

LC9 : Synthèse chimique : aspects macroscopiques

Alexandre Koessler

Niveau : Terminale STL-SPCL

Élément imposé

Réaliser expérimentalement et interpréter une ou des électrolyses

Prérequis

- définition de la mole
- quotient réactionnel, constante d'équilibre
- incertitude de type A
- équations acides/bases, oxydants/réducteurs
- nomenclature, groupes caractéristiques
- montage à reflux

Expériences

- ☞ anode soluble en Cuivre
- ☞ estérification, Dean-Stark

Références

- [1] Raymond Grüber Elodie Martinand-Lurin. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique. La chimie, une science expérimentale.*
- [2] Florence Porteu-de Buchère. *L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier cours, montages et exercices corrigés.* Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, [2e édition]. édition, 2012.

Plan

1	Transformation électrochimique	3
1.1	L'électrolyseur	3
1.2	Sens d'évolution	4
1.3	Quantité d'électricité, rendement faradique	5
2	Synthèse organique	6
2.1	Équation bilan	6
2.2	Importance de la sécurité	7
2.3	Montage : aspect macroscopique et pratique	7
2.4	Rendement en synthèse organique, optimisation	8

Programme

Aspects macroscopiques	
Électrolyse, électrosynthèse. Applications courantes. Rendement faradique.	<ul style="list-style-type: none"> - Donner le principe d'une électrolyse. - Représenter un électrolyseur en précisant la polarité, le nom de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons, du courant. - Prévoir les réactions se déroulant aux électrodes et écrire les équations correspondantes, les couples redox impliqués étant connus. - Calculer le rendement faradique d'une électrolyse. - Citer quelques applications courantes des électrolyses et montrer que certaines permettent le recyclage de matériaux. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser expérimentalement et interpréter des électrolyses, dont celle de l'eau. - Réaliser une électrolyse à anode soluble et calculer son rendement.
Fiche de données de sécurité (FDS). Rendement de synthèse. Optimisation du rendement. Facteurs cinétiques. Chimie verte (par exemple : procédé sol-gel).	<ul style="list-style-type: none"> - Chercher et exploiter une FDS et repérer les données relatives à la toxicité des espèces chimiques. - Déterminer le rendement d'une synthèse en une ou plusieurs étapes. - Identifier les facteurs permettant d'optimiser le rendement : changement de réactif, excès d'un réactif, élimination d'un produit. - Identifier les facteurs permettant d'accélérer une réaction : changement de température, de concentration, utilisation d'un catalyseur. - Comparer des protocoles de synthèse et choisir le plus performant en termes de rendement, de coût et de respect de l'environnement, en s'appuyant sur les principes de la chimie verte.
	<p>Capacité expérimentale :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Choisir et mettre en œuvre une variante d'un protocole pour améliorer le rendement d'une synthèse.
Fonctions chimiques, groupes caractéristiques. Nomenclature. Estérification, oxydation d'un alcool, réduction d'une cétone. Hydrolyse, saponification. Montage de Dean-Stark. CCM.	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier les fonctions ester, anhydride d'acide, amide et chlorure d'acyle dans une formule chimique. - Associer un nom à une molécule organique simple. - Écrire l'équation de réaction d'estérification, d'oxydation d'un alcool ou de réduction d'une cétone, en milieu acide ou basique. - Écrire l'équation de réaction de formation d'un ester ou d'un amide. - Identifier les réactifs permettant de synthétiser un ester ou un amide donné. - Écrire l'équation d'hydrolyse d'un ester ou d'un amide en milieu acide ou en milieu basique. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser une synthèse suivant un protocole donné. - Réaliser un montage de Dean-Stark. - Mettre en évidence par une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool.
Distillation fractionnée. Hydrodistillation. Extraction, recristallisation.	<ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe d'une distillation fractionnée. - Expliquer le principe d'une hydrodistillation. - Choisir le solvant d'extraction ou de recristallisation à partir de données tabulées. <p>Capacité expérimentale :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser une hydrodistillation, une distillation fractionnée.
Spectroscopies UV-visible, IR et RMN.	<ul style="list-style-type: none"> - Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée. - Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée. - Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie. <p>Capacités numériques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tracer une droite d'étalonnage et déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'un tableau.

