
	Première Spécialité	Thème : Constitution et transformations de la matière	Cours	
	Chapitre 10 : <b>Synthèse des composés organiques</b>			

## I La synthèse en chimie organique

La synthèse d'une espèce chimique est la fabrication de cette espèce par transformation chimique des réactifs. La synthèse est dite organique si elle mène à une molécule organique.

Une molécule est organique si elle est constituée majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène (voir chapitre sur la structure des composés organiques).

La chimie de synthèse permet de reproduire des espèces identiques à celles que l'on peut trouver dans la nature mais présentes en trop faible quantité (*Exemple* : arôme de vanille artificiel).

Elle permet également de créer de toutes nouvelles molécules qui trouvent des applications dans la vie quotidienne (*Exemple* : le paracétamol).

Chaque synthèse comporte toujours quatre grandes étapes :

- La Transformation chimique proprement dite des réactifs en produits ;
- L'Isolement du produit souhaité du mélange final dans lequel il se trouve ;
- La Purification du produit obtenu ;
- L'Analyse (qualité) du produit.

4 étapes :  
T.I.P.A

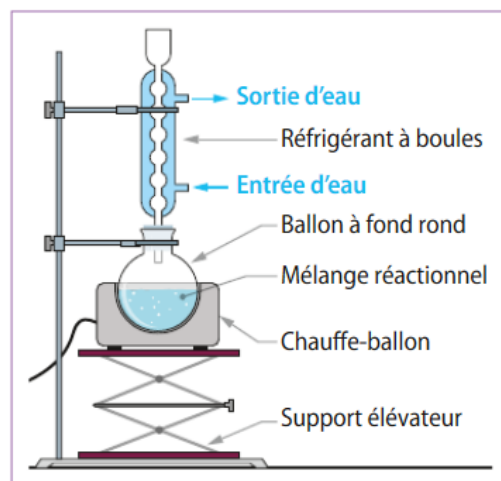


Avant de commencer une synthèse, il convient de lire les pictogrammes de danger associées aux espèces chimiques mises en jeu et d'en déduire les **consignes de sécurité à suivre** ainsi que les **consignes de récupération** des espèces utilisées (pour éviter toute pollution).

## II La transformation chimique

L'espèce que l'on souhaite synthétiser est un des produits formés à partir des réactifs au cours de l'étape de transformation chimique, en suivant l'équation de réaction.

La technique généralement utilisée pour réaliser la transformation chimique est le montage à reflux.



Questions parfois posées lors des sujets de bac :

- Pourquoi met-on le support élévateur en position haute ? Cela permet d'éloigner rapidement le ballon de la source de chaleur en cas d'emballement de la réaction.
- Pourquoi ajoute-t-on parfois de la pierre ponce dans le ballon ? Elle permet de réguler l'ébullition par la formation de petites bulles.



Le montage à reflux présente plusieurs avantages (à connaître) :

- Le chauffe-ballon permet d'augmenter la température du mélange réactionnel et ainsi **accélère la réaction chimique**. En effet, le chauffage apporte l'énergie thermique qui rend plus nombreuses et plus efficaces les rencontres entre réactifs (et leur transformation en produits).
- Le réfrigérant condense les vapeurs qui retombent sous forme de gouttes dans le mélange. Cela **évite les pertes de matière** ainsi que des émanations de gaz potentiellement toxiques dans la salle.

Plusieurs autres paramètres peuvent améliorer la transformation chimique. On peut par exemple :

- **Agiter** le mélange réactionnel. Cela aide à solubiliser les réactifs et régule l'ébullition.
- **Augmenter la concentration** des réactifs.
- **Ajouter un solvant**. Pour que les réactifs se rencontrent plus facilement, on peut les dissoudre dans un solvant dans lequel ils sont tous solubles.  
*Exemple* : dans la synthèse du savon, l'huile et la soude ne sont pas miscibles mais sont tous les deux solubles dans l'éthanol.
- Ajouter un **catalyseur** : espèce chimique qui accélère une réaction mais qui n'est pas un réactif. On le retrouve à la fin de la réaction.

