

## Animation

1. techniques expérimentales en chimie (vidéo à télécharger)
2. montage à reflux animation, vidéo
3. filtration sous vide

## Table des matières

## I) stratégie à employer lors d'une synthèse

- 1) avant l'expérience....
- 2) étape 1 : choix du montage
- 3) étape 2 : séparation des réactifs et produits (isolement)
- 4) étape 3: la purification
- 5) étape 4: les analyses
- 6) étape 5: le calcul de rendement

## II) Sélectivité d'une réaction

- 1) réactifs chimiosélectifs
- 2) protection de fonction

Programme officiel

## I) stratégie à employer lors d'une synthèse

On veut synthétiser l'arôme de banane au laboratoire. Imaginer les différentes étapes permettant d'effectuer cette synthèse.

## 1) avant l'expérience....

**Synthétiser** une espèce chimique signifie la produire à partir de réactifs. Pour cela il faut :

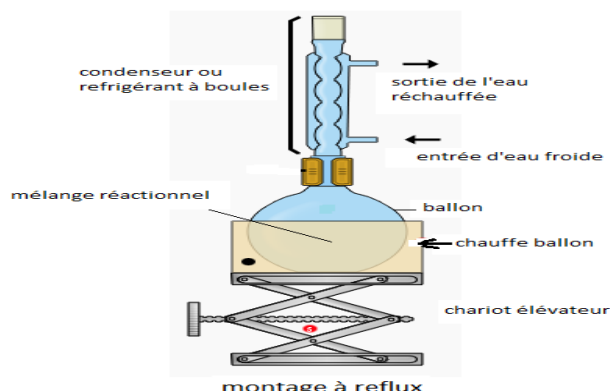
- choisir les réactifs ainsi que leur quantité de matière
- choisir un **solvant** dans lequel les réactifs ont une bonne **solubilité**.
- choisir un **catalyseur** pour **accélérer** la réaction chimique
- choisir la **température**, la **pression**, l'**éclairage**, le **réacteur**, de manière à obtenir un bon rendement au cours de la synthèse.

- évaluer les risques humains et environnementaux liés à la production

Il faut ensuite évaluer le **coût** de la masse d'espèce produite.

## 2) étape 1 : choix du montage

Certaines réactions se font à froid, à pression atmosphérique, il suffit de mélanger les réactifs dans le réacteur et d'utiliser le bon catalyseur. Lorsque la réaction nécessite un apport de chaleur (l'élévation de température catalyse la réaction) on peut utiliser un **montage à reflux** (cas de la fabrication de l'arôme de banane). Montage à reflux [animation](#), [vidéo](#)



Au cours de l'expérience utilisant un montage à reflux, les vapeurs de réactifs et produits montent dans le condenseur et repasse sous forme liquide. Les vapeurs se condensent et refluent dans le ballon. Intérêt ? **Aucune perte de produits ou réactifs, le rendement de la synthèse est amélioré. De plus les espèces chimiques qui s'échappent peuvent être nocives à l'environnement.**

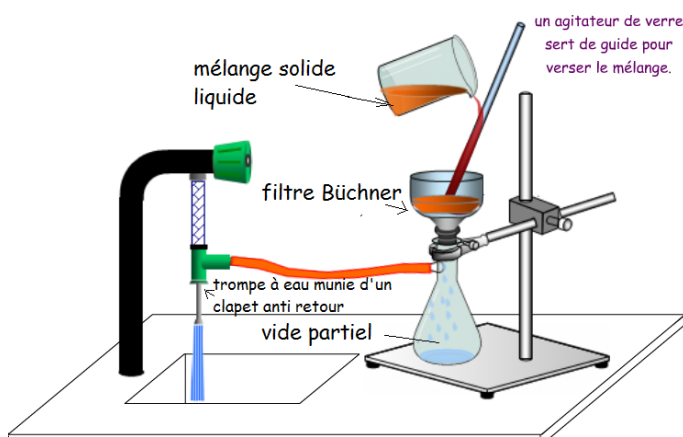
## 3) étape 2 : séparation des réactifs et produits (isolement)

Lors de la réaction  $A + B \rightarrow C$ , il peut rester dans le réacteur une certaine quantité de réactifs A et B qu'il faut séparer puis éliminer.

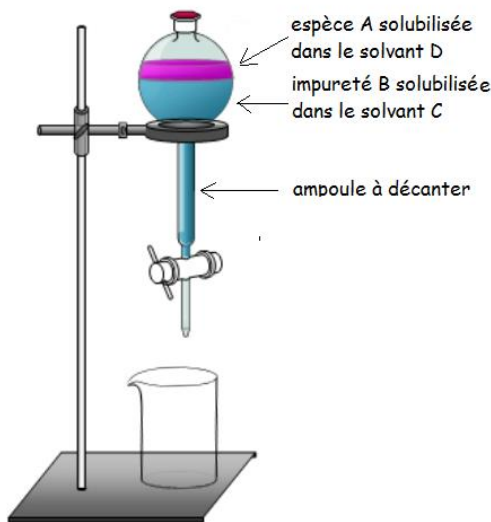
2 méthodes:

a) la filtration sous vide [animation](#)

La filtration d'un **mélange liquide-solide** s'effectue sous vide partielle. Une fiole à vide munie d'un entonnoir Büchner permet d'effectuer la filtration. Le solide (ou le liquide suivant l'espèce chimique produite) est ensuite récupéré.

b) l'extraction liquide-liquide [animation](#)

Considérons un mélange de 2 liquides A et B dans un solvant C. On veut récupérer A et éliminer B. On ajoute au mélange un autre solvant D dans lequel A est plus soluble que B. A va se solubiliser préférentiellement dans D. Il suffira alors d'éliminer après décantation dans l'ampoule à décanter, le solvant C contenant l'impureté B.



#### 4) étape 3: la purification

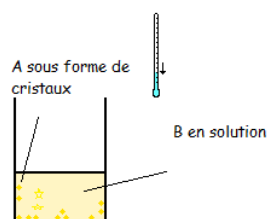
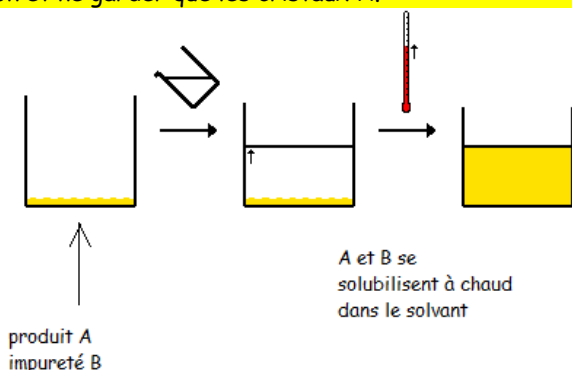
L'opération de **purification** consiste à éliminer les impuretés dans un produit.

Il existe 2 méthodes:

a) la recristallisation

##### Vidéo de l'expérience

La technique de purification par recristallisation est utilisée pour les solides. Le produit à obtenir A est mélangé avec une impureté B. On dissout l'ensemble dans un solvant à chaud. Le produit A est moins soluble que les impuretés. Lorsque le mélange refroidit A se recristallise et les impuretés B restent en solution. Il suffit d'éliminer le solvant par filtration et ne garder que les cristaux A.

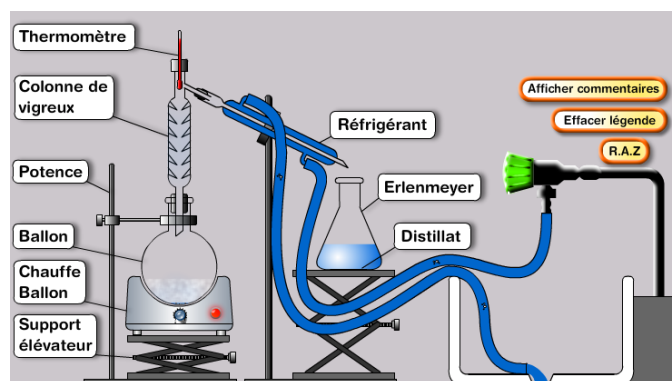


quand la température diminue, A se recristallise alors que les impuretés B restent en solution

b) la distillation

##### Vidéo de l'expérience

La **distillation** est un procédé de **séparation** de mélange de substances liquides dont les **températures d'ébullition** sont **différentes**. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.



**Animation: hydrodistillation** G Leclerc collège Jean Macee  
Exemple: le produit brut est constitué du produit A et d'impuretés B. La température d'ébullition de A est  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , celle de B est de  $80^{\circ}\text{C}$ . Le produit A se volatilise en premier lorsque la température du mélange est de  $60^{\circ}\text{C}$ . Les vapeurs de A se condensent et sont récupérées dans l'erlenmeyer. Les impuretés restent dans le ballon et sont ainsi séparées du produit A

#### 5) étape 4: les analyses

Une fois le produit A séparé puis purifié, il faut contrôler sa pureté et l'identifier.

Il existe plusieurs méthodes:

- Chaque espèce chimique A pure a une température de fusion précise  $T_f(A)$ . **Pour les solides**, on mesure la température de fusion du produit obtenu sur un **banc Köfler (vidéo)**. S'il fond à une température égale à  $T_f(A)$ , le produit obtenu est pur.
- pour les liquides, on mesure leur indice de réfraction  $n$  avec un réfractomètre, leur température d'ébullition, ou on effectue une **chromatographie**.



**Réfractomètre pour aquarium marin**, permettant de mesurer la salinité et la densité de l'eau avec précision et efficacité.

Son principe de fonctionnement repose sur la détermination de l'indice de réfraction de la lumière qui traverse le liquide posé sur son prisme. Cet indice dépend directement de la quantité de sel présente dans la solution.

- pour les solides et les liquides on effectue un **spectroscopie IR** ou une **RMN** (voir chapitre 4)

#### 5) étape 5: le calcul de rendement

On appelle **rendement 'r'** d'une synthèse, le **rapport** entre la quantité de matière  $n_{\text{exp}}$  de produit formé

expérimentalement sur la quantité de matière  $n_{\text{totale}}$  obtenue si la réaction était totale. De plus le rendement est égal à la masse  $m_{\text{exp}}$  de produit obtenue expérimentalement sur la masse  $m_{\text{totale}}$  de produit obtenue si la réaction était totale:

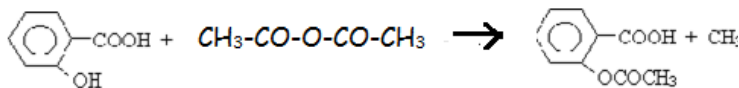
$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{\frac{m_{\text{exp}}}{M}}{\frac{m_{\text{totale}}}{M}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{totale}}}$$

Si les produits formés sont sous forme gazeuse, le rendement 'r' est égal au rapport du volume obtenu expérimentalement  $V_{\text{exp}}$  sur le volume  $V_{\text{total}}$  obtenu si la réaction était totale :

$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{\frac{V_{\text{exp}}}{Vm}}{\frac{V_{\text{total}}}{Vm}} = \frac{V_{\text{exp}}}{V_{\text{total}}}$$

Bien entendu le rendement doit être le plus **grand possible** !

**Exemple** : Synthèse de l'aspirine : On prépare l'aspirine à partir de l'acide salicylique qui porte un groupement -OH (fixé sur le cycle benzénique) et peut, comme un alcool, subir une estérification. Dans un erlenmeyer, on introduit 5,00 g d'acide salicylique, 7,0 mL d'anhydride éthanóique et 5 gouttes d'acide sulfurique. Ce mélange est chauffé à reflux à 60°C pendant 20 minutes avec agitation. On retire l'erlenmeyer du bain-marie et, avec précaution, on ajoute environ 50 mL d'eau distillée froide par le haut du réfrigérant; on place l'erlenmeyer dans de l'eau glacée. L'aspirine formée précipite; elle est ensuite filtrée sur Büchner. Le produit sec est pesé : sa masse est de  $m_{\text{exp}} = 4,20$  g. L'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine est de la forme :



- Déterminer le réactif limitant
- Calculer la masse d'aspirine obtenue si le rendement était de 100 %. Calculer le rendement effectif r de cette réaction.

Masses molaires de : l'acide salicylique : 138 g.mol<sup>-1</sup> ; l'anhydride  $M_A = 102$  g.mol<sup>-1</sup> ; l'aspirine : 180 g.mol<sup>-1</sup> ; Densité de l'anhydride  $d = 1,08$

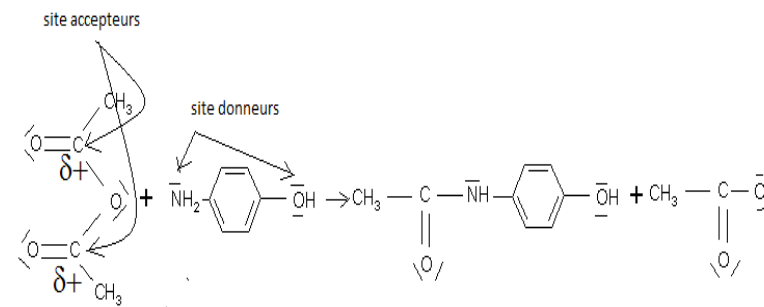
## II) Sélectivité d'une réaction

### 1) réactifs chimiosélectifs

Considérons la synthèse du paracétamol. Les réactifs sont le Para-aminophénol et l'anhydride éthanóique. La réaction est la suivante :

Un composé polyfonctionnel est une espèce chimique possédant plusieurs groupes caractéristiques.

Le Para-aminophénol est un composé polyfonctionnel. Il contient la fonction amine et la fonction alcool.

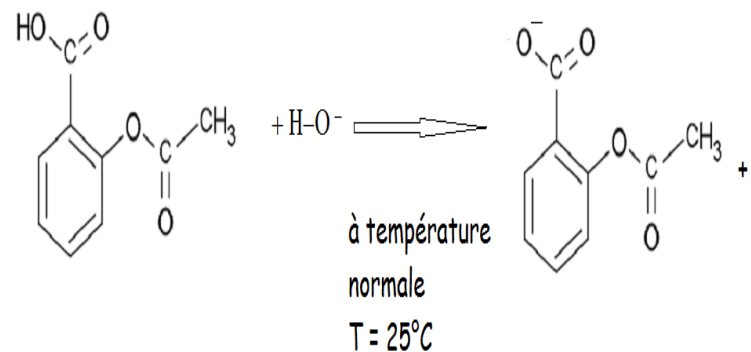


Sur cette molécule, il existe 2 sites donneurs de doublets, 1 sur l'atome d'azote et un sur l'atome d'oxygène. L'anhydride éthanóique va se fixer préférentiellement sur l'atome d'azote (il donne plus facilement son doublet d'électrons car il est moins électronégatifs que l'oxygène). La **réaction** est **sélective**. L'anhydride éthanóique est un **réactif chimiosélectif**.

Une réaction est **sélective** lorsqu'un réactif se fixe préférentiellement sur une fonction d'un composé polyfonctionnel. Le réactif est qualifié de **réactif chimiosélectif**.

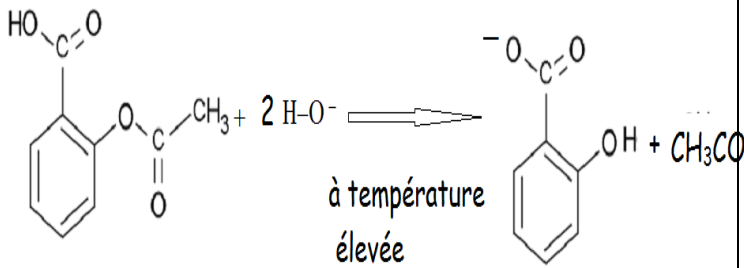
La **sélectivité** d'une réaction dépend des **réactifs utilisés** ainsi que des **conditions expérimentales (température, pression, catalyseur, concentration)**.

La réaction entre l'aspirine et l'ion hydroxyde est-elle sélective (à température normale) ? Si oui quel est le réactif chimiosélectif ?



L'aspirine est un composé polyfonctionnel qui contient une fonction acide carboxylique et ester. Le réactif  $\text{HO}^-$ , en faible concentration à température ambiante, réagit préférentiellement avec l'atome d'hydrogène du groupement acide carboxylique. Avec ces conditions expérimentales,  $\text{HO}^-$  est donc chimiosélectif la réaction est régiosélective.

Mêmes questions A à température élevée :



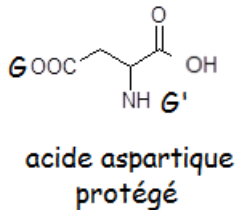
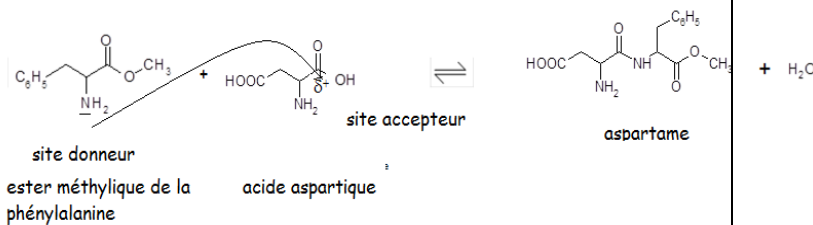
Les 2 fonctions agissent le réactif n'est plus chimiosélectif, la réaction n'est plus régiosélective.

## 2) protection de fonction

Lorsqu'on veut privilégier la réaction entre un réactif et une fonction d'un composé polyfonctionnel, il faut protéger ses autres fonctions. La (ou les) fonction à protéger est alors transformée temporairement en une autre fonction.

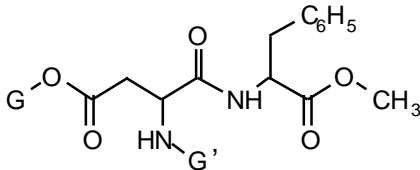
### Exemple :

Synthèse de l'aspartame (Bac métropole septembre 2013) :



Pour synthétiser l'aspartame, la stratégie de synthèse consiste à protéger le groupe  $\text{NH}_2$  et l'un des deux groupes  $\text{COOH}$  de l'acide aspartique à l'aide de

groupes protecteurs notés  $G'$  ou  $G$ . L'acide aspartique protégé réagit alors avec le dérivé de la phénylalanine pour donner la molécule suivante :



## Programme officiel

### Agir

#### Défis du XXI<sup>ème</sup> siècle

En quoi la science permet-elle de répondre aux défis rencontrés par l'Homme dans sa volonté de développement tout en préservant la planète ?

#### Contrôle de la qualité par dosage

Notions et contenus	Compétences exigibles
<b>Stratégie de la synthèse organique</b> Protocole de synthèse organique :	Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les

- identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ;
- détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ;
- choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ;
- choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ;
- calcul d'un rendement ;
- aspects liés à la sécurité ;
- coûts.

paramètres expérimentaux. Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées. Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.

#### Sélectivité en chimie organique

Composé polyfonctionnel : réactif chimiosélectif, protection de fonctions.

Extraire et exploiter des informations :  
 - sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs,  
 - sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique, pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.  
*Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole. Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.*