

LES DIFFÉRENTES ÉTAPES ET TECHNIQUES

La synthèse de composés organiques nécessite la prise en compte de nombreux paramètres afin que les produits obtenus le soient avec de bons rendements, en toute sécurité et à moindre coût.

Sécurité

Dans un laboratoire de chimie, tous les intervenants doivent respecter des consignes de sécurité strictes. Elles portent sur des domaines variés comme : **La tenue vestimentaire, les modes de déplacement du personnel, l'organisation des paillasses, la sécurité des montages, le traitement des déchets**

Coûts

Différents paramètres ont un impact sur le coût d'une manipulation : **La matière première utilisée, l'emploi de conditions expérimentales particulières** (chauffage, catalyseur, forte pression,...); **Le recyclage** des produits non utilisés.

Espèces chimiques mises en jeu

Un protocole expérimental décrit les différentes opérations à réaliser en précisant les composés chimiques à mélanger accompagnés des consignes de sécurité à respecter lors de leur usage.

Choix des paramètres expérimentaux

Le protocole expérimental décrit également **les conditions expérimentales** à imposer : température, pression, durée de réaction
Le **solvant** assure la solubilisation, ou non, des composés chimiques utilisés, et sert aussi de facteur cinétique ;
Le **pH** permet de modifier la solubilisation des composés chimiques utilisés, sert de facteur cinétique mais peut aussi favoriser une réaction par rapport à une autre.

Choix du montage

Selon les conditions expérimentales, on choisira le montage le plus adapté :

- L'**agitation** permet d'homogénéiser le mélange réactionnel et favorise la solubilisation des composés ;
- L'**ampoule de coulée** permet d'ajouter progressivement un composé au cours de la réaction ;
- Le **montage à reflux** permet d'augmenter la température du mélange réactionnel sans perte par vaporisation (l'usage de grains de pierre ponce permet alors de réguler l'ébullition).

Traitement du milieu réactionnel

Lorsque la réaction est terminée, le produit souhaité doit être isolé des autres composés (les réactifs restants et les autres produits de la réaction). Plusieurs techniques sont possibles :

- L'**extraction par solvant** avec une ampoule à décanter, basé sur la différence de solubilité des composés présents dans un solvant extracteur
- Le **lavage par solvant** permet d'éliminer les impuretés lorsque celles-ci sont solubles dans un solvant
- L'**évaporation du solvant** basée sur la faible température du solvant présent pour l'enlever du milieu réactionnel
- La **filtration** est généralement réalisée avec un filtre Büchner, et permet de séparer les phases solide et liquide ;
- Le **séchage** est généralement réalisé avec du sulfate de magnésium anhydre ou du sulfate de sodium anhydre, et permet d'éliminer les dernières traces d'eau présentes après une extraction ou un lavage.

Techniques de purification

Lorsque la réaction est terminée, et que les impuretés n'ont pas toutes été retirées, une étape de purification est nécessaire. Pour cela, plusieurs techniques sont possibles :

- La **distillation** permet de séparer les constituants d'un mélange liquide dont les températures de vaporisation sont différentes ;
- La **recristallisation** permet d'éliminer les impuretés présentes dans un solide en jouant sur les différences de solubilité du produit et des impuretés dans un solvant en fonction de la température ;
- La **chromatographie sur colonne** permet de séparer les constituants d'un mélange.

Analyse du produit

Afin d'identifier un produit synthétisé ou de contrôler sa pureté, différents types d'analyse existent : **Chromatographie** sur Couche Mince (CCM), mesure d'une température de changement d'état, de l'**indice de réfraction**, réalisation d'un **spectre IR, Visible, UV, RMN,...**

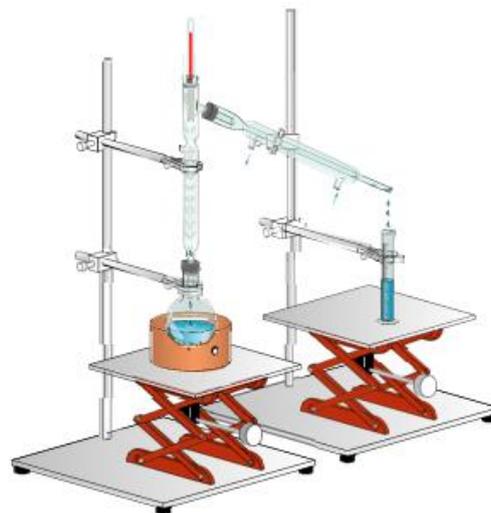
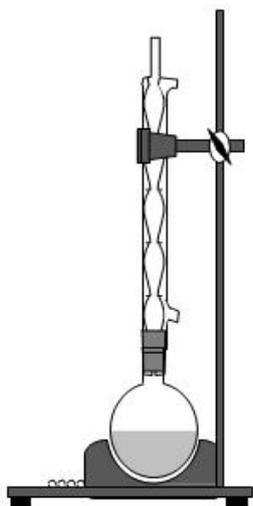
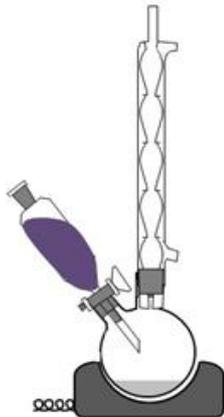
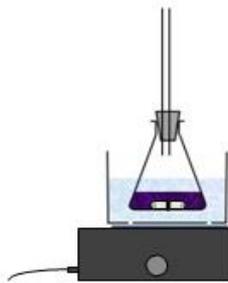
Calcul du rendement de la synthèse

Le rendement r d'une synthèse est défini comme le rapport entre la quantité de matière de produit réellement obtenue (n_{exp}) et la quantité de matière maximale de produit que l'on pourrait obtenir théoriquement ($n_{\text{théo}}$). On peut également définir ce rendement par le rapport des masses.

$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théo}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}}$$

COMMENT DÉTERMINER LE RÉACTIF LIMITANT ?

LES MONTAGES UTILISÉS



APPLICATION N°1 : COMPOSITION D'UN SODA

Au XIX^{ème} siècle, une boisson à base de feuilles de coca et de noix de cola était préconisée par son inventeur comme remède contre les problèmes gastriques. Cette boisson est actuellement vendue comme soda.

Sur l'étiquette de cette boisson, on peut lire la liste d'ingrédients suivante : eau gazéifiée au dioxyde de carbone ; sucre ; colorant (caramel) ; conservateur (acide benzoïque) ; acidifiant (acide phosphorique) ; extraits végétaux ; arômes naturels (extraits végétaux dont caféine).

Dans cet exercice on s'intéresse à différentes espèces chimiques présentes dans la composition de cette boisson.

Données :

- pH de la boisson étudiée : 2,5 ;
- masse molaire de la caféine : $M = 194,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- numéros atomiques et masses molaires atomiques :

	H	C	N	O	P
Z	1	6	7	8	15
M (en g.mol^{-1})	1,0	12,0	14,0	16,0	31,0

- informations sur des réactifs et des produits de la synthèse de l'acide benzoïque :

Benzonitrile	Acide benzoïque	Hydroxyde de sodium
$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ $M = 103,04 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fusion}} = -12,8 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{ébullition}} = 190,7 \text{ }^\circ\text{C}$ Masse volumique : $\rho = 1,01 \text{ g.mL}^{-1}$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ $M = 122,12 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fusion}} = 122,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{ébullition}} = 249,9 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pK}_A(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2/\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-) = 4,2$	NaOH $M = 40,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fusion}} = 318 \text{ }^\circ\text{C}$
Pictogramme de danger : 	Pictogramme de danger : 	Pictogramme de danger : 

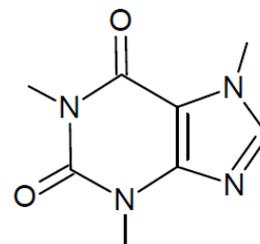
- la Dose Journalière Admissible (DJA) est la dose maximale d'une substance (exprimée en mg par kg de masse corporelle et par jour) à laquelle on peut être exposé de façon répétée sans risque pour la santé :

	Acide phosphorique	Acide benzoïque		Ion benzoate	Caféine
DJA adulte ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$)	70	5			5
Solubilité dans l'eau (g.L^{-1})		à 0°C	à 25°C	à 25°C	
		1,7	3,4	650	

- pour un enfant de 30 kg, l'apport quotidien de caféine ne doit pas dépasser 75 mg, ce qui correspond environ à deux canettes de soda de 33 cL.

1. La caféine

La formule topologique de la molécule de caféine est représentée ci-contre :



1.1. Recopier et compléter la formule topologique de la molécule de caféine en faisant figurer les doublets non liants.

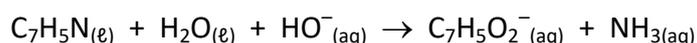
1.2. Déterminer la formule brute de la caféine.

1.3. À l'aide des données fournies, évaluer la concentration molaire approximative de la caféine dans le soda.

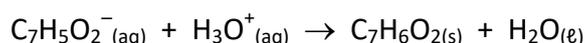
2. L'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire souvent présent dans les sodas. Une méthode de synthèse de l'acide benzoïque peut s'effectuer en deux étapes au laboratoire.

- Étape (a) : obtention de l'ion benzoate à partir du benzonitrile



- Étape (b) : obtention de l'acide benzoïque par réaction de l'ion benzoate avec l'ion oxonium



Le but de cette partie est d'analyser un protocole mis en œuvre pour effectuer cette synthèse au laboratoire ; la description des opérations successives figure ci-dessous.

- ① Dans un ballon de 100 mL, introduire un volume de 2,0 mL de benzonitrile, un volume de 24 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 100 g.L⁻¹ et quelques grains de pierre ponce.
- ② Adapter un réfrigérant à eau, puis porter à ébullition pendant plusieurs dizaines de minutes.
- ③ Une fois la réaction terminée, verser le contenu du ballon dans un bécher, puis le refroidir à l'aide d'un bain de glace.
- ④ Ajouter de l'acide chlorhydrique froid en excès.
- ⑤ Filtrer sur Büchner (penser à laver les cristaux avec une solution froide acidifiée).
- ⑥ Placer les cristaux à l'étuve (enceinte chauffante thermostatée) pendant une heure.
- ⑦ Peser le produit obtenu.

2.1. Dans l'opération ① peut-on remplacer la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par des pastilles d'hydroxyde de sodium solide pour réaliser la synthèse ? Justifier.

2.2. Quelles opérations correspondent à l'étape (a) de la synthèse de l'acide benzoïque ?

2.3. Donner deux raisons qui justifient l'utilisation du chauffage à reflux.

2.4. Donner les rôles de chacune des opérations ④, ⑤ et ⑥.

2.5. Quel critère doit-on choisir pour régler une température de l'étuve adaptée à l'opération ⑥. Justifier votre choix.

2.6. Citer deux méthodes permettant de vérifier la nature du produit obtenu.

2.7. Quelle masse maximale d'acide benzoïque peut être obtenue par la mise en œuvre de ce protocole ?

2.8. L'étiquette sur la bouteille de soda indique la présence d'acide benzoïque comme conservateur. Est-ce bien sous cette forme que l'espèce prédomine dans cette boisson ? Justifier.

APPLICATION N°2 : SYNTHÈSE D'UNE MOLÉCULE ODORANTE

Le rhum est une boisson alcoolisée utilisée dans la conception de pâtisseries ou de cocktails et fabriquée à partir de canne à sucre. Ses particularités gustatives sont diverses et dépendent des variétés et du lieu de culture de la matière première employée.