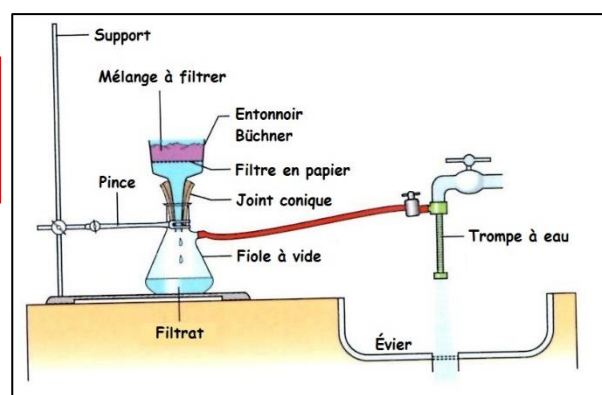
### III Isolement du produit synthétisé

A la fin de la synthèse, le produit synthétisé se retrouve mélangé avec d'autres espèces chimiques (réactif en excès, autres produits de la synthèse, solvant, impuretés). Plusieurs techniques permettent de **l'isoler**. Le choix de la technique dépend de l'état physique du produit synthétisé.

#### 1) Si le produit est un solide

Si le produit à isoler est un solide, on le sépare du mélange réactionnel par une **filtration simple** ou une **filtration sous vide** (méthode plus efficace et plus rapide).

Dans la filtration sous vide, quand l'eau s'écoule, une aspiration dans la fiole à vide est créée grâce à la trompe à eau. Le produit solide est récupéré dans l'entonnoir Büchner (à prononcer Buchneure). Les autres espèces, à l'état liquide, sont aspirées dans la fiole à vide et constituent le filtrat.

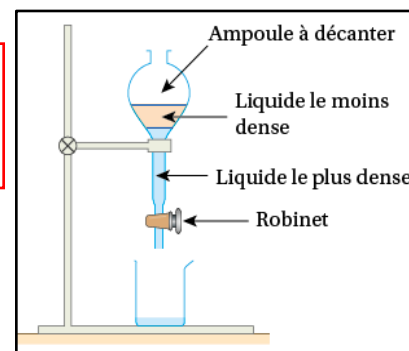


#### 2) Si le produit est un liquide

- Si le produit à isoler est un **liquide non miscible** avec le mélange réactionnel, on peut l'isoler par **décantation** dans une ampoule à décanter.

La phase supérieure est constituée du liquide le moins dense, la phase inférieure du liquide le plus dense.

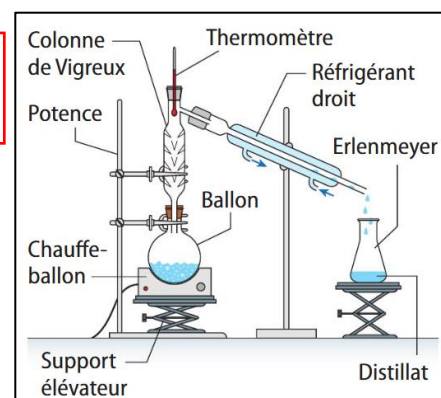
*Rappel* : la **phase aqueuse** est celle dont le solvant est l'eau. La **phase organique** est celle dont le solvant est un solvant organique non miscible avec l'eau. Attention : la phase aqueuse est souvent la phase inférieure mais pas toujours, cela dépend de la densité de la phase organique.



- Si le produit à isoler est un **liquide miscible** avec le mélange réactionnel, on peut l'isoler par **distillation fractionnée**.

Il faut un écart d'au moins 20°C entre la température d'ébullition de l'espèce à isoler et celle des autres espèces présentes.

*Exemple* : A l'issue de la synthèse industrielle de l'éthanol (alcool à brûler), on obtient un mélange d'eau et d'éthanol, miscibles entre eux. La température d'ébullition de l'éthanol est 78°C, celle de l'eau est 100°C : on peut donc les séparer par distillation fractionnée.



Quand le mélange est chauffé, l'éthanol s'évapore en premier. La température en haut de la colonne se stabilise à 78°C tant qu'il reste de l'éthanol dans le mélange.

Les vapeurs d'éthanol sont ensuite condensées dans le réfrigérant droit et forme le distillat. Les deux liquides sont ainsi séparés.

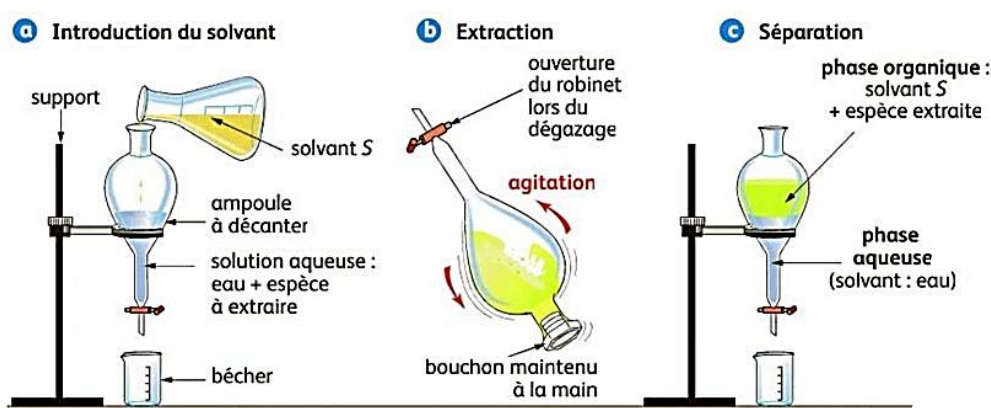
### 3) Si le produit est un soluté du mélange

Si le produit à isoler est dissous dans le mélange réactionnel, on peut procéder à une extraction liquide-liquide par un solvant extracteur.

Une extraction liquide-liquide consiste à faire passer une espèce chimique d'une phase de départ liquide vers un solvant extracteur, liquide également et non miscible avec la phase de départ. L'extraction est réalisée dans une ampoule à décanter.

Le choix du solvant extracteur doit répondre à deux critères :

- l'espèce à extraire doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans la phase de départ.
- le solvant extracteur et la phase de départ ne doivent pas être miscibles.



On peut également modifier les conditions expérimentales pour que la solubilité du produit à isoler diminue. On peut par exemple :

- refroidir le mélange. En général, plus le solvant est froid, moins il solubilise les solutés.
- introduire une autre espèce plus soluble dans le solvant et qui « prend la place » du produit à isoler (technique de relargage). Le produit à isoler cristallise ou précipite.

Exemple : dans la synthèse du savon, on ajoute de l'eau salée saturée qui diminue la solubilité du savon dans l'eau, ce qui le fait précipiter.

## IV Purification du produit synthétisé

L'étape de purification a pour but d'éliminer les impuretés présentes dans le produit synthétisé (appelé produit brut), à l'issue de la phase d'isolement.

Une partie de la purification peut déjà avoir eu lieu lors de l'étape d'isolement.

- Pour un produit liquide, la **distillation fractionnée** permet d'isoler un produit miscible au mélange. Cependant, le distillat obtenu, constitué majoritairement du produit recherché, n'est pas pur. On peut alors procéder à une deuxième distillation fractionnée qui va purifier le produit.

- Pour un produit solide, on procède à une **recristallisation**. On utilise la différence de solubilité dans un solvant des impuretés et du produit, en fonction de la température.

On choisit un solvant dans lequel :

- ✓ Les impuretés sont solubles à chaud et à froid.
- ✓ Le produit recherché est peu soluble à froid et relativement soluble à chaud.



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

Le solide impur est dissous dans un solvant à chaud, puis on refroidit lentement la solution dans un bain d'eau glacée, le solide recristallise tandis que les impuretés restent en solution et sont éliminées ensuite par filtration sous vide.

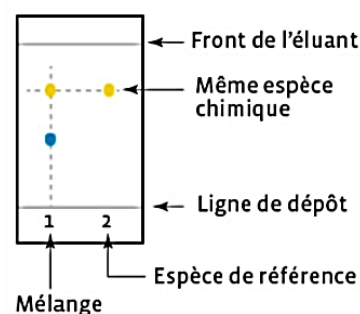
## V Analyse du produit synthétisé

A la fin de la synthèse, différentes techniques d'analyse permettent de vérifier la nature du produit synthétisé (A-t-on synthétisé le produit souhaité ?) et de contrôler sa pureté.

### 1) Les techniques d'analyse

On peut réaliser :

- une **chromatographie sur couche mince** (CCM). Elle permet de vérifier rapidement la présence d'impuretés : le produit synthétisé ne doit former qu'une seule tache sur la plaque s'il est pur. Elle permet également de vérifier que l'on a synthétisé le bon produit. On dépose pour cela sur la plaque le produit synthétisé et le produit de référence. Les deux produits (synthétisé et de référence) doivent alors migrer à la même hauteur, s'ils sont identiques.
- le **spectre infra-rouge** du produit qui permet de vérifier la présence de groupes caractéristiques.
- une mesure de l'une des **caractéristiques physiques** en la comparant avec des valeurs de référence. Plus la mesure est proche, plus le produit est pur.



Pour un solide, on peut mesurer la température de fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) d'un solide avec un banc Köfler (à prononcer keufleure ou kofleure).

Pour un liquide, on peut mesurer sa masse volumique, son indice de réfraction ou sa température d'ébullition lors de la distillation fractionnée.



> Le banc Köfler permet de mesurer la température de fusion d'un solide.

### 2) Le rendement de la synthèse

Le rendement d'une synthèse permet de chiffrer son efficacité. Il se note  $\eta$  (lettre grecque êta). Il est égal au rapport de la quantité ce matière de produit pur obtenu expérimentalement (noté  $n_{\text{exp}}$ ) sur la quantité de matière maximale théorique de produit (noté  $n_{\text{th}}$ ).

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}}$$

C'est un nombre sans unité, compris entre 0 et 1. On peut également l'exprimer en pourcent.

- La quantité de matière (en mol) obtenue expérimentalement  $n_{\text{exp}}$  se calcule grâce à la masse ou au volume de produit synthétisé.
- La quantité de matière théorique  $n_{\text{th}}$  se calcule par un bilan de matière de la réaction de synthèse, en la considérant comme totale. On peut utiliser un tableau d'avancement.

Rappel : pour un solide :  $n = \frac{m}{M}$  avec  $m$  : masse (en g) et  $M$  : masse molaire (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Pour une espèce dissoute :  $n = C \times V$  avec  $c$  : concentration (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $V$  : volume (L)

On peut également calculer le rendement d'une synthèse à partir des masses (masse expérimentale et masse théorique). En effet :  $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} = \frac{m_{\text{exp}}/M}{m_{\text{th}}/M} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} \times \frac{M}{M} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}}$

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}}$$

Plusieurs raisons peuvent expliquer un rendement faible :

- la réaction n'est pas totale : une partie des réactifs n'a pas été transformée,
- des pertes de produits ont eu lieu lors des manipulations,
- présence de réactions « parasites » lors de l'expérience, ...

La recherche vise à améliorer les rendements des synthèses tout en limitant l'impact sur l'environnement.

Exercice :

On fait réagir  $5,0 \times 10^{-2}$  mol de géraniol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  et  $6,0 \times 10^{-2}$  mol d'acide éthanoïque  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Après traitement, on isole 6,9 g d'éthanoate de géranyle  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

Données : Equation de la réaction :  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
Masse molaire de l'éthanoate de géranyle  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$  :  $M = 196,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1) Déterminer la quantité de matière maximale théorique  $n_{\text{th}}$  de produit qui aurait pu être synthétisé.

Equation de la réaction		$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	+	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)						
Etat initial	$x = 0$	$5,0 \times 10^{-2}$		$6,0 \times 10^{-2}$		0		0
En cours	$x$	$5,0 \times 10^{-2} - x$		$6,0 \times 10^{-2} - x$		$x$		$x$
Etat final	$x_{\text{max}}$	$5,0 \times 10^{-2} - x_{\text{max}}$		$6,0 \times 10^{-2} - x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$

Si le géraniol est le réactif limitant, à l'état final :  $n(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}) = 0$ .

On a donc  $5,0 \times 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0$  Donc  $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-2}$  mol

Si l'acide éthanoïque est le réactif limitant, à l'état final :  $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 0$ .

On a donc  $6,0 \times 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0$  Donc  $x_{\text{max}} = 6,0 \times 10^{-2}$  mol

Le réactif limitant est donc le géraniol ( $x_{\text{max}}$  le plus petit).

A l'état final,  $n(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2) = x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-2}$  mol.

On peut ainsi synthétiser au maximum  **$n_{\text{th}} = 5,0 \times 10^{-2}$  mol de produit.**

Remarque : le tableau d'avancement n'est pas obligatoire, surtout quand les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à 1. On peut se contenter des trois dernières lignes précédentes.

2) En déduire le rendement de la réaction.

La quantité de matière d'éthanoate de géranyle obtenue expérimentalement est :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m}{M} = \frac{6,9}{196,0} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Le rendement vaut donc :  $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} = \frac{3,5 \times 10^{-2}}{5,0 \times 10^{-2}} = \underline{\underline{0,70}} = \underline{\underline{70 \%}}$ .