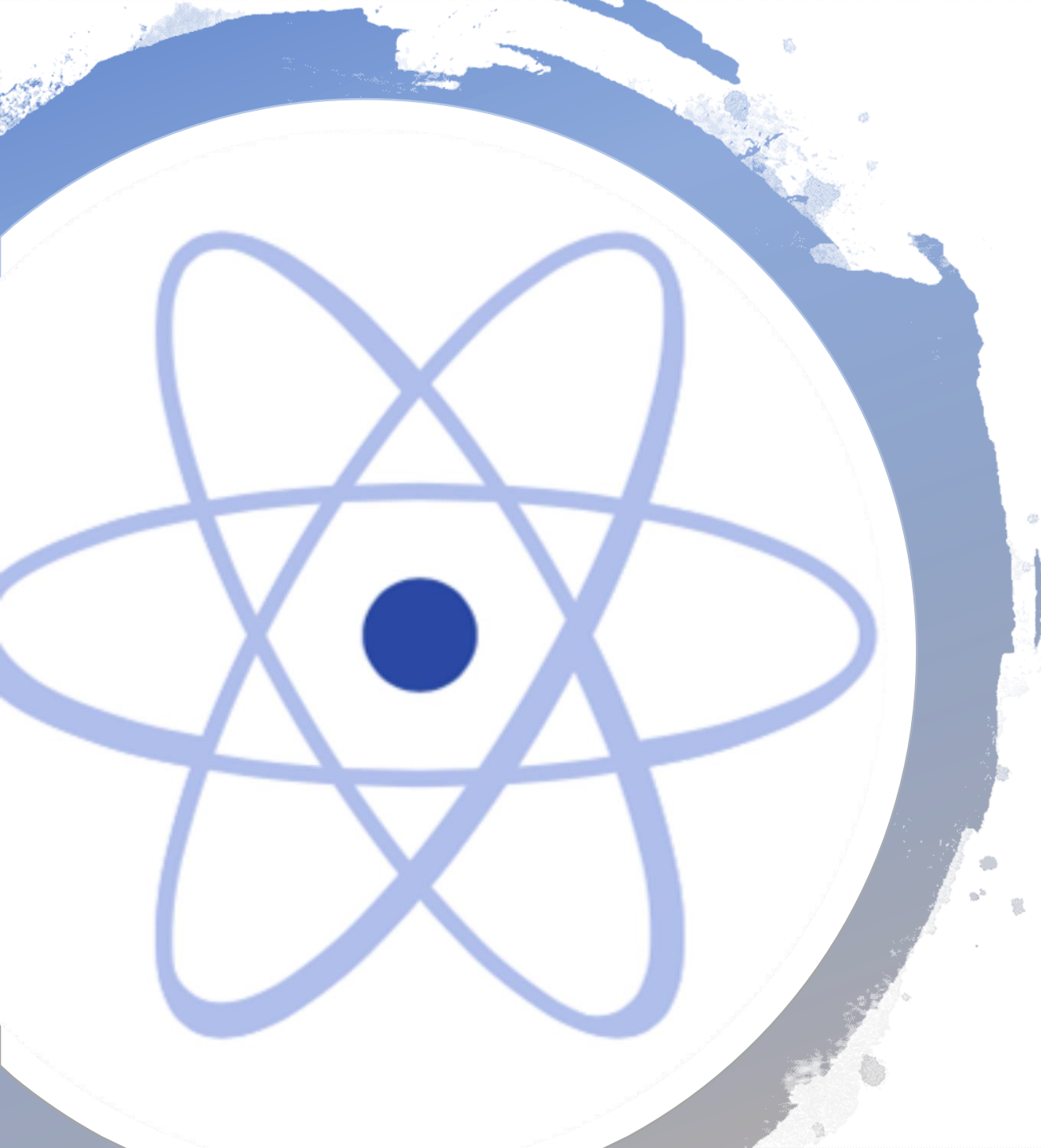




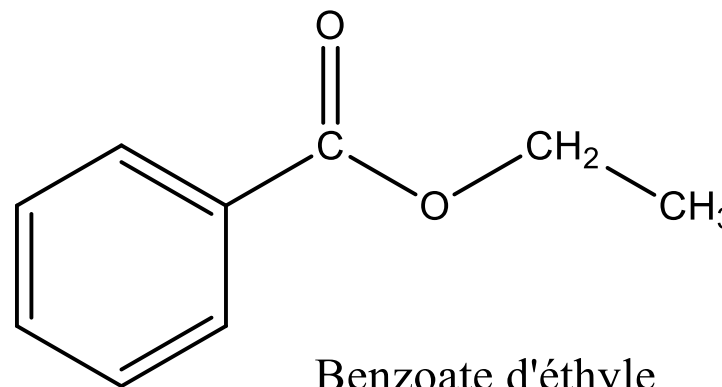
PHYSIQUE-CHIMIE

Terminale

Enseignement de spécialité de la voie générale

Enseignement SPCL de la filière STL de la voie
technologique

Stratégie de synthèse en chimie organique



- L'arôme de groseille naturel (huile essentielle) peut être **extrait** des **groseilles** par hydrodistillation. Cette huile essentielle contient majoritairement du **benzoate d'éthyle**.
Les rendements d'extractions sont très faibles et il n'y a pas suffisamment de groseilles pour répondre à la demande des consommateurs.
- Comment **synthétiser** et **analyser** l'arôme de groseille ?
- Comment optimiser le protocole opératoire pour synthétiser le benzoate d'éthyle **plus rapidement**, avec un **meilleur rendement**, en menant une **synthèse éco-responsable** ?