Introduction

Une transformation chimique est un changement d'état macroscopique que l'on peut souvent voir à l'oeil (création d'un solide, changement de couleur, création d'une nouvelle phase)

Définition

Transformation chimique :

Changement d'état d'un système chimique entre un état initial et final, ceci peut se modéliser par une ou plusieurs réactions chimiques

On parle d'échelle macroscopique aussi parce qu'on se place à un nombre d'entités chimiques de l'ordre de la mole ($\approx 10^{23}$ entités).

But

Avec quelques outils macroscopiques on va pouvoir optimiser des processus chimiques en chimie inorganique et en chimie organique.

1 Transformation électrochimique

1.1 L'électrolyseur

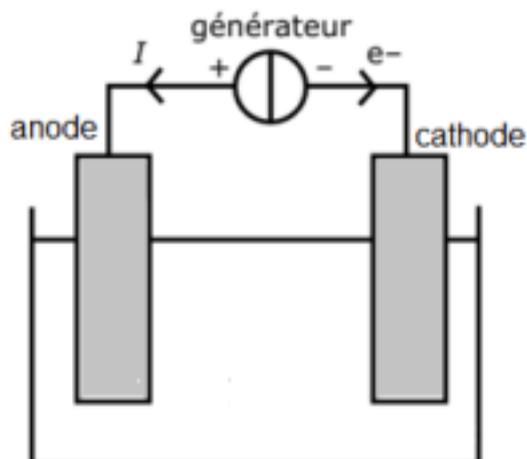
On prend l'exemple du couple rédox Cu^{2+}/Cu de demi-équation :



Les indices (aq) et (s) se réfèrent aux propriétés macroscopiques de la matière.

On souhaite faire comme dans l'industrie et purifier une plaque de cuivre solide. Pour cela, on va transformer $\text{Cu}_{(\text{s})}$ de la plaque en ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ solubles en solution. Les impuretés vont alors, soit se dissoudre aussi mais on pourra les enlever facilement soit ne pas se dissoudre. On va alors faire subir au cuivre une **oxydation**. On va ensuite déposer les ions cuivre en solutions sur une électrode neutre (en graphite) et les transformer en cuivre solide alors purifié. Le cuivre subit alors une **réduction**.

On a alors deux électrodes dont l'une subit une oxydation, c'est l'**anode** et l'autre subit une réduction, c'est la **cathode**. On voit de plus qu'il faut retirer des électrons de l'anode (cuivre solide à purifier) et en ajouter à la cathode (graphite), on fait cela en les reliant un générateur de la façon suivante :



Expérience

Anode soluble en cuivre - [2]-p.190

Lancer la manip assez tôt comme il faut la laisser tourner environ 10 min.

Pour calculer le rendement faradique dans la suite, il faut voir si on prend la masse de cuivre perdue à l'anode ou la masse de cuivre gagnée à la cathode. En sachant que cette dernière demande plus de temps puisque qu'il faut mesurer la masse l'électrode en graphite bien sèche (sortie de l'étuve) puis après électrolyse réussir à récupérer tous le cuivre formé (c'est difficile parce qu'il poreux et très friable) puis bien le sécher à l'étuve avec l'électrode de graphite.

↓ Transition

On voit qu'il faut apporter de l'énergie pour forcer une réaction on peut le quantifier grâce au quotient réactionnel.

1.2 Sens d'évolution

On va prendre ici un autre exemple dans lequel on peut introduire une constante de réaction K° . On prend la réaction d'oxydo-réduction entre les couples du zinc Zn^{2+}/Zn et du fer Fe^{2+}/Fe de demi-équation :

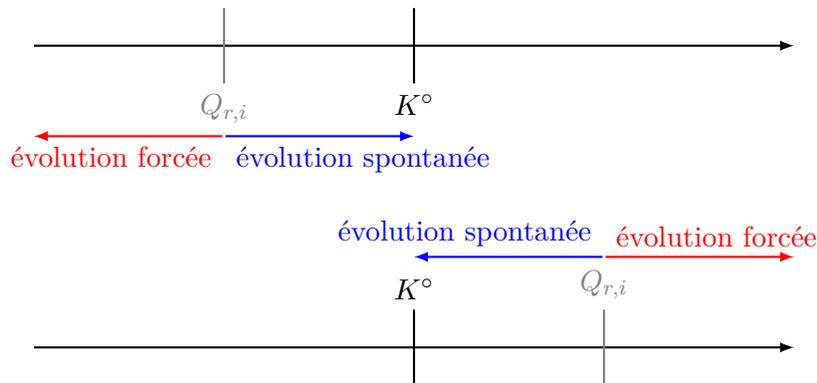


Et on prend la réaction suivante de constante de réaction $K^\circ = 10^{-11}$:



Comme cette réaction possède une constante de réaction très petite devant 10^{-4} , cette réaction n'est pas spontanée et il faut lui apporter de l'énergie pour qu'elle se réalise. On réalise donc aussi un électrolyseur pour faire cette réaction, on place alors une électrode de zinc à la cathode et une électrode en fer à l'anode.

Comme c'est une réaction forcée, elle a lieu dans le sens opposé au sens dans lequel elle se produit de manière spontanée. On peut résumer cela sur deux schémas selon le cas où son place : si le quotient réactionnel dans l'état initial $Q_{r,i}$ est supérieur ou inférieur à la constante de réaction.



Cette réaction à une application industrielle puisque la réaction forcée va former du zinc solide à partir d'ions zinc en solution (issus par exemple par dissolution de minerais) au dépens d'une électrode de fer qui va être consommé (pas grave parce que le fer c'est pas cher et les ions peuvent être réduits facilement).

↓ Transition

On va essayer quantifier tout ça maintenant (et puis faut bien faire une manip quantitative)

1.3 Quantité d'électricité, rendement faradique

On retourne maintenant sur l'exemple de l'anode soluble en cuivre et on souhaite calculer le rendement d'une telle électrolyse : le rendement faradique.

Pour cela, on définit d'abord les quantités d'électricités suivantes :

- une quantité d'électricité réelle ayant circulé dans l'électrolyseur noté $q_{\text{réel}}$ (en coulombs C), le générateur fournit une intensité I (en A) supposée constante durant la durée Δt (en s) de l'électrolyse (on peut faire l'intégrale de I obtenu sur **Latix-Prout**, c'est plus précis mais peut-être compliqué à expliquer à des élèves de lycée). On a alors :

$$q_{\text{réel}} = I \Delta t \quad (4)$$

- une quantité d'électricité utile ayant servi à déposer le cuivre purifié noté q_{utile} . En effet, il est pas sûr que tout le courant délivré par le générateur ait été utilisé pour la réduction du cuivre. Cette grandeur est définie comme :

$$q_{\text{utile}} = n(e^-) \mathcal{F} \quad (5)$$

avec $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ la constante de Faraday et $n(e^-)$ la quantité de matière d'électrons ayant servi à la réduction du cuivre (en mol).

On définit enfin le rendement faradique :

$$r = \frac{q_{\text{utile}}}{q_{\text{réel}}} = \frac{n(e^-) \mathcal{F}}{I \Delta t} \quad (6)$$

Dans le cas de notre expérience, la plaque de cuivre a perdu une masse

$$\Delta m = (0.061 \pm 0.002) \text{ g} \quad (7)$$

ce qui constitue une quantité de matière de cuivre consommé

$$n(\text{Cu}) = \frac{\Delta m}{M(\text{Cu})} = (9.6 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (8)$$

avec $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g mol}^{-1}$. On rappelle la demi-équation de la réduction du cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$), ainsi pour une mole de cuivre consommée, on a formé deux moles d'électrons d'où

$$n(\text{Cu}) = \frac{n(e^-)}{2} \Rightarrow n(e^-) = 2n(\text{Cu}) = (1.92 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (9)$$

On en déduit la quantité d'électricité utile

$$q_{\text{utile}} = n(e^-) \mathcal{F} = (185 \pm 6) \text{ C} \quad (10)$$

on calcule aussi la quantité d'électricité réelle en sachant qu'un courant $I = (196 \pm 2) \text{ mA}$ a circulé pendant $\Delta t = (950 \pm 1) \text{ s}$

$$q_{\text{réel}} = I \Delta t = (186 \pm 2) \text{ C} \quad (11)$$

On en déduit le rendement faradique :

$$r = \frac{q_{\text{utile}}}{q_{\text{réel}}} = 0.99 \pm 0.03 = 1 \quad (12)$$

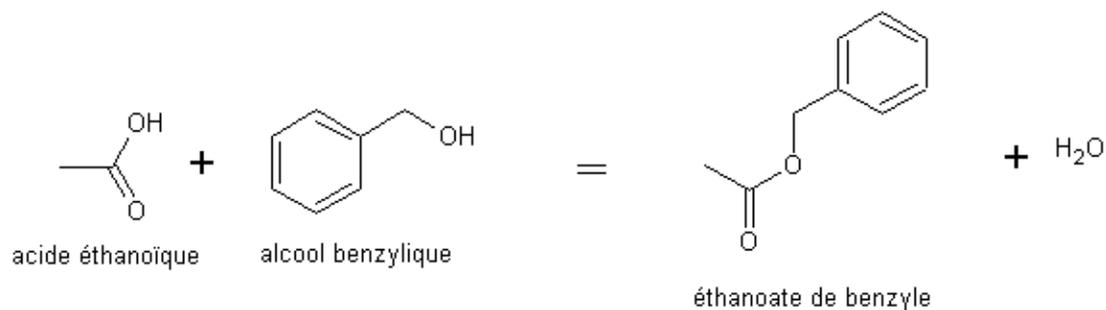
↓ Transition

On voit qu'il est facile à voir de faire une électrolyse avec un bon rendement et comment ça se passe en synthèse organique ?

2 Synthèse organique

2.1 Équation bilan

On se place à l'échelle macroscopique pour écrire les équations bilans. Par exemple pour l'estérification, une mole d'alcool benzylique réagit avec une mole d'acide éthanoïque pour former une mole d'acétate de benzyle et une mole d'eau.



On a mis un égal lors de l'écriture de l'équation-bilan car on ne sait pas si cette réaction est totale (si elle l'est on va mettre une flèche). En fait, la réaction d'estérification est équilibrée ce qui impose bien de mettre un égal comme pour les réactions acides/bases et rédox.

Comme pour la majorité des synthèses orga, on a besoin d'un solvant qui solubilise bien nos réactifs, ici on va prendre le cyclohexane.

2.2 Importance de la sécurité

On a utilisé ces espèces chimique pour réaliser notre estérification mais avant de manipuler il faut savoir repérer les sigles sécurité :

Nom	Formule brute	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Densité	Température d'ébullition/-fusion $T_{éb}/T_{fus}$	Sécurité
Alcool benzylique	C ₇ H ₈ O	108.14	1.045	$T_{éb} = 205^{\circ}\text{C}$	
Acide éthanoïque	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	1.049	-	 
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16	0.779	$T_{éb} = 81^{\circ}\text{C}$	   
Acide para-toluènesulfonique (APTS)	C ₇ H ₈ O ₃ S, H ₂ O	190.22	-	$T_{fus} = 103^{\circ}\text{C}$	



En gros, ici il faut porter des lunettes et des gants et bien manipuler sous hotte.

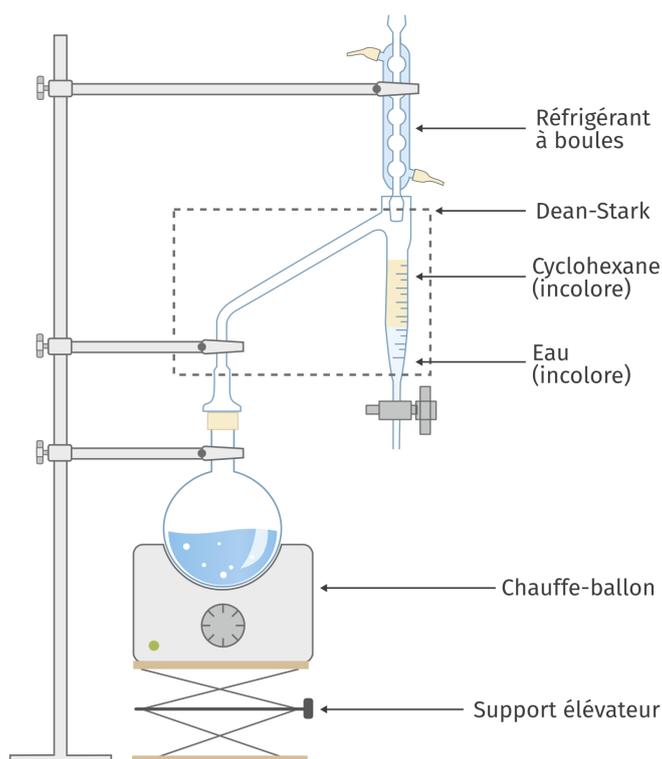
↓ Transition

Maintenant qu'on sait ce qu'il faut mélanger et avec quelles précautions comment on va réaliser notre réaction d'estérification ?

2.3 Montage : aspect macroscopique et pratique

On va utiliser un montage bien connu, c'est-à-dire une montage à reflux. Mais on voit que pour une estérification, on produit de l'eau donc si on arrive à l'enlever du milieu réactionnel on va pouvoir faire

avancer notre réaction dans le sens direct de la formation de l'ester. Pour ce faire, on va utiