

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.

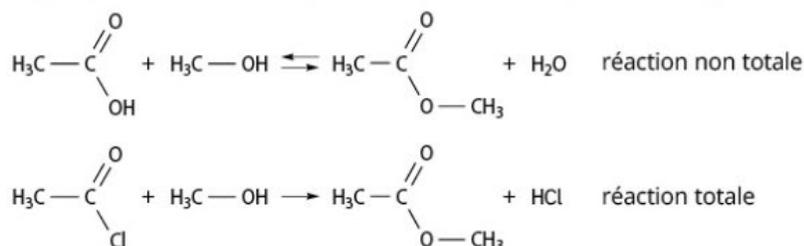
Pour cela, on étudie :

- 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 mauvéine, le premier colorant industriel synthétique.



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

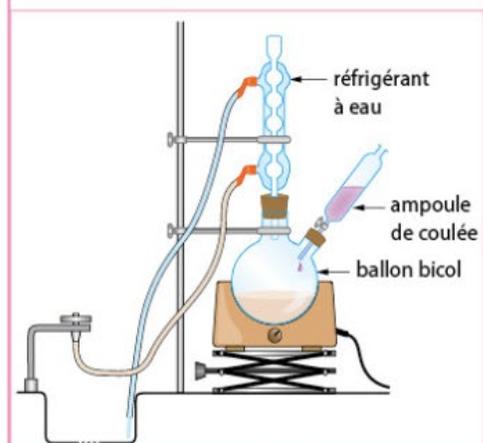


FIG. 3 Montage du chauffage à reflux : le chauffage maintient le mélange à ébullition, et les vapeurs émises sont condensées grâce à un réfrigérant.

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 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).

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'**isolement** 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 **crystallisation** 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).

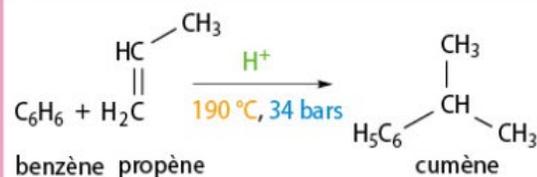


FIG. 4 Les conditions expérimentales (catalyseur, température, pression) de la synthèse du cumène sont précisées.

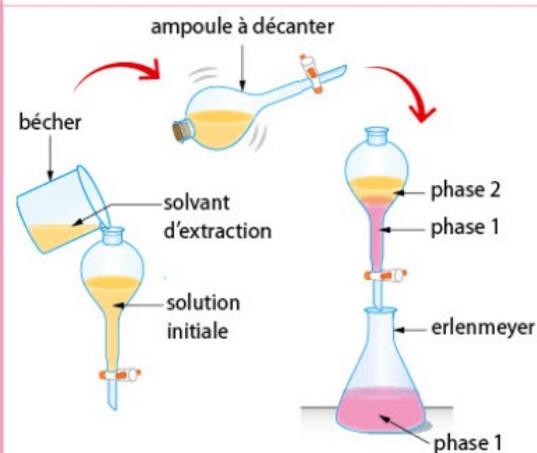


FIG. 5 Dans l'ampoule à décanter, le solvant d'extraction et le produit recherché qu'il a dissous se séparent du reste du milieu réactionnel par ordre de densité.

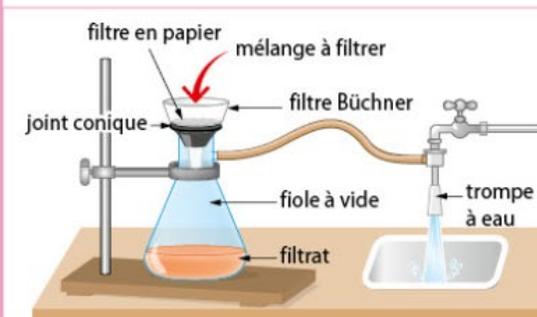


FIG. 6 Montage de filtration sous pression réduite. Elle est plus efficace et plus rapide que la filtration simple.

► 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 ou la 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) ———→ n_{obtenue}

n_{attendue} ←—— 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.

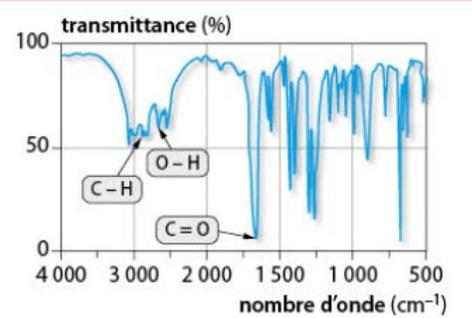


FIG. 9 Sur un spectre infrarouge, certaines bandes signalent l'existence de groupes fonctionnels. On compare les bandes présentes dans la « zone des empreintes digitales » (nombre d'onde < 1 200 cm⁻¹) à celles enregistrées dans des banques de données à des fins d'identification.

1 Mise en œuvre de la transformation chimique

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

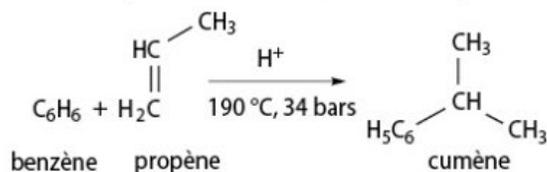
- 1 la **transformation chimique** et ses **conditions de réalisation** ;
- 2 l'**isolement** de l'espèce recherchée ;
- 3 la **purification** de l'espèce recherchée ;
- 4 l'**identification** de l'espèce recherchée.

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

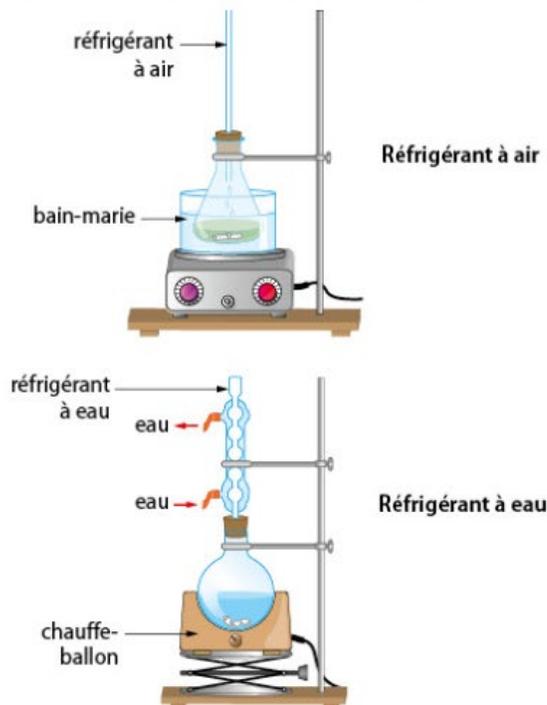
► La nature des réactifs peut conditionner la voie de synthèse en influençant son rendement, les conditions de sa mise en œuvre, ou encore son impact environnemental.

- 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'isolement 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 :

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

quantité de matière obtenue (en mol)

quantité de matière attendue (en mol)

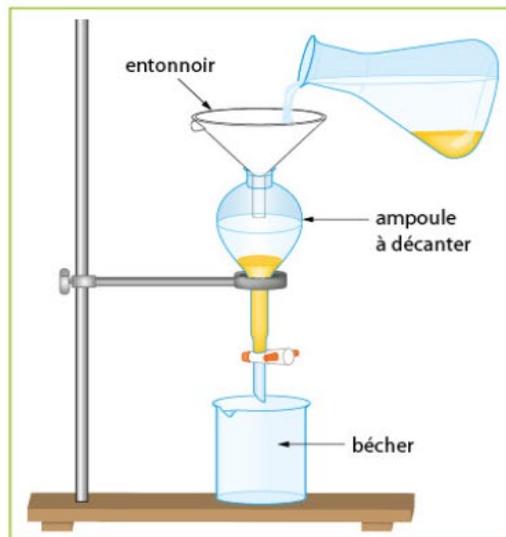
► On peut également calculer le rendement d'une synthèse à partir des masses (masse obtenue et masse attendue) ou des volumes (volume obtenu et volume attendu).

Utiliser une ampoule à décanter

Une ampoule à décanter permet de séparer deux liquides non miscibles. Elle permet également d'extraire une espèce chimique d'un mélange en utilisant un solvant (non miscible au mélange) dans lequel l'espèce est plus soluble que dans le milieu d'origine.

1 Introduction du mélange ►

- Placer l'ampoule à décanter sur son support. Fermer le robinet et placer un bécher en dessous.
- Introduire dans l'ampoule, à l'aide d'un entonnoir, le mélange des deux liquides non miscibles que l'on souhaite séparer (on prend ici l'exemple du cyclohexane et de l'eau iodée).



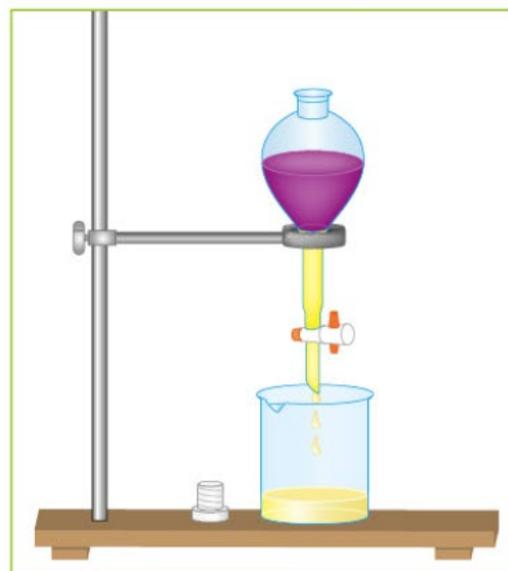
2 Extraction et dégazage ►

- Placer le bouchon sur l'ampoule puis la sortir de son support.
- En tenant le bouchon avec une main, incliner l'ampoule, comme indiqué ci-contre. L'ouverture de l'ampoule doit être dirigée vers un espace inoccupé.
- En maintenant toujours le bouchon, agiter l'ampoule doucement. De temps en temps, ouvrir le robinet pour éviter des problèmes de surpression dans l'ampoule : c'est le **dégazage**.



3 Séparation des liquides ►

- Replacer l'ampoule sur son support. Enlever le bouchon et attendre quelques instants que les deux liquides non miscibles se séparent.
- Ouvrir le robinet et recueillir le premier liquide qui s'écoule (le plus dense).
- Fermer le robinet quand le second liquide (ici le cyclohexane contenant le diiode) arrive au niveau du robinet et changer de récipient pour le recueillir si besoin.



Mesurer une température de fusion

La température de fusion est caractéristique d'une espèce chimique. Elle se mesure facilement à l'aide d'un banc Kofler.

1 Principe

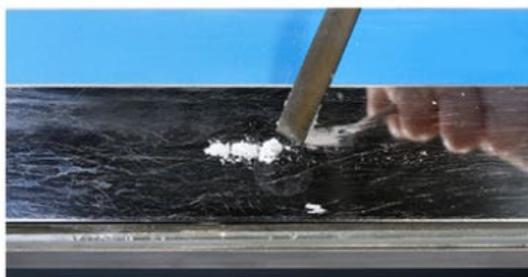


L'appareil, électrique, est muni d'une plaque chauffante dont la température augmente régulièrement d'un bout à l'autre, passant de 50 à 260 °C. Un **curseur** repère le passage de l'état solide à l'état liquide. L' **index** pointe la température de fusion recherchée sur une **échelle graduée** .

L'appareil nécessite un **étalonnage** à l'aide de **solides étalons** dont la température de fusion est connue.

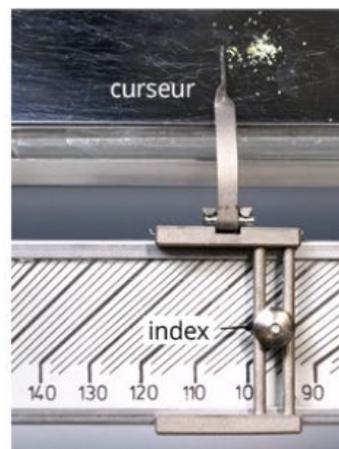
Remarque : un produit pur présente un point de fusion bien net, alors que le passage de l'état solide à l'état liquide est plus étalé lorsque des impuretés sont présentes. En ce cas, il faut prévoir une étape de purification (par exemple par recristallisation).

2 Préparation de la mesure



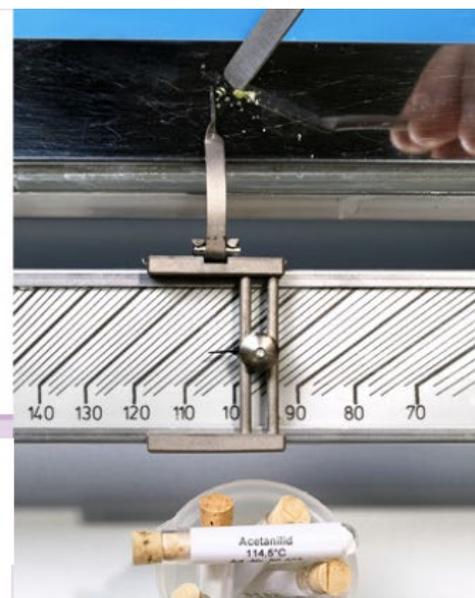
- Allumer le banc au moins 30 minutes avant la mesure.
- Déposer une petite quantité de solide sec (quelques cristaux) à l'extrémité froide de la plaque.
- Avec la pointe d'une spatule, déplacer lentement le solide, en biais, vers l'extrémité chaude.

- Dès que les premières gouttes de liquide apparaissent, abaisser le curseur entre le liquide et le solide restant.
- Lire la valeur indiquée par l'index : elle fournit une valeur approximative de la température de fusion recherchée.
- Nettoyer la plaque avec un coton imbibé d'un peu d'éthanol.



3 Étalonnage et mesure

- Recommencer l'opération avec un solide étalon dont la température de fusion est proche de la température mesurée précédemment.
- Après avoir abaissé le curseur, placer la pointe de l'index sur la température théorique de fusion du solide étalon. Le banc Kofler est alors étalonné.
- Nettoyer le banc en prenant garde à ne plus modifier la position de l'index. Refaire une mesure avec le solide étudié pour déterminer sa température de fusion.



Réaliser une filtration

La filtration permet de séparer un solide et un liquide.
Deux techniques de filtration peuvent être utilisées au laboratoire.

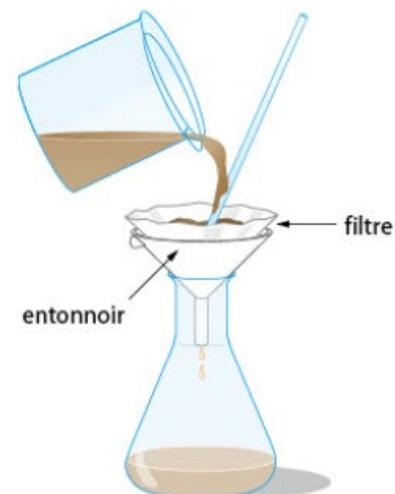
1 Filtration par gravité

a. Principe

Dans la filtration par gravité, on utilise un filtre en papier à travers lequel le liquide s'écoule sous la seule action de son poids.

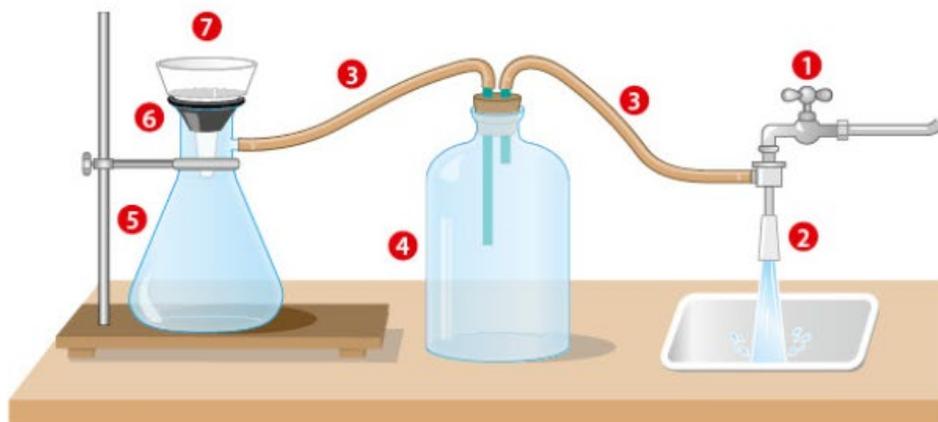
b. Mise en œuvre expérimentale

- Placer un entonnoir sur un erlenmeyer. Mettre un papier-filtre de taille adaptée dans l'entonnoir.
- Afin de mettre le solide en suspension, agiter le mélange à filtrer contenu dans un bécher. Le verser ensuite par petites portions dans l'entonnoir, le long d'un agitateur de verre, qui reste en contact avec le papier-filtre.
- Pour finir, le solide peut être rincé délicatement avec un solvant approprié dans lequel il n'est pas (ou très peu) soluble.



2 Filtration sous pression réduite

- 1 robinet
- 2 trompe à eau
- 3 tuyau de raccord
- 4 fiole de garde
- 5 fiole à vide où le filtrat est recueilli
- 6 joint
- 7 entonnoir Büchner muni d'un papier-filtre



a. Principe

La filtration sous pression réduite est plus rapide et plus efficace que la filtration simple.

On utilise l'eau qui coule d'un robinet pour créer une dépression sous l'entonnoir et aspirer le liquide à filtrer. Un filtre posé sur le fond de l'entonnoir retient le solide et laisse passer le liquide.

La fiole de garde permet d'éviter que de l'eau n'arrive dans la fiole à vide en cas d'erreur de manipulation.

b. Mise en œuvre expérimentale

- Fixer la fiole à vide à l'aide d'une pince sur un support de montage.
- Vérifier la présence d'un joint entre la fiole à vide et l'entonnoir Büchner.

- Placer un papier-filtre qui doit recouvrir les trous de l'entonnoir Büchner.
- Ouvrir à fond le robinet de la trompe à eau.
- Verser le mélange à séparer dans le Büchner. Afin d'améliorer le séchage du solide, on peut l'écraser (avec un bouchon retourné, par exemple).
- Avant de fermer le robinet à la fin de la filtration, débrancher le tuyau de la trompe à eau, pour éviter que la faible pression dans ce tuyau ne provoque une aspiration de l'eau dans la fiole de garde.
- Récupérer le solide dans le Büchner.

Réaliser une chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) permet de séparer et d'identifier des espèces chimiques présentes dans un mélange.

1 Préparation de la cuve

- Si besoin, préparer le mélange de solvants qui constituera l'**éluant**, puis en verser dans la cuve à chromatographie afin d'obtenir une hauteur de liquide d'environ 1 cm.
- Boucher la cuve afin d'éviter l'évaporation des solvants.

2 Préparation de la plaque

Attention !

Si la plaque utilisée est une plaque de silice, elle est très fragile. Éviter de la toucher avec les doigts.

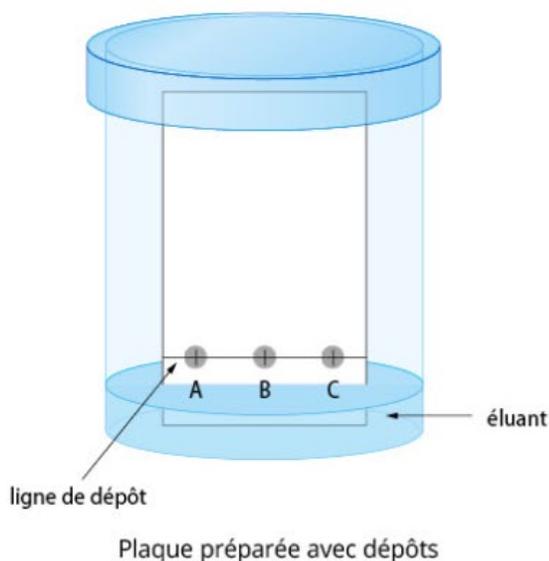
- Tracer au crayon gris, à environ 1,5 cm du bord inférieur de la plaque, un trait qui constitue la ligne de dépôt.
- Placer sur cette ligne des marques, régulièrement espacées, dont le nombre est égal à celui des échantillons à déposer.

3 Dépôt des échantillons

- À l'aide d'une pointe fine, déposer les échantillons sur leurs marques respectives. La tache de dépôt ne doit pas dépasser 3 mm, et il faut changer de pointe pour chaque échantillon.

4 Éluion

- Introduire la plaque verticalement dans la cuve : la ligne de dépôt doit être au-dessus du niveau de l'éluant. Boucher la cuve.



- L'éluant contenu dans la cuve monte le long de la plaque : c'est l'étape d'**éluion**. Attendre que l'éluant arrive à environ 1 cm du haut de la plaque, puis retirer la plaque et repérer par un trait la hauteur maximale atteinte par l'éluant (c'est la **ligne de front**). Sécher la plaque (à l'aide d'un sèche-cheveux par exemple).

5 Révélation du chromatogramme

- Dans le cas de composés colorés, le chromatogramme est directement exploitable.
- Pour les produits incolores, il est nécessaire de faire apparaître les taches : c'est l'étape de **révélation**. On peut pour cela utiliser une lampe à ultraviolet, des vapeurs de diiode ou une solution de permanganate de potassium.

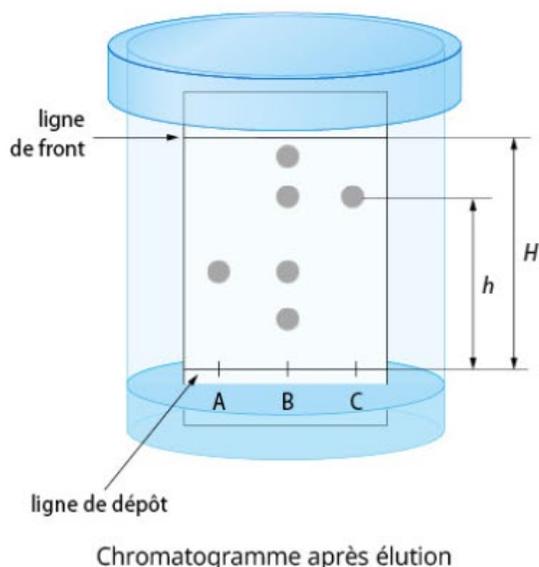
Attention !

Ne pas regarder directement la lumière d'une lampe à ultraviolet.

- Entourer chaque tache au crayon.

6 Exploitation du chromatogramme

- Mesurer la hauteur parcourue par l'éluant entre les deux traits repérés sur la plaque. On la note H .
- Mesurer la hauteur parcourue par une tache, entre la ligne de dépôt et sa hauteur finale. On la note h .
- Le **rapport frontal** R de ce composé peut être calculé par la formule $R = \frac{h}{H}$.



Réaliser une distillation ou un chauffage à reflux

1 Principe et intérêt des montages

• Une **distillation** permet de séparer deux liquides miscibles dont les températures d'ébullition sont différentes. Lorsque le mélange est chauffé, le composé qui a la température d'ébullition la plus basse s'évapore le premier. Ses vapeurs se refroidissant dans le réfrigérant, elles se liquéfient : on peut alors recueillir ce liquide, séparé du reste du mélange.

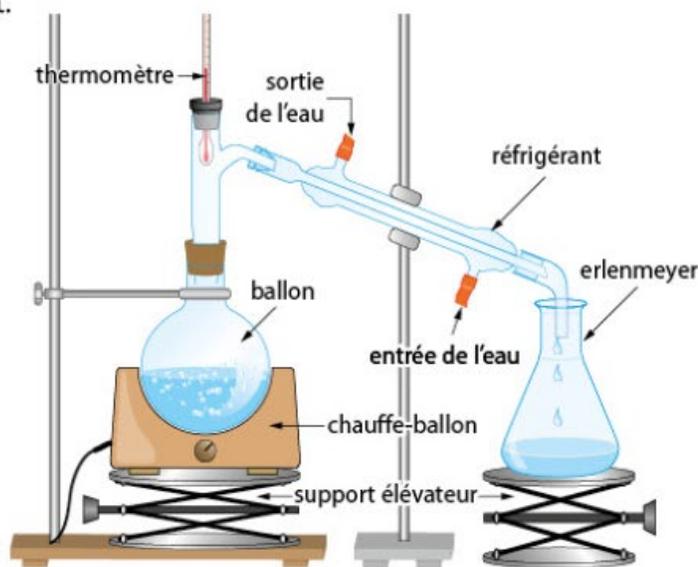
2 Mise en œuvre pratique des deux montages

- Introduire le mélange dans un ballon à fond rond et ajouter quelques grains de pierre ponce.
- Fixer le ballon au support par une pince et le placer dans le chauffe-ballon posé sur un support élévateur.
- Pour la distillation, placer sur le ballon l'allonge cou-dée puis le condenseur (ou réfrigérant), qui sera maintenu par une pince fixée à un support.
- Pour le chauffage à reflux, placer sur le ballon le réfrigérant.

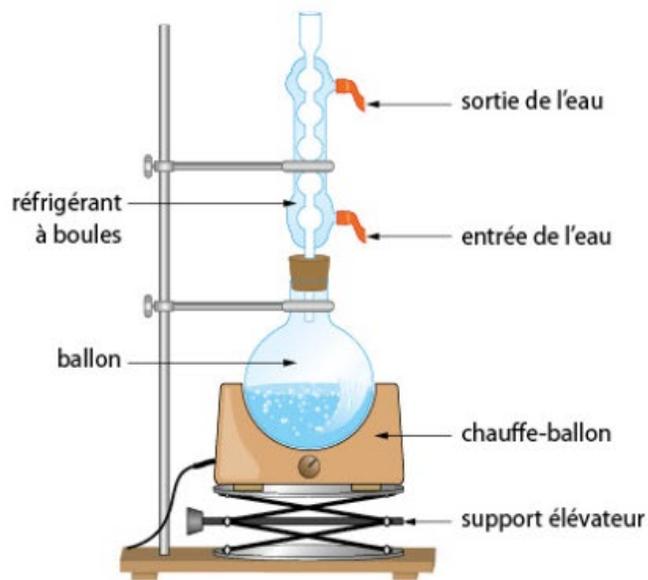
• Un **chauffage à reflux** est utilisé pour augmenter la vitesse des transformations chimiques lors des synthèses.

Le reflux permet d'éviter les pertes de matière en liquéfiant les vapeurs formées.

- Relier le tuyau d'arrivée d'eau froide au robinet, puis au bas du condenseur.
- Placer une extrémité du tuyau de sortie d'eau en haut du condenseur, puis l'autre extrémité dans l'évier.
- Ouvrir avec précaution le robinet et régler un débit d'eau assez faible.
- Mettre en marche le chauffe-ballon, puis régler le thermostat de manière à obtenir une ébullition douce.



Montage de distillation



Montage de chauffage à reflux

3 Rôle des différents éléments

• Le **réfrigérant** (ou condenseur) permet d'éviter les pertes de matière (réactifs, produits, solvants, espèces spectatrices) par évaporation. Il est important que l'eau arrive par le bas du réfrigérant et ressorte par le haut.

Attention !

Le haut du réfrigérant ne doit pas être bouché (risque de surpression dans le montage).

• La **pierre ponce** permet de réguler l'ébullition en favorisant la formation de bulles d'air au sein du liquide.

• Le **support élévateur** est un élément de sécurité : il permet de descendre rapidement le chauffe-ballon afin d'interrompre le chauffage en cas de besoin (emballement de la réaction).