Stratégie de synthèse en chimie organique

B. Réalisation et optimisation de la synthèse de l'arôme de groseille

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

B.2 Analyses du produit formé

B.3 Optimisation de la synthèse



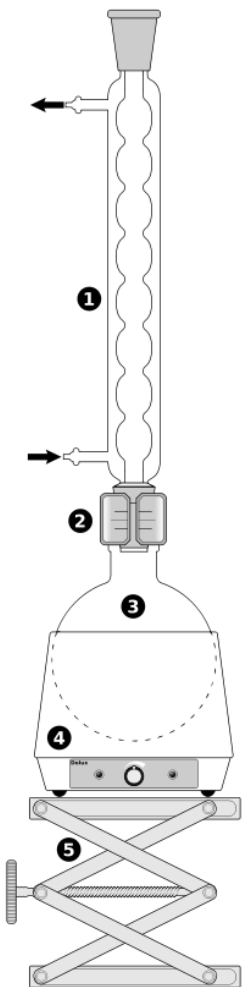
B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

a. Transformation des réactifs



Ballon (réacteur)

- $m = 3,0$ g d'acide benzoïque
- $V = 20$ mL d'éthanol
- 1 mL d'acide sulfurique concentré
- 1 h 30 de reflux



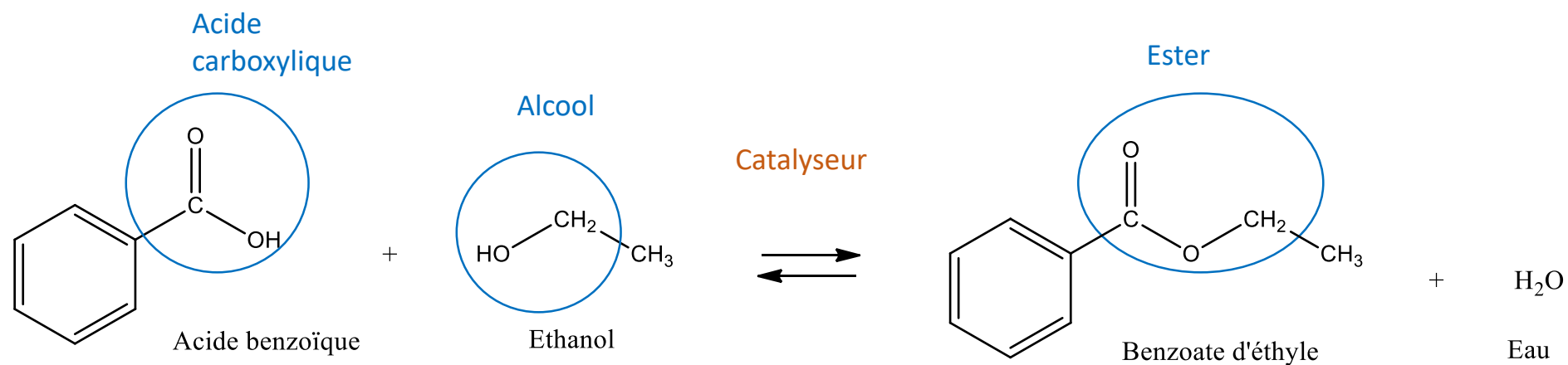


Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

a. Transformation des réactifs

Équation de la réaction modélisant la transformation

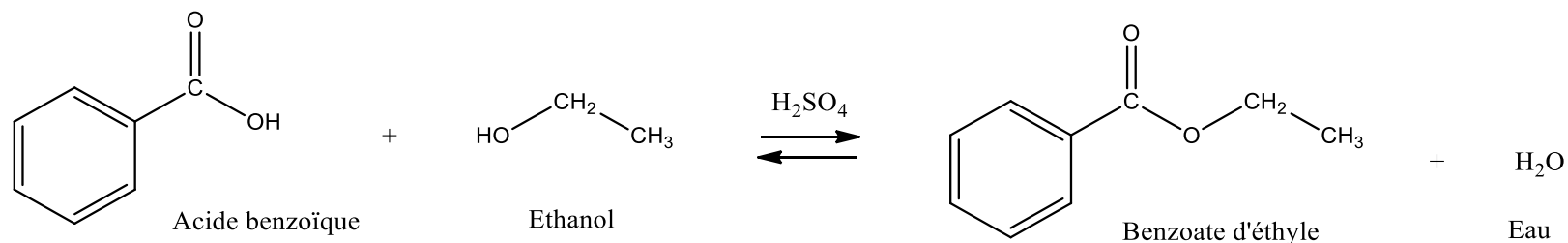




Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

b. Traitements du mélange: isolement du produit brut



Espèce chimique	Solubilité dans l'eau (g/L) à 25 °C	Solubilité dans l'eau salée (g/L) à 25 °C
acide benzoïque PhCOOH	3,40	$S_1 < 3,40$
ion benzoate PhCOO ⁻	400	$S_2 < 400$
éthanol C ₂ H ₅ OH	très soluble	soluble
benzoate d'éthyle PhCOOC ₂ H ₅	0,72	$S_3 < 0,72$





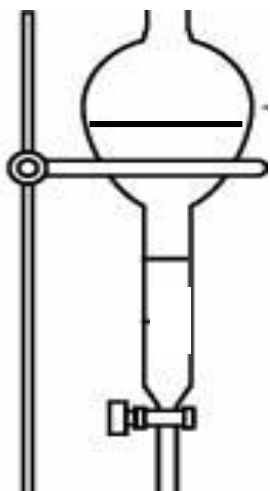
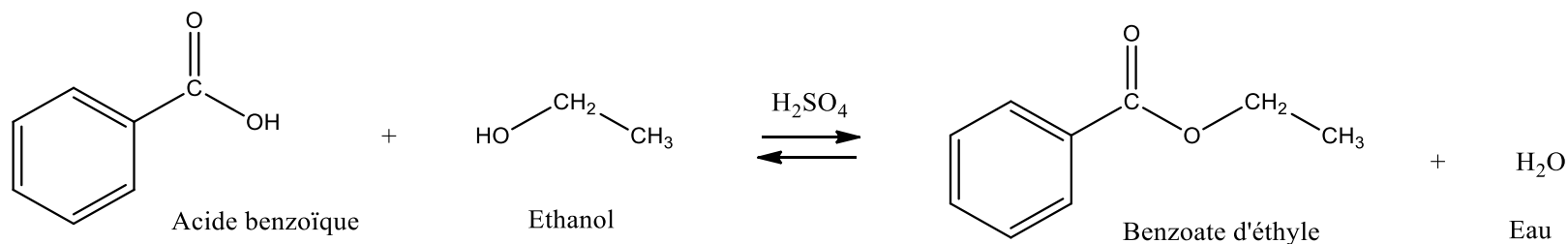
Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

b. Traitements du mélange: isolement du produit brut

▫ Ajout d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium

Objectif : diminuer la solubilité du benzoate d'éthyle restant en phase aqueuse afin qu'il passe dans la phase organique

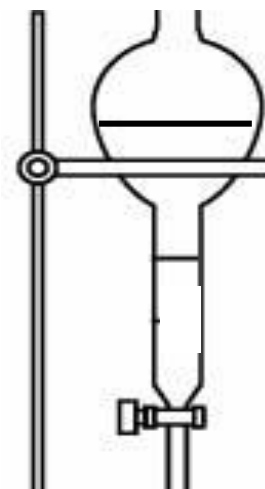


Phase organique

- $\text{PhCOOC}_2\text{H}_5$ ($d < 1$)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($d < 1$)
- PhCOOH
- Traces H_2O

Phase aqueuse

- H_2O (l)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- PhCOO^- (aq)
- SO_4^{2-} (aq)
- Na^+ (aq), Cl^- (aq)
- $\text{PhCOOC}_2\text{H}_5$ (aq) Traces



Phase organique

- $\text{PhCOOC}_2\text{H}_5$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- PhCOOH
- Traces H_2O

Phase aqueuse

- H_2O (l)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- PhCOO^- (aq)
- SO_4^{2-} (aq)
- Na^+ (aq), Cl^- (aq)



Stratégie de synthèse en chimie organique

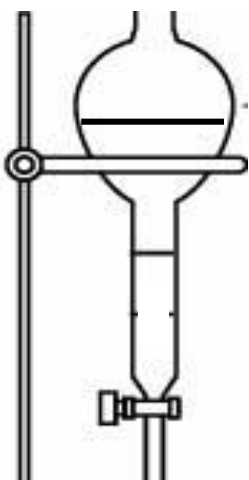
B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

b. Traitements du mélange: isolement du produit brut

- Ajout d'une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium

Objectif : éliminer l'acide benzoïque restant en phase organique

$\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$

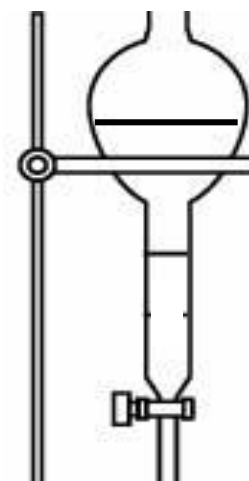


Phase organique

- $\text{PhCOOC}_2\text{H}_5$ ($d < 1$)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($d < 1$)
- **PhCOOH**
- Traces H_2O

Phase aqueuse

- H_2O (l)
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$
- $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

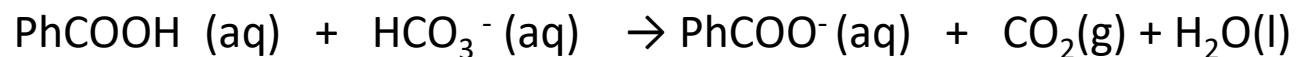
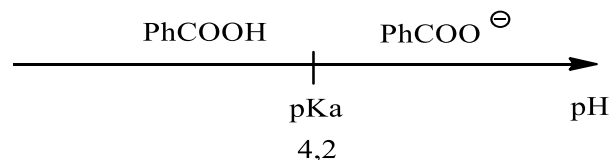


Phase organique

- $\text{PhCOOC}_2\text{H}_5$ ($d < 1$)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($d < 1$)
- Traces H_2O

Phase aqueuse

- H_2O (l)
- **$\text{PhCOO}^-(\text{aq})$**
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$
- $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$



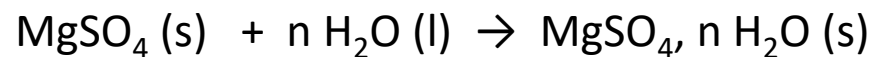


Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

b. Traitements du mélange: isolement du produit brut

- Séchage de la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre





Stratégie de synthèse en chimie organique

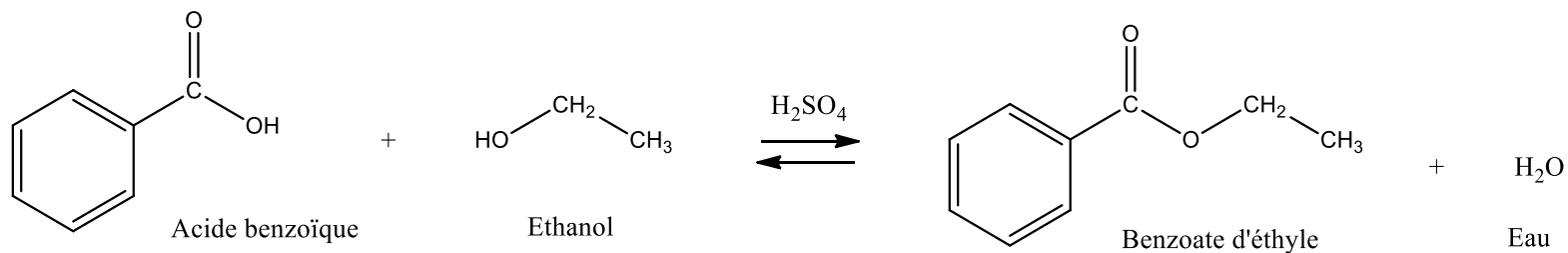
B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

c. Purification du produit brut par distillation fractionnée

Thermomètre
en tête de colonne

Réfrigérant droit

Allonge
de recette



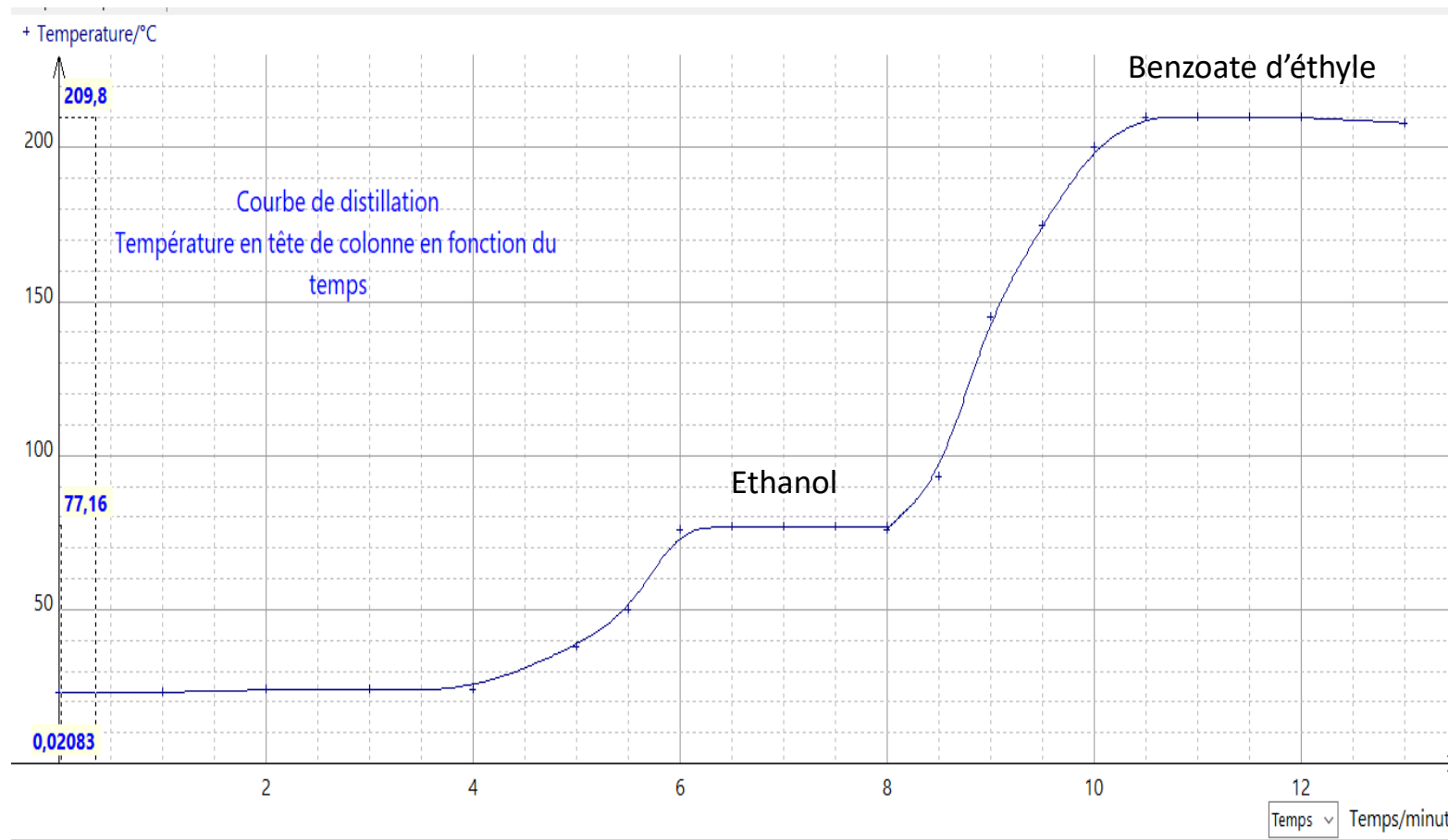
	Acide benzoïque	Ethanol	Eau	Benzoate d'éthyle
T ébullition (tables de données) sous P = 1 bar (°C)	250	79	100	213



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

c. Purification du produit brut par distillation fractionnée





Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

d. Bilan et capacités exigibles du programme

▫ Bilan

lorsqu'on fait réagir un **acide carboxylique** et un **alcool** en présence d'un catalyseur acide à chaud, on forme un **ester** et de l'eau.

L'ester obtenu doit être isolé des autres constituants du mélange :

- Traitement avec une solution saturée en chlorure de sodium pour **faire passer les traces d'ester de la phase aqueuse vers la phase organique**.
- Traitement avec une solution basique pour **éliminer les restes d'acide carboxylique** en phase organique.
- Séchage de la phase organique pour **éliminer les traces d'eau**.
- Distillation fractionnée pour **éliminer les traces d'alcool** qui n'ont pas réagi.



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.1 Synthèse du benzoate d'éthyle

d. Bilan et capacités exigibles du programme

▫ Classe de seconde générale et technologique

Capacité

- Réaliser le schéma légendé d'un montage à reflux.

Capacités expérimentales

- Mettre en œuvre un montage à reflux pour synthétiser une espèce chimique présente dans la nature.

▫ Classe de première enseignement de spécialité physique-chimie ou enseignement SPCL de première STL

Capacités

- 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.
- 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 légender.

Capacités expérimentales

- Mettre en œuvre un montage à reflux pour synthétiser une espèce chimique organique.
- Isoler, purifier et analyser un produit formé.

▫ Classe de terminale enseignement de spécialité physique-chimie ou enseignement SPCL de terminale STL

Capacité

- Familles fonctionnelles: acide, alcool, ester.
- Squelettes carbonés insaturés, cycliques.

Capacités expérimentales

- Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.
- Réaliser une distillation fractionnée.



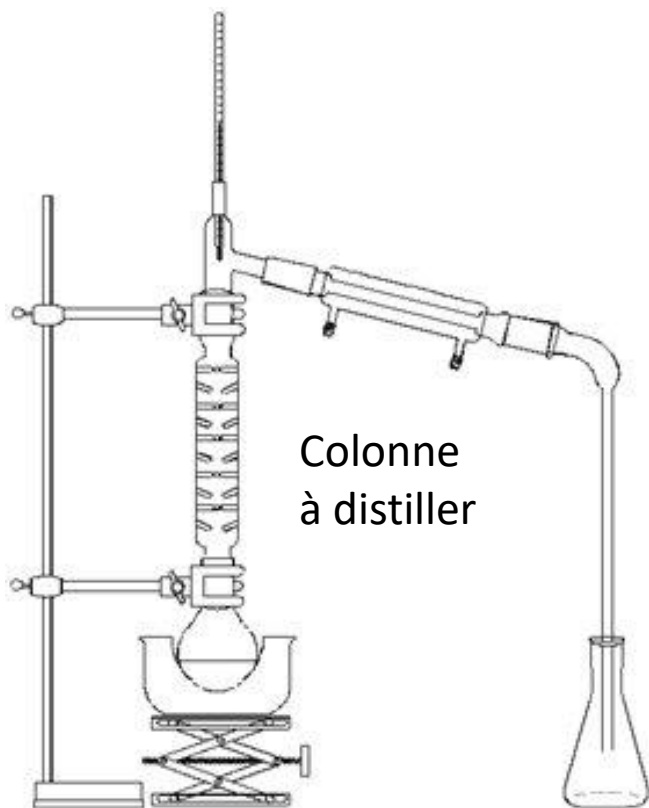
B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

a. Température d'ébullition



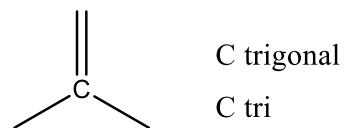
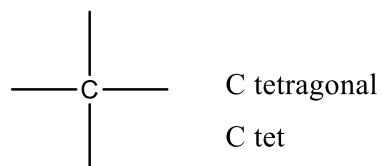
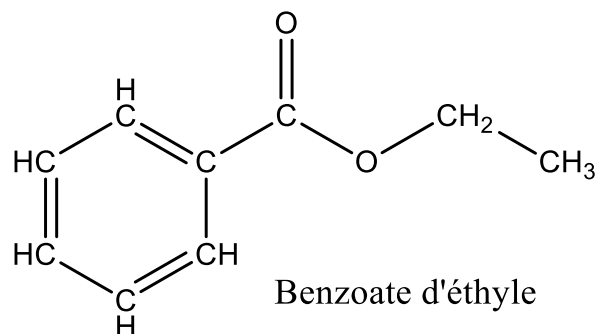
	Benzoate d'éthyle
T ébullition (tables de données) sous P = 1 bar (°C)	213
T ébullition (expérimentale) sous P = 1 bar (°C)	210 ± 1



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

b. Spectroscopie Infrarouge (IR)



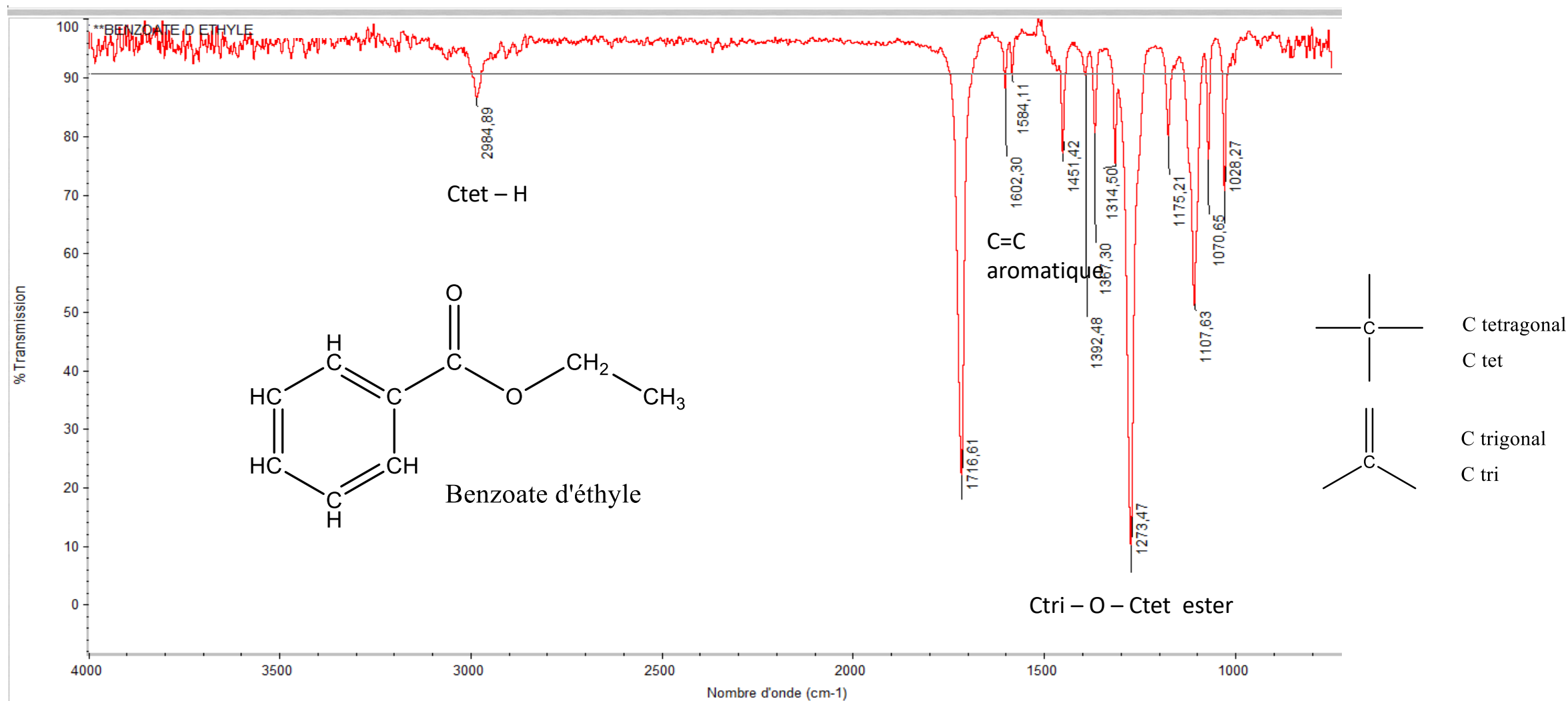
Benzoate d'éthyle commercial		Nature des liaisons	Vibrations
$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$			
2965		C _{tet} -H	Elongation
1716		C=O ester en alpha d'un cycle aromatique	Elongation
1602 - 1584 - 1451		C=C aromatique	Elongation
1273		C _{tri} -O-C _{tet}	Elongation



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

b. Spectroscopie Infrarouge (IR)





Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

b. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Benzoate d'éthyle commercial	Benzoate d'éthyle synthétisé	Nature des liaisons	Vibrations
σ (cm ⁻¹)			
2965	2920	C _{tet} -H	Elongation
1716	1720	C=O ester conjugué	Elongation
1602 - 1584 - 1451	1602 - 1583 - 1450	C=C aromatique	Elongation
1273	1275	C _{tri} -O-C _{tet}	Elongation



Stratégie de synthèse en chimie organique

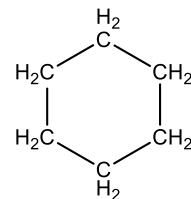
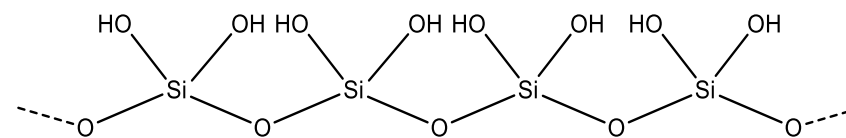
B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

c. Chromatographie sur couche mince (CCM)

- Phase stationnaire : silice hydratée (**polaire**)

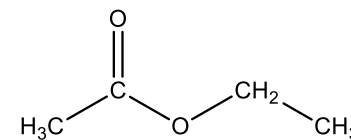
- Phase mobile ou éluant : cyclohexane (**apolaire**)
90%

- Révélateur : lampe UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

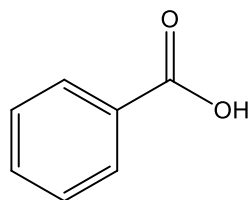


/

éthanoate d'éthyle (**polaire**)
10%



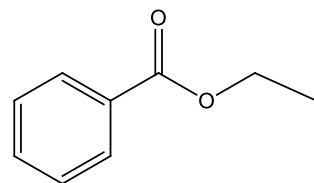
1. Acide benzoïque commercial



2. Benzoate d'éthyle brut

3. Benzoate d'éthyle purifié

4. Benzoate d'éthyle commercial



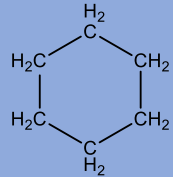
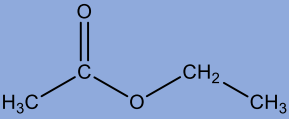
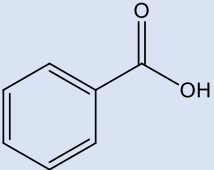
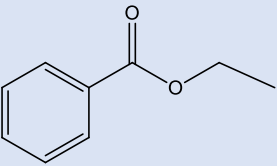
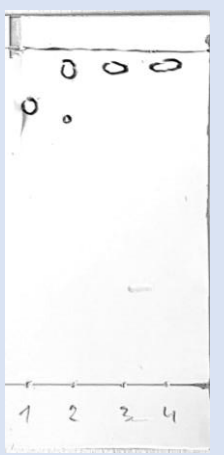


Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

c. Chromatographie sur couche mince (CCM)

- Phase stationnaire : silice hydratée (polaire)
- Phase mobile ou éluant : cyclohexane (apolaire) / éthanoate d'éthyle (polaire)
- Révélateur : lampe UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Phase mobile		 Cyclohexane /  Ethanoate d'éthyle				
Composition		90 / 10	70 / 30	50 / 50	30 / 70	10 / 90
1 : Acide benzoïque commercial  2. Benzoate d'éthyle brut 3. Benzoate d'éthyle purifié 4. Benzoate d'éthyle commercial 						



d. Rendement de la synthèse

	Avancement	Acide benzoïque	Ethanol		Benzoate d'éthyle	Eau
Etat initial	$x = 0$	$n_{ab} = \frac{m}{M} = 0,025 \text{ mol}$	$n_{eth} = \frac{\rho V}{M'} = 0,34 \text{ mol}$		0	0
Etat final	x_f					
Etat hypothétique (si la transformation était totale)	x_{max}					

L'acide benzoïque est le réactif **limitant** car il serait consommé en premier si la transformation était totale.

$$n_{\text{ester max}} = n_{ab} = 0,025 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad m_{\text{ester max}} = n_{\text{ester max}} \times M_{\text{ester}} = 3,7 \text{ g}$$

$$\text{Rendement de la synthèse} = \frac{m_{\text{ester purifié}}}{m_{\text{ester max}}} = 38 \%$$



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

e. Bilan et capacités exigibles du programme

▫ Bilan

Analyse qualitative

Pour **analyser** la présence et la pureté de l'arôme de groseille synthétisé, on met en œuvre **trois analyses** physico-chimiques et on **compare** les **résultats expérimentaux** obtenus sur le benzoate d'éthyle synthétisé et purifié avec des **données de la littérature scientifique** ou avec le **produit commercial**.

- Distillation fractionnée afin de **mesurer la température d'ébullition**.
- Spectre Infra-rouge pour **identifier la présence de bandes de vibrations des liaisons** covalentes caractéristiques d'un ester.
- Chromatographie sur couche mince pour **identifier la nature** du produit formé **et analyser sa pureté**.

Analyse quantitative

On mesure la masse d'ester synthétisé après purification puis on en déduit le **rendement de la synthèse**, connaissant la masse théorique d'ester maximale pouvant être obtenue.



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.2 Analyse du produit synthétisé et purifié

d. Bilan et capacités exigibles du programme

▫ Classe de seconde générale et technologique

Capacité

Identifier, à partir de valeurs de référence, une espèce chimique par ses températures de changement d'état

Capacités expérimentales

- Mesurer une température de changement d'état, réaliser une chromatographie sur couche mince
- Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour comparer une espèce synthétisée et une espèce extraite de la nature.

▫ Classe de première enseignement de spécialité physique-chimie ou enseignement SPCL de première STL

Capacités

- Identifier, dans un protocole, les étapes de transformation des réactifs, d'isolement, de purification et d'analyse (**identification, pureté**) du produit synthétisé.
- Déterminer, à partir d'un protocole et de données expérimentales, le rendement d'une synthèse.

Capacités expérimentales

- Isoler, purifier et **analyser** un produit formé.

▫ Classe de terminale enseignement de spécialité physique-chimie ou enseignement SPCL de terminale STL

Capacité

Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.

Capacités expérimentales

Réaliser une distillation fractionnée



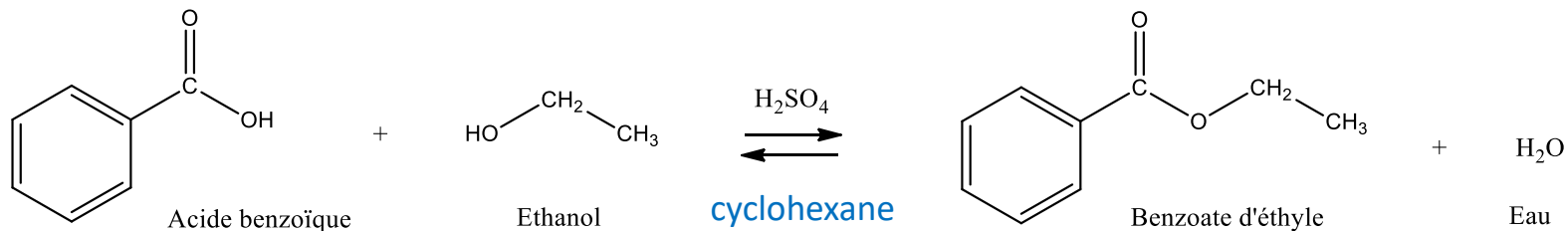
B.3 Optimisation de la synthèse



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.3 Optimisation de la synthèse

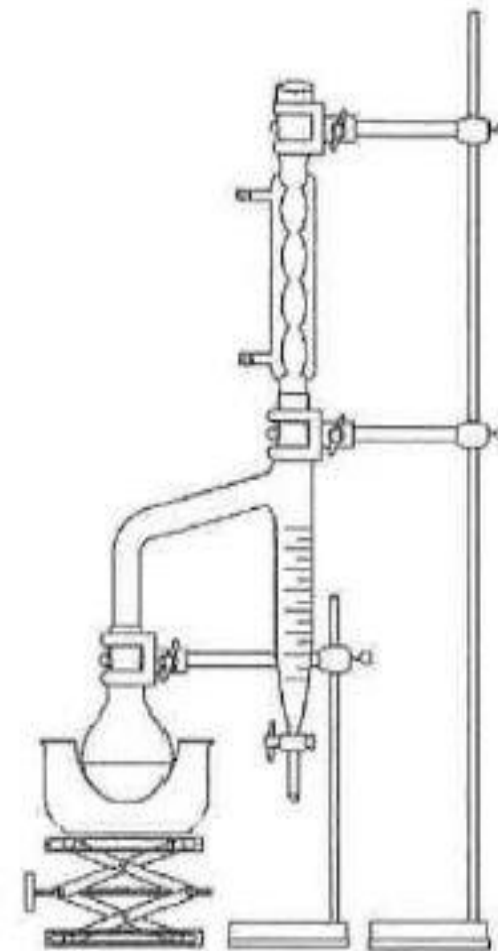
a. Optimisation du rendement de la synthèse



L'eau, peu volatile, est distillée en continue en présence de **cyclohexane** (mélange eau-cyclohexane $T_{eb} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $P = 1\text{ bar}$)

Dean Stark : dispositif permettant d'éliminer l'eau du milieu réactionnel afin de **déplacer l'équilibre dans le sens direct** et **augmenter ainsi le rendement** de l'estérification.

Chauffage au reflux
Avec Dean Stark

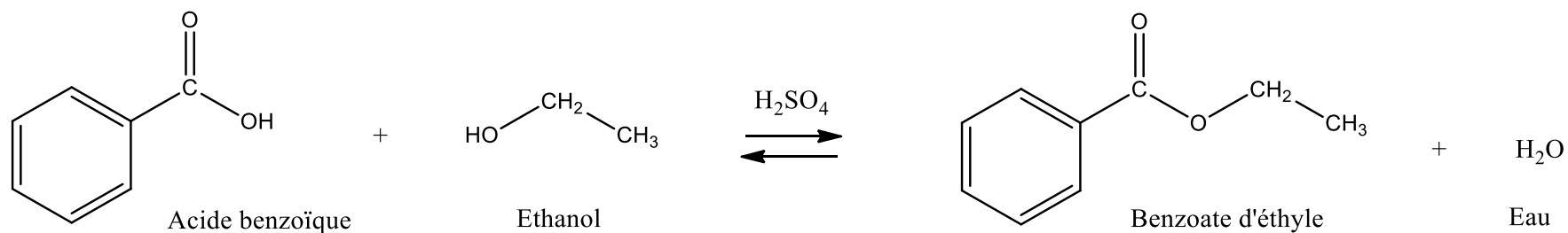




Stratégie de synthèse en chimie organique

B.3 Optimisation de la synthèse

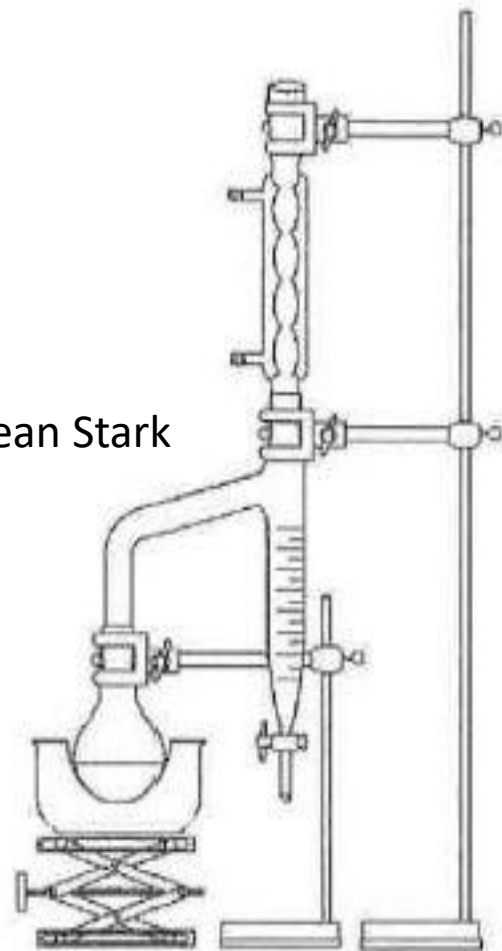
a. Optimisation du rendement de la synthèse



	Chauffage au reflux 1h30	Chauffage au reflux avec Dean Stark 1h30
Masse d'ester purifié (g)	1,4	1,8
Masse théorique d'ester (g)	3,7	3,7
Rendement de la synthèse (%)	38	49

Chauffage au reflux
Avec Dean Stark

Dean Stark



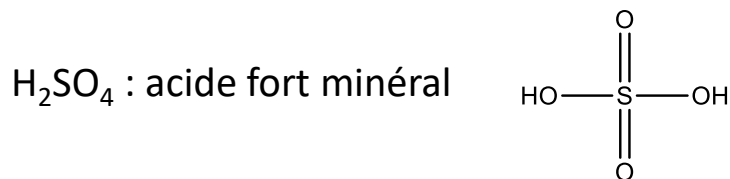


Stratégie de synthèse en chimie organique

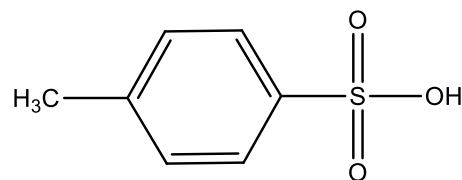
B.3 Optimisation de la synthèse

b. Optimisation de la vitesse

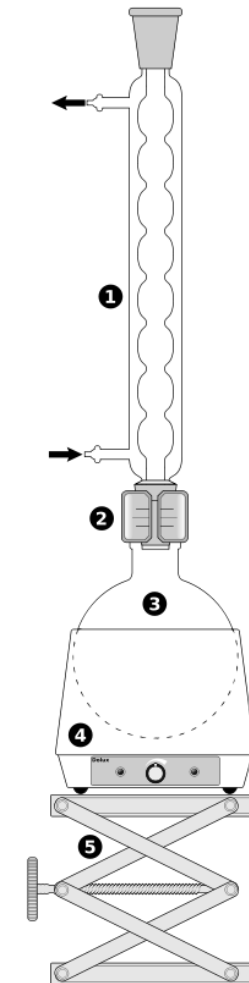
On mène en parallèle deux transformations avec deux catalyseurs pendant **1 h à reflux**.



APTS : acide paratoluènesulfonique : acide fort organique



	Sans catalyseur	Avec catalyseur	
		H_2SO_4	APTS
Masse d'ester purifié (g)	0	1,1	1,3
Masse théorique d'ester (g)	3,7	3,7	3,7
Rendement de la synthèse (%)	0	30	38



Remarque : sans catalyseur, le rendement de la synthèse est égal à 0 % dans les conditions opératoires de cette expérience (1h de reflux ; 3,0 g d'acide benzoïque et 20 mL d'éthanol). En attendant plus longtemps, on formerait de l'ester (arôme de groseille).



Stratégie de synthèse en chimie organique

B.3 Optimisation de la synthèse

c. Optimisation pour une synthèse éco-responsable

▫ Prix, toxicité et recyclage

Solvant	Ethanol	Cyclohexane	Ethanoate d'éthyle		Acide sulfurique concentré	APTS
Prix	50 euros le litre	70 euros le litre	67 euros le litre		27 euros le litre	285 euros le kilogramme
Pictogrammes						
Température d'ébullition (sous P = 1 bar)	79	81	77			

▫ Température des reflux

Solvant	Chauffage au reflux	Chauffage au reflux avec Dean Stark
Température du reflux (°C) Sous P = 1 bar	Ethanol 79	Mélange Eau – Cyclohexane 70



d. Bilan et capacités exigibles du programme

▫ Bilan

- La synthèse du benzoate d'éthyle a été optimisée en modifiant différents paramètres : comment fabriquer un arôme de groseille avec un meilleur rendement, plus rapidement, et tout en respectant des principes de la chimie verte et le développement durable.
- Optimisation du rendement : le rendement de la synthèse est plus élevé avec un chauffage à reflux muni d'un dispositif Dean Stark.
- Optimisation de la vitesse : la transformation est plus rapide avec le catalyseur APTS qu'avec l'acide sulfurique concentré et beaucoup plus rapide que sans catalyseur.
- Optimisation d'une synthèse éco-responsable :
 - l'acide sulfurique est beaucoup moins coûteux que l'APTS
 - la température de reflux avec le dispositif Dean Stark est plus basse que sans le dispositif Dean Stark.
 - l'éthanoate d'éthyle est un solvant moins toxique que le cyclohexane pour les analyses CCM.
 - les solvants cyclohexane, éthanol et éthanoate d'éthyle sont recyclables : ils sont purifiés par distillation fractionnée à des températures inférieures à 81 °C.



d. Bilan et capacités exigibles du programme

▫ Capacités

- Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.
- Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.

▫ Capacités expérimentales

- *Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.*



CONCLUSION

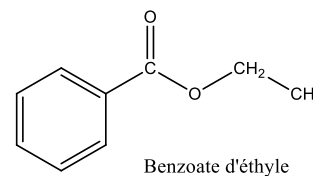


Stratégie de synthèse en chimie organique

Du laboratoire (de recherche et développement) à la production industrielle

▫ Phase 1 :

Planification de la synthèse d'une espèce chimique



▫ Phase 2 :

Mise en œuvre de la synthèse au laboratoire



▫ Phase 3 :

- Traitement du mélange obtenu afin d'isoler et de purifier l'espèce chimique
- Analyse de l'espèce chimique purifiée => identification => analyse qualitative => degré de pureté
- Mesure de la quantité d'espèces chimiques synthétisées => analyse quantitative => rendement

▫ Phase 4 :

Optimisation de la synthèse (rendement, vitesse, développement durable) => Stratégie de synthèse

▫ Phase 5 :

Changement d'échelle : du laboratoire (de recherche et développement) au site de production industrielle





Doctorat
Synthèses ou
procédés chimiques

Master
Synthèses ou
procédés chimiques

Licence Chimie ou
Physique-Chimie :
UNIVERSITE

ECOLE
INGENIEUR-ES

CPGE
PCSI-PC
et TPC

IUT Chimie ou
procédés
chimiques

STS Métiers de la
chimie ou pilotage
des procédés

Baccalauréat général ou Baccalauréat STL SPCL



Devenir technicien-ne, ingénieur-e ou chercheur-e
en synthèses ou procédés chimiques

