'une réaction sera réinvestie au cours des **activités 2 et 4**, et de façon générale, dès lors que le rendement d'une synthèse chimique sera un questionnement proposé.

SITUATION 2

Il s'agit ici de vérifier que les élèves ont bien acquis le principe de la chromatographie sur couche mince : une technique qui permet de séparer les constituants d'un mélange homogène mais également de les identifier par comparaison avec des espèces chimiques de référence déposées sur la plaque.

› Exemple de réponse attendue

À chaque tache sur un chromatogramme correspond une espèce chimique, caractérisée pour un éluant et une phase fixe donnée, par sa hauteur de migration (ou son rapport frontal).

Par comparaison des hauteurs de migration, on peut voir que le produit synthétisé est de la menthone, l'objet de la synthèse.

›En classe de 1^{re} spécialité

La technique de chromatographie sur couche mince sera réinvestie dans l'**activité 3** et dans nombre d'exercices où la nécessité d'identifier le produit de synthèse obtenu sera un questionnement proposé. La chromatographie sur colonne, une méthode de séparation et d'identification, sera également présentée.

SITUATION 3

Il s'agit ici de vérifier que les élèves ont bien acquis la notion de concentration en masse et donc celle de solubilité qui lui est corrélée mais également qu'ils sont capables d'utiliser un graphique traduisant l'évolution d'une grandeur en fonction d'une autre : ici, la solubilité d'une espèce chimique en fonction de la température de la solution de celle-ci.

›Exemple de réponse attendue

À 69 °C, une concentration en acide benzoïque de $10,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à sa solubilité, c'est-à-dire sa concentration molaire maximale.

À 37 °C, cette dernière n'est que de $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: plus de la moitié du solide initialement dissout va donc précipiter !

›En classe de 1^{re} spécialité

La solubilité, ou encore la concentration en masse maximale d'une espèce dans un solvant sera utilisée en première spécialité dès lors qu'il s'agira de choisir un solvant de synthèse, d'extraction ou encore de recristallisation. L'évolution de cette grandeur relativement à la température du milieu sera également étudiée.

ACTIVITÉS

p. 130 ■ ACTIVITÉ 1

Étapes d'une synthèse organique

Commentaires pédagogiques

Cette activité de découverte permet aux élèves de se familiariser avec la notion de synthèse chimique et de réaliser que cette dernière est fondée sur 3 grandes étapes que l'on pourra systématiquement retrouver.

›Exploitation et analyse

1. Les réactifs de cette synthèse organique sont l'alcool benzylique et la solution aqueuse de permanganate de potassium. Le produit obtenu à l'issue de cette transformation est le benzoate de sodium.

2. Le dispositif expérimental utilisé permet de diminuer la durée de la transformation chimique. En effet, chauffer le milieu, se traduit à l'échelle des

particules, par une augmentation de leur vitesse et donc de leur probabilité de rencontre au sein du milieu et donc de leur réaction... Le reflux quant à lui, évite toute perte de matière par vaporisation.

3. Le solide blanc qui précipite dans le bécher est de l'acide benzoïque comme l'indique le doc.1.

On refroidit le contenu du bécher à l'eau glacée car la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau diminue avec la température de cette dernière : l'abaissement de la température va donc favoriser sa cristallisation.

4. Relativement aux modalités de la transformation réalisée, on peut penser que l'alcool benzylique est soluble dans les solutions aqueuses. Dissoudre le solide obtenu dans de l'eau bouillante puis laisser refroidir va permettre de purifier le solide obtenu : lors du refroidissement progressif de la solution, l'acide benzoïque très peu soluble dans l'eau, va cristalliser, et les impuretés qu'il pouvait contenir, vont rester en solution, non piégée au sein du cristal par une formation trop rapide de ce dernier.

›Synthèse

5. "Réaliser le dispositif ... chauffage." : mise en œuvre de la transformation.

"En maintenant la circulation ... le solide obtenu." : isolement du produit recherché.

"Dans un erlenmeyer ... et mesurer en la masse." : purification du produit recherché.

p. 131 ■ ACTIVITÉ 2

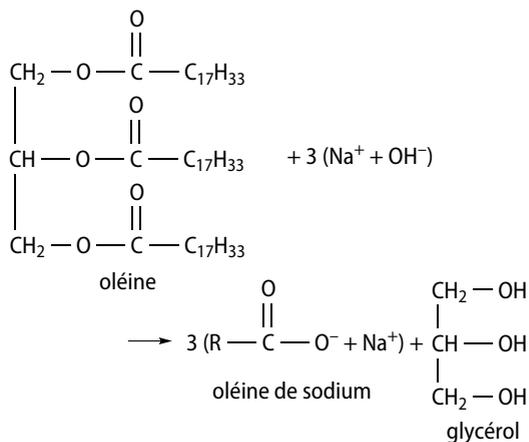
Synthèse d'un savon et solubilité

Commentaires pédagogiques

Cette activité d'investigation permet à l'élève *via* un corpus documentaire de mettre en œuvre une synthèse raisonnée. Le travail sur la stœchiométrie de la réaction proposée est ici essentiel.

›Pistes de résolution

1. Équation de la synthèse ajustée :



2. L'oléine est insoluble dans l'eau et donc dans les solutions aqueuses. Sa réaction avec les ions hydroxyde contenus dans la soude sera améliorée en ajoutant au milieu réactionnel un solvant dans lequel les deux réactifs sont solubles... l'éthanol.

➤ Conclusion

3. S'intéresse dans un premier temps aux quantités de matière de réactifs nécessaires à l'obtention de 10 g d'oléate de sodium.

On calcule la quantité de matière de savon correspondante.

$$n_{(\text{savon})} = \frac{m}{M} = \frac{10}{304} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

La stœchiométrie de la réaction indique que pour former « n » moles de savon, il convient que « n » moles d'ions hydroxyde réagissent avec « $n/3$ » moles d'oléine.

Le milieu réactionnel doit donc être constitué de :

$$- 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol d'ions hydroxyde soit } V = \frac{n}{C} = 16 \times$$

$$10^{-3} \text{ L} = \mathbf{16 \text{ mL}} \text{ de soude à disposition ;}$$

$$- \frac{3,3 \times 10^{-2}}{C} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol d'oléine soit } m = n \times M =$$

$$1,1 \times 10^{-2} \times 889 = 9,7 \text{ g d'oléine.}$$

➤ Protocole expérimental

- == Dans un ballon de 250 mL, on introduit avec précaution 20 mL de soude (de concentration en quantité de matière $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), mesurée à l'éprouvette graduée.
- == On ajoute 9,7 g d'huile d'olive supposée ici exclusivement constituée d'oléine et 10 mL d'éthanol mesuré à l'éprouvette graduée.
- == On introduit quelques grains de pierre.
- == On chauffe à reflux le milieu réactionnel pendant une trentaine de minutes.
- == À l'issue de la transformation, on laisse refroidir le ballon à l'air puis on le place sous un filet d'eau.
- == On verse ensuite le milieu obtenu dans une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium : le savon précipite.
- == On filtre sur Büchner.
- == Le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau froide, sur Büchner également.
- == Laisser sécher le savon obtenu.

p. 132 ■ **ACTIVITÉ 3**

Purification d'un produit de synthèse

Commentaires pédagogiques

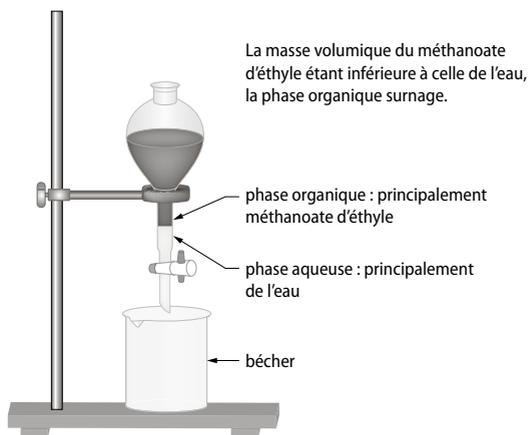
Cette activité expérimentale permet aux élèves de mettre en œuvre nombre de techniques opératoires

propres à la synthèse chimique : le chauffage à reflux, l'extraction en ampoule à décanter, et la distillation.

➤ Expérience et exploitation

1. Mise en œuvre du protocole expérimental.
2. Pour diminuer la durée de la transformation, celle-ci est réalisée avec un montage à reflux et en présence d'un catalyseur.

3.a.



b. L'eau salée est introduite glacée car la solubilité du méthanoate d'éthyle dans l'eau diminue avec la température de celle-ci.

4. La phase organique peut contenir des traces de réactifs.

➤ Conclusion

5. Pour s'assurer de la pureté du produit obtenu, on peut réaliser une chromatographie sur couche mince en comparant le chromatogramme du produit obtenu avec ceux de méthanoate d'éthyle et d'acide méthanoïque commerciaux.

p. 133 ■ **ACTIVITÉ 4**

Rendements d'une synthèse

Commentaires pédagogiques

Cette activité permet à l'élève de saisir les enjeux de telle ou telle voies de synthèse et de dépasser l'unique considération relative au rendement. C'est un premier pas vers la chimie verte, où, énergie, durée, nature des réactifs, dangerosité doivent être considérées.

On calcule les quantités de matière en réactifs introduites afin d'en déduire l'avancement maximal de la transformation.

Pour le protocole utilisant le chauffage à reflux :

$$n(\text{alcool}) = \rho \times \frac{V}{M} = 0,14 \text{ mol}$$

$$n(\text{acide}) = 0,35 \text{ mol}$$

Relativement à la stœchiométrie de la réaction, le réactif limitant est le 3-méthylbutan-1-ol, et l'avancement maximal est égal à 0,14 mol.

Pour le protocole utilisant le chauffage micro-ondes :

$$n(\text{alcool}) = \rho \times \frac{V}{M} = 0,14 \text{ mol}$$

$$n(\text{acide}) = 0,14 \text{ mol}$$

Les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques, ils sont simultanément limitant et l'avancement maximal est égal à 0,14 mol.

Dans la première méthode de synthèse, le milieu réactionnel est porté à 120 °C, alors qu'il l'est à 180 °C dans la seconde. Il y a une différence de 60 °C. Si une augmentation de 10 °C permet de diviser par deux le temps de réaction alors une augmentation de 60 °C permet de réduire le temps de réaction d'un facteur 2⁶.

Le temps de réaction pour la seconde voie de synthèse est donc : $\Delta t = \frac{45}{2^6} = 0,70 \text{ min} = 42 \text{ s}$.

► Le problème à résoudre

	Rendement $= \frac{m(\text{ester obtenue})}{m(\text{ester maximale})}$	Énergie $E(J) = P(W) \times \Delta t(s)$
Synthèse avec reflux	$\eta = (\rho(\text{ester}) \times V(\text{ester})) / (n(\text{ester}) \times M(\text{ester})) = (0,87 \times 15,5) / (0,14 \times 130) = 0,74 = 74 \%$	$E(J) = 250 \times (45 \times 60) = 6,8 \times 10^5 \text{ J}$
Synthèse avec micro-ondes	$\eta = (0,87 \times 19,5) / (0,14 \times 130) = 0,93 = 93 \%$	$E(J) = 1\,000 \times 42 = 4,2 \times 10^4 \text{ J}$

La voie de synthèse utilisant le chauffage du milieu réactionnel grâce au four micro-ondes est donc celle qu'il convient de privilégier. Le rendement de la transformation est amélioré et la dépense énergétique divisée par un facteur 10.

En outre, le fait de travailler avec un mélange stœchiométrique évite la perte du réactif en excès ou plutôt les opérations nécessaires à son extraction pour une réutilisation.

EXERCICES

■ Vérifier l'essentiel

■ p. 138

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1 A et C. | 4 B. | 7 A et C. |
| 2 B. | 5 B et C. | 8 A et C. |
| 3 A. | 6 A et B. | |

■ Acquérir les notions

■ p. 139

► Mise en œuvre de la transformation

9 1. Les réactifs successivement utilisés lors des étapes de cette synthèse sont : le benzène, le propène et le dioxygène.

2. Le catalyseur utilisé lors de la première étape de cette synthèse est l'ion hydrogène H⁺, apporté par un acide.

3. Par milieu « acide » ou « basique » on désigne la nature du solvant, lieu de la réaction.

4. Le coproduit du phénol est la propanone, encore appelée acétone. Cette dernière est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire car présentant l'avantage d'être miscible avec les solutions aqueuses et les composés organiques et avoir une température d'ébullition basse (56 °C).

10 1. Une transformation chimique est qualifiée d'athermique si aucun échange d'énergie sous forme de chaleur se fait avec l'extérieur. Une transformation chimique est en revanche qualifiée d'exothermique si le système chimique cède de l'énergie sous forme de chaleur à l'extérieur.

2. Lors d'une synthèse chimique, le chauffage permet d'accélérer la réaction.

3. Le montage **A** sera utilisé dans l'hypothèse d'une réaction légèrement exothermique, le chauffage sera de fait modéré et une réfrigération par air sera suffisante. Dans le cas d'une réaction athermique, un chauffage plus vif sera nécessaire et donc un réfrigérant à eau plus efficace que le précédent **C**. Dans le cas d'une réaction très fortement exothermique, l'ajout de réactif se fera lentement par une ampoule de coulée, la réfrigération devra également être efficace, un montage à reflux à eau est donc nécessaire **B**.

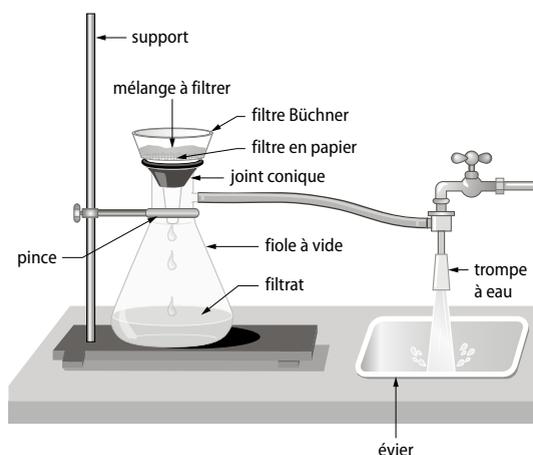
11 1. L'aniline est toxique, il convient donc de la manipuler avec blouse, gants et masques sous la hotte. L'acide et l'anhydride éthanóique étant corrosifs, il convient de les manipuler avec les mêmes précautions.

2. L'aniline est soluble dans l'eau, en ajouter améliorerait donc sa dissolution mais l'anhydride éthanóique, réactif de cette synthèse est décomposé par l'eau. On préférera donc dissoudre l'aniline dans de l'acide éthanóique.

>Vers l'obtention d'un produit pur

12 1. D → B → A → E → C

2. Schéma d'une filtration sur Büchner :



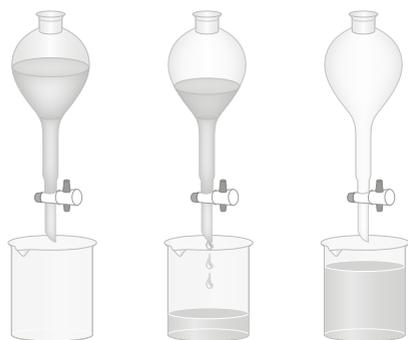
La filtration sur Büchner est une méthode de filtration sous vide partiel. Le différentiel de pression entre l'air contenu dans la fiole et l'air extérieur permet une filtration plus rapide.

La précaution à prendre a lieu lorsque l'on ferme le robinet d'eau : un retour d'eau peut avoir lieu. C'est pourquoi on conseille de placer un flacon de garde. L'autre solution consiste à détacher le tube qui lie la trompe à la fiole à vide avant de fermer le robinet.

13 a. Filtration : utilisation d'un montage filtration classique ou filtration sous vide.

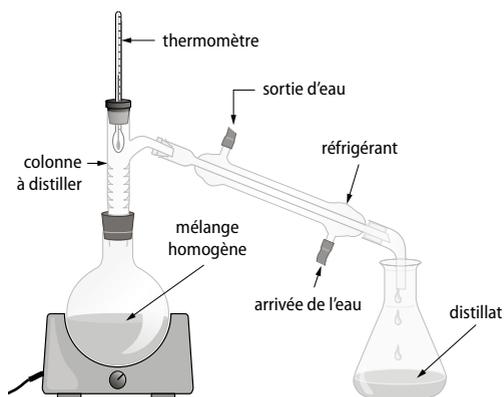
b. Décantation : on placera le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter et on recueille le produit recherché.

Illustration :



c. Distillation : permet de séparer les liquides en utilisant le fait que leurs températures d'ébullition sont différentes.

Illustration :



14 1. Les différentes étapes et leur description sont : La transformation. « Dans un ballon de 100 mL, on introduit 2,50 mL de linalol et 5,0 mL d'anhydride éthanoïque. On ajoute quelques grains de pierre ponce. On adapte un réfrigérant à eau et on réalise un chauffage à reflux à ébullition douce pendant trente minutes. »

L'isolement. « Après refroidissement, on introduit 25 mL d'eau salée froide dans le milieu réactionnel *via* le réfrigérant. On verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. On récupère la phase contenant l'ester ... »

La purification. « ...et on la soumet à une distillation fractionnée. On recueille la fraction constituée de l'acétate de linalyle »

2. Le produit recherché, l'acétate de linalyle est très peu soluble tout comme le linalol dans l'eau salée. En revanche, l'acide éthanoïque l'est, tout comme l'anhydride éthanoïque... se formeront alors deux phases distinctes dans le milieu réactionnel : c'est le relargage.

3. La densité de l'ester formé et du linalol étant inférieure à celle de l'eau, solvant de la phase aqueuse, ces deux espèces vont surnager et donc constituer la phase supérieure de l'ampoule à décanter.

4. La température en tête de colonne lorsque l'ester va commencer à distiller sera de 220 °C. Il conviendra alors d'arrêter le chauffage ... l'ester constituant le contenu du ballon.

15 1. Le toluène est le solvant de la réaction.

2. On utilise un mélange eau-éthanol comme solvant de recristallisation car, à chaud la N-phénylbenzamide, et les impuretés qu'elle est susceptible de contenir, le chlorure de N-phénylammonium et l'acide benzoïque y sont solubles. En revanche à froid, la N-phénylbenzamide y est insoluble. L'amide va donc précipiter au cours du refroidissement de

la solution contrairement aux impuretés qui vont rester dissoutes.

► Analyse de la voie de synthèse

16 1. La chromatographie sur couche mince consiste en la séparation des espèces d'un mélange homogène par migration différenciée de celles-ci le long d'une phase fixe, du fait de leur plus ou moins grande solubilité avec le solvant utilisé et du fait qu'elles soient plus ou moins retenues à la surface de la couche mince.

2. Comme l'atteste le chromatogramme, le produit de synthèse est constitué de deux espèces chimiques correspondant à chacune des tâches qui apparaissent sur celui-ci : de l'éthanoate de benzyle et de l'alcool benzylique, identification réalisée par comparaison des hauteurs de migration.

3. On peut purifier la phase organique obtenue par distillation.

17 1. La fraction du produit recherché distille à 223 °C.

2. Pour identifier le produit obtenu on peut réaliser une chromatographie sur couche mince avec un échantillon de salicylate de méthyle commercial de référence.

3. Identification des minima de transmittance des liaisons caractéristiques :

- $\alpha(\text{C}=\text{O}) = 1\,750\text{ cm}^{-1}$;
- $\alpha(\text{O}-\text{H}) = 3\,100 - 3\,500\text{ cm}^{-1}$;
- $\alpha(\text{C}=\text{C}\text{ aromatique}) = 1\,600\text{ cm}^{-1}$ (2 bandes).

$$\mathbf{18} \quad 1. \quad n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3) = \frac{m(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3)}{M(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3)}$$

$$= \frac{0,50}{151} = 3,3 \times 10^{-3}\text{ mol.}$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = \frac{\rho(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})}{M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})}$$

$$= \frac{(0,785 \times 10)}{58} = 0,14\text{ mol.}$$

$$n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \cdot V(\text{OH}^-) = 2,0 \times 5,0 \times 10^{-3} = 10 \times 10^{-3}\text{ mol.}$$

2. Relativement à la stœchiométrie de la réaction, le réactif limitant est le 2-nitrobenzaldéhyde et $x_m =$

$$\frac{m(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3)}{2} = 1,7 \times 10^{-3}\text{ mol.}$$

$$n(\text{indigo}) = x_m = 1,7 \times 10^{-3}\text{ mol.}$$

3. $m(\text{indigo}) = n(\text{indigo}) \times M(\text{indigo}) = 1,7 \times 10^{-3} \times 262 = 0,45\text{ g.}$

$$R = \frac{\text{masse indigo obtenue}}{\text{masse indigo attendue}} = 45\%.$$

Exercices similaires aux exercices résolus

■ p. 142 et 143

20 1. La benzoïne est isolée du milieu réactionnel lors des étapes ③ à ⑥. Synthèse du produit brut : étapes ① et ② *Séparation* (ou isolement ou extraction) : étapes ③ et ④ *Purification* : étapes ⑤ à ⑧ *Identification* (caractérisation) : étape ⑩.

2. La benzoïne est peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est encore moindre dans l'eau salée. D'autre part, la solubilité décroît avec la température.

3. Refroidir le mélange réactionnel dans le mélange d'eau salée glacée va donc conduire à la précipitation de la benzoïne.

$$\mathbf{22} \quad 1. \quad n(\text{aniline}) = \frac{\rho(\text{aniline}) \cdot V(\text{aniline})}{M(\text{aniline})}$$

$$= \frac{(1,02 \times 10,0)}{93,0} = 0,110\text{ mol.}$$

Au vu de la stœchiométrie de la réaction et dans la mesure où l'aniline est le réactif limitant, $x_m = 0,110\text{ mol.}$

$$2. \quad n(\text{acétanilide}) = \frac{m(\text{acétanilide})}{M(\text{acétanilide})}$$

$$= \frac{11,2}{135,0} = 8,30 \times 10^{-2}\text{ mol.}$$

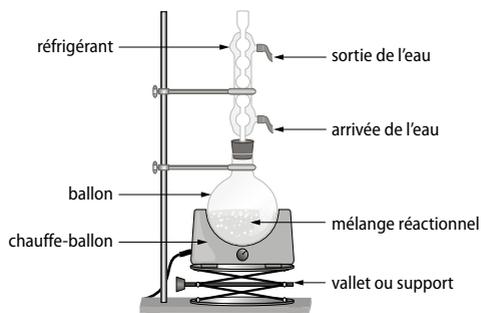
$$3. \quad R = \frac{n(\text{acétanilide obtenue})}{n(\text{acétanilide attendue})}$$

$$= \frac{8,30 \times 10^{-2}}{0,110 \times 100} = 75,4\%.$$

Croiser les notions

■ p. 144

23 a. Montage du reflux légendé :



b. Le chauffe ballon permet en élevant la température du milieu réactionnel d'accélérer la réaction. Le réfrigérant à eau permet de condenser les vapeurs formées afin que les réactifs et produits refluent dans le ballon.

2. La soude et l'oléine n'étant pas miscible, la réaction ne peut avoir lieu qu'à leur interface. Rajouter de l'éthanol, miscible aux deux réactifs, permet de

multiplier les lieux de réaction et donc d'accélérer la réaction.

3. Le savon n'est que peu soluble dans l'eau et sa solubilité diminue avec la température et il ne l'est que très peu dans l'eau salée.

4. La filtration Büchner est une filtration sous vide partiel : elle permet d'accélérer le processus.

5. Pour achever cette synthèse, il conviendrait de purifier le savon obtenu.

24 1. L'acide sulfurique n'est pas un réactif de la synthèse, c'est un catalyseur de réaction.

$$2. n(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{22,0}{88} = 0,25 \text{ mol.}$$

$$n(\text{acide éth.}) = \frac{\rho(\text{acide éth.}) \cdot V(\text{acide éth.})}{M(\text{acide éth.})}$$

$$= \frac{(1,05 \times 30)}{60} = 0,53 \text{ mol.}$$

Relativement à la stœchiométrie de la réaction, l'acide éthanóique est introduit en excès. L'alcool est bien le réactif limitant. L'acide éthanóique est soluble dans l'eau salée utilisée pour l'extraction.

25 1. a. $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

et $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$

b. $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} + 2 \text{H}^+$
soit, $\text{HClO} + \text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}^+$

2. a. b.

	HClO	+	C ₇ H ₁₆ O	→	Cl ⁻	+	H ₂ O	+	C ₇ H ₁₄ O	+	H ⁺
état initial	5,4 × 10 ⁻²		3,4 × 10 ⁻²		0		solvant		0		0
état inter.	5,4 × 10 ⁻² - x		3,4 × 10 ⁻² - x		x		solvant		x		x
état final	5,4 × 10 ⁻² - x _m		3,4 × 10 ⁻² - x _m		x _m		solvant		x _m		x _m

$$n(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}) = \frac{m(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O})}{M(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O})} = \frac{4,0}{116} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n(\text{HClO}) = [\text{HClO}] \times V(\text{eau de Javel}) = 1,8 \times 30 \times 10^{-3} = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Relativement à la stœchiométrie de la réaction, l'alcool est le réactif limitant et x_m = 3,4 × 10⁻² mol.

$$c. m(\text{heptanone}) = n(\text{heptanone}) \cdot M(\text{heptanone}) = x_m \cdot M(\text{heptanone}) = 3,4 \times 10^{-2} \times 114 = 3,9 \text{ g.}$$

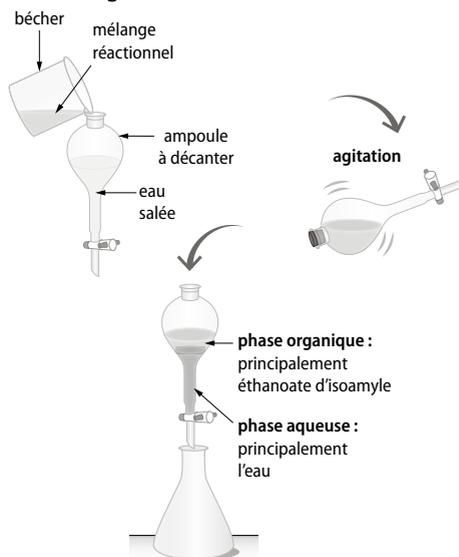
$$d. R = \frac{m(\text{heptanone obtenue})}{m(\text{heptanone attendue})} = \frac{2,4}{3,9} = 62 \text{ \%}.$$

26 Synthèse du paracétamol

1. Phases 1 et 2 : transformation.

Phase 1 : il s'agit plus exactement d'une étape de dissolution. Le para-aminophénol est dissous dans une solution aqueuse acide, certainement pour pouvoir favoriser la rencontre des réactifs par la suite.

3. Schéma légendé de l'extraction réalisée :



4. La phase organique peut être purifiée par distillation.

5. Identification des minima de transmittance des liaisons caractéristiques $\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1750 \text{ cm}^{-1}$ et de la bande de liaison $\text{C}-\text{O}$ à 1250 cm^{-1} .

Phase 2 : à cette étape se déroule la réaction de synthèse à proprement parler. Les deux réactifs sont mis en contact dans un dispositif de chauffage à reflux.

Phase 3 : isolement.

Phase 4 : purification.

2. La phase 3 se justifie car le paracétamol est moins soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. En diminuant la température du solvant, on minimise la solubilité du paracétamol qui précipite.

La filtration sous Büchner permet d'isoler le solide, que l'on veut garder, du mélange réactionnel. Le rinçage du précipité avec « un minimum d'eau glacée », permet d'entraîner des espèces qui piégées dans le solide sont solubles dans l'eau sans entraîner pour autant la dissolution du paracétamol. La phase 4 consiste à purifier le précipité obtenu précédemment. Celui-ci est dissous dans de l'eau bouillante. La température de la solution diminuant progressivement, la cristallisation s'effectue très lentement et ainsi, on minimise le risque de piéger des impuretés dans le réseau cristallin qui se forme.

Remarque : le para-aminophénol est également peu soluble dans l'eau à froid ... il risque donc de cristalliser tout comme le paracétamol. L'introduire en défaut peut être un moyen de minimiser sa présence à l'état final de la transformation.

3. Phase d'identification :

« Sécher les cristaux dans une étuve à 80 °C puis peser le solide obtenu. Déposer un échantillon de ce cristal sur un banc Kofler et déterminer sa température de fusion. »

$$4. n(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{2,7}{109} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n(\text{anhydride}) = \frac{\rho(\text{anhydride éth.}) \cdot V(\text{anhydride éth.})}{M(\text{anhydride éth.})}$$

$$= \frac{(1,08 \times 3,5)}{102} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Relativement à la stœchiométrie de la réaction, le para-aminophénol est introduit en défaut et $x_m = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$

La masse de paracétamol que nous sommes susceptibles d'obtenir à l'état final du système chimique est donc : $m(\text{paracétamol}) = n(\text{paracétamol}) \times M(\text{paracétamol}) = 2,5 \times 10^{-2} \times 151 = 3,8 \text{ g.}$

27 1. a. $n_0 = c_0 \cdot V_0$

$$n_0 = 6,0 \times 2,0 \times 10^3$$

$$n_0 = 1,2 \times 10^4 \text{ mol.}$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

$$n_1 = \frac{1,3 \times 10^6}{638}$$

$$n_1 = 2,0 \times 10^3 \text{ mol.}$$

Tableau d'avancement de la transformation :

		$\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6 + 3 \text{Na}^+ + 3\text{HO}^- = 3(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2^- + \text{Na}^+) + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$				
		Quantités de matière (mol)				
État initial	Avancement (mol)	n_1	n_0	n_0	$n_2 = 0$	0
État intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_0 - 3x$	$n_0 - 3x$	$n_2 = 3x$	x
État final	x_m	$n_1 - x_m$	$n_0 - 3x_m$	$n_0 - 3x_m$	$n_2 = 3x_m$	x_m

b. Si la soude est le réactif limitant : $n_0 - 3x_m = 0$

alors $x_{\text{max}} = \frac{n_0}{3}$ soit, $x_m = 4,0 \times 10^3 \text{ mol.}$

Si l'huile est le réactif limitant : $n_1 - x_m = 0$ alors $x_{\text{max}} = n_1$ soit, $x_m = 2,0 \times 10^3 \text{ mol.}$

L'huile est donc le réactif limitant et $x_m = 2,0 \times 10^3 \text{ mol.}$

3. À l'état final : $n_2 = 3x_m = 6,0 \times 10^3 \text{ mol.}$

$$m_2 = n_2 \cdot M_2 = 3 \times M_2.$$

$$m_2 = 3 \times 2,0 \times 10^3 \times 222 = 1,3 \times 10^6 \text{ g} = 1,3 \text{ t de laurate de sodium attendue.}$$

On en déduit le rendement :

$$R = \frac{m(\text{savon réellement obtenu})}{m(\text{savon attendu})} = \frac{1,0}{1,3} = 77 \text{ \%.}$$

28 1. a. Le montage expérimental est un montage à reflux donc le montage C.

b. Le montage à reflux permet en chauffant le milieu réactionnel de réduire la durée de la transformation. Toutefois cette opération peut s'accompagner de l'ébullition de certaines espèces chimiques du système ; le tube réfrigérant vertical permet par condensation des vapeurs éventuellement formées de ne perdre aucune matière.

2. Le toluène est le solvant de la réaction.

3. Le solvant d'extraction utilisé est le pentane, on peut donc supposer que la lidocaïne est plus soluble dans le pentane que dans l'eau (qui provient de l'ajout d'acide chlorhydrique et de la solution d'hydroxyde de potassium).

4. Le sulfate de magnésium anhydre permet de sécher la phase organique. En effet, il est possible

que lors de la séparation des deux phases dans l'ampoule à décanter, un peu d'eau ait été extraite.

5. Pour évaporer la totalité du pentane la température doit être supérieure à sa température d'ébullition soit supérieure à 36 °C. Pour cristalliser simultanément la lidocaïne la température doit être inférieure à la température de fusion de celle-ci soit inférieure à 68 °C.

On choisira donc une température $36\text{ °C} < \theta < 68\text{ °C}$.

6. a. La température de fusion du produit obtenu est comprise entre 64 °C et 66 °C, ce qui ne correspond pas à la température de fusion de la lidocaïne... le produit obtenu n'est donc pas de la lidocaïne pure.

b. Pour purifier le solide obtenu il convient de procéder à une recristallisation de ce dernier en utilisant un solvant dans lequel la lidocaïne et ses impuretés sont solubles à chaud, mais dans la lidocaïne est insoluble à froid, contrairement à ses impuretés.

$$7. \text{ a. } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{4,0}{197} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol.}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho_2 \cdot V_2}{M_2} = \frac{(0,707 \times 10,0)}{73,0} = 9,68 \times 10^{-2} \text{ mol} = 96,8 \text{ mmol.}$$

b. Le tableau d'avancement est le suivant :

		A + diéthylamine = lidocaïne + HCl			
		Quantités de matière (mol)			
État initial	Avancement (mol)	n_1	n_2	0	0
En cours de transformation	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État final	x_m	$n_1 - x_m$	$n_2 - x_m$	x_m	x_m

Si A est limitant $n_1 - x_m = 0$, soit $n_1 = x_m = 20$ mmol.

Si la diéthylamine est limitant $n_2 - x_m = 0$, soit $n_2 = x_m = 96,8$ mmol.

A est donc le réactif limitant et $x_m = 20$ mmol.

c. À l'état final : $n_{\text{lidocaïne}} = x_m = 20$ mmol.

d. Expérimentalement on obtient $m = 3,8$ g de lidocaïne, soit $n = \frac{m(\text{lidocaïne})}{M(\text{lidocaïne attendue})} = \frac{3,8}{234,3} = 16$ mmol.

Le rendement de la synthèse est :

$$R = \frac{n(\text{lidocaïne obtenue})}{n(\text{lidocaïne attendue})} = \frac{16}{20} = 80 \%$$

29 Exemple d'exposé oral

Comme le paracétamol est soluble à chaud dans l'eau mais peu à froid, on pourrait penser que celle-ci constitue un bon solvant de recristallisation... mais, une des impuretés susceptibles d'être contenu dans le solide cristallisé, en l'occurrence le para-aminophénol, présente les mêmes caractéristiques.

Ces deux espèces sont également solubles dans l'éthanol à chaud comme à froid, mais on peut noter que le para-aminophénol est plus soluble que le paracétamol dans l'éthanol car il forme davantage de liaisons intermoléculaires de type Van der Waals et liaisons hydrogène.

Une recristallisation dans l'éthanol est par conséquent plus efficace que dans l'eau. Idéalement,

un mélange eau/éthanol sera un bon solvant de recristallisation.