L'industrie alimentaire met sur le marché de nombreux produits à odeur de rhum mais, pour des raisons économiques, beaucoup ne contiennent pas de rhum.

L'odeur de rhum donnée à ces produits provient alors de l'emploi d'un arôme artificiel constitué de méthanoate d'éthyle.

L'objectif de cet exercice est d'étudier et comparer différentes méthodes d'obtention du méthanoate d'éthyle pour choisir la meilleure stratégie de synthèse.

Analyse et synthèse de documents

À partir de vos connaissances et des documents fournis, rédiger un paragraphe argumenté permettant de répondre à la problématique suivante (20 lignes environ) :

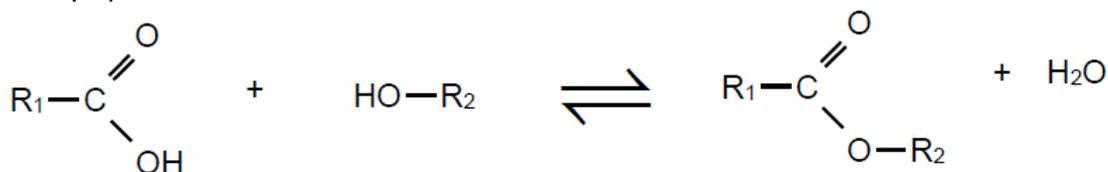
Quel protocole de synthèse le plus judicieux doit-on mettre en œuvre pour obtenir le méthanoate d'éthyle ?

Remarque :

L'ensemble de l'argumentation et les calculs doivent apparaître de manière détaillée.

Document 1. Synthèse d'un ester par la réaction dite de Fischer

Cette réaction consiste à produire un ester et de l'eau à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique.



H.E. Fischer
(1852 - 1919)

Cette réaction est très lente en l'absence d'un catalyseur, limitée (l'état final est un état d'équilibre où réactifs et produits coexistent dans le milieu) et athermique.

Document 2. Données physico-chimiques

	Éthanol	Acide méthanoïque	Méthanoate d'éthyle	Eau
Masse molaire moléculaire M (g.mol ⁻¹)	46	46	74	18
Température d'ébullition (°C)	78	101	55	100
Masse volumique ρ (g.mL ⁻¹)	0,789	1,22	0,918	1,00

Document 3. Synthèse du méthanoate d'éthyle par différentes méthodes

Protocole 1 :

Dans un ballon de 250 mL contenant 0,30 mol d'éthanol et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 0,30 mol d'acide méthanoïque. Malgré un chauffage à reflux de plusieurs heures (montage ci-contre), la composition du système chimique n'évolue pas et on n'obtient pas le méthanoate d'éthyle désiré.

Protocole 2 :

Dans un ballon de 250 mL contenant 0,30 mol d'éthanol, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique pur (H_2SO_4) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 0,30 mol d'acide méthanoïque. On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible. On obtient, après purification, un rendement de $r_2 = 67\%$.

Protocole 3 :

Dans un ballon de 250 mL contenant 0,30 mol d'éthanol, 4 gouttes d'acide sulfurique pur (H_2SO_4) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 2,02 mol d'acide méthanoïque. On chauffe à reflux et lorsque l'équilibre est atteint, un dosage montre qu'il reste 1,73 mol d'acide méthanoïque.

Protocole 4 :

Dans un ballon de 250 mL contenant 0,30 mol d'éthanol, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique pur (H_2SO_4) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 0,30 mol d'acide méthanoïque.

Le ballon est surmonté d'une colonne à distiller et d'un réfrigérant, permettant la récupération du distillat (ci-contre). En tête de colonne, un thermomètre permet de suivre la température.

Celle-ci monte jusqu'à 55 °C environ et se stabilise pendant un certain temps. Lorsque la température monte à nouveau, on arrête le chauffage.

Le volume de distillat recueilli dans l'erenmeyer est de 23,4 mL.