Le protocole de recristallisation peut s'énoncer ainsi :

- Faire chauffer un mélange eau/éthanol (50/50).
- Déposer le solide à recristalliser dans un bécher.
- Verser sur ce dernier un minimum de solvant de recristallisation chaud et agiter jusqu'à dissolution totale du solide.
- Laisser refroidir lentement : seul le paracétamol va cristalliser.
- Filtrer sur Büchner pour éliminer les impuretés dissoutes dans le solvant.
- Sécher à l'étude le solide recristallisé et mesurer sa température de fusion au banc Kofler.
- Procéder de la même façon jusqu'à obtenir du paracétamol pur.

30 Exemple d'exposé oral

Afin de purifier le produit d'une synthèse, plusieurs techniques s'offrent à l'expérimentateur relativement à l'état physique du milieu à purifier.

Si ce dernier est en phase liquide, une distillation fractionnée va conduire à la séparation des espèces constitutives du milieu obtenue par ordre de température d'ébullition (s'il ne se forme pas de mélange azéotropique).

Si le composé à purifier est à l'état solide dans le milieu à l'état final de la transformation, ou s'il est possible de le précipiter dans ce même milieu à

l'issue de la transformation, une recristallisation dans un solvant approprié sera la méthode choisie pour sa purification.

Une méthode alternative à celles-ci reste la chromatographie sur colonne : les espèces introduites en solution en haut de la colonne sont séparées par migration différentielle sur la phase fixe de silice et donc physiquement séparables en bas de colonne.

■ Acquérir des compétences ■ p. 147

31 1. a. Lors du chauffage, l'eau formée par la réaction et le cyclohexane passent en phase vapeur, puis sont conjointement refroidis dans le tube condenseur et refluent dans le tube décanteur de Dean Stark. Dans ce dernier, du fait de sa masse volumique inférieure à celle de l'eau, le cyclohexane surnage.

b. L'eau formée se retrouve donc « piégée » sous le cyclohexane et ne peut donc de fait refluer dans le milieu réactionnel.

2. Ce dispositif, permet donc de diminuer la durée de la transformation par le chauffage du milieu réactionnel mais également d'éliminer par déplacement l'eau formée au cours de la réaction ; ainsi l'hydrolyse de l'éthanoate d'amyle ne peut être réalisée au sein du milieu, la réaction entre l'acide éthanoïque et l'alcool amylique est rendue totale.

3. On arrête le chauffage lorsque l'on observe que le volume de la phase aqueuse dans le tube décanteur Dean Starck n'augmente plus : la transformation a atteint son état final.

32 On souhaite vérifier que 1 150 kg d'huile de colza permettent la synthèse de 1 200 L de Diester selon la réaction (simplificatrice du procédé) proposée.

D'après l'équation de la réaction, la consommation d'une mole de trioléate de glycéride conduit à la formation de 3 moles de Diester.

En supposant la réaction totale, le volume de Diester attendu peut donc être calculé à partir des relations suivantes :

$$n_{\text{trioléate}} = \frac{n_{\text{diester}}}{3}$$

$$\frac{m_{\text{trioléate}}}{M_{\text{trioléate}}} = \frac{\rho_{\text{diester}} \cdot V}{3 M_{\text{diester}}}$$

$$V = \frac{m_{\text{trioléate}} \cdot 3M_{\text{diester}}}{M_{\text{trioléate}} \cdot \rho_{\text{diester}}}$$

$$V = \frac{1\,150 \times 10^3 \times 3 \times 296}{884 \times 880 \times 10^3}$$

$$V = 1,31 \times 10^3 \text{ L.}$$

On constate que le volume théoriquement attendu est supérieur au volume effectivement obtenu ; on peut donc légitimement supposer que l'hypothèse selon laquelle l'huile de colza peut être assimilée à du trioléate de glycéride est erronée.

33 Une chromatographie sur couche mince du milieu réactionnel à la date $t = 20$ min peut nous permettre de nous assurer que la transformation chimique dont est le siège le système a atteint son état final.

Protocole expérimental

- == - Préparer la cuve à chromatographie en introduisant dans cette dernière quelques mL d'éluant. Fermer le couvercle de celle-ci.
- == - Tracer au crayon à papier une ligne de dépôt à 1 cm du bas de la plaque CCM.
- == - Déposer sur la plaque à l'aide d'un tube capillaire, un extrait du milieu réactionnel à la date $t = 20$ min.
- == - Déposer sur la plaque à l'aide de tubes capillaires, deux espèces témoins (ou de référence) : l'alcool benzylique, le réactif en défaut, et l'espèce attendue, l'éthanoate de benzyle.
- == - Introduire la plaque CCM dans la cuve en veillant à ce que le niveau de l'éluant soit au-dessous de la ligne des dépôts.
- == - Laisser l'élution se poursuivre jusqu'à ce que le front de l'éluant se situe à 2 cm de haut de la plaque.
- == - Sécher celle-ci avant de la placer sous une lampe UV.
- == - Observer le chromatogramme obtenu et en déduire si la transformation est arrivée à son terme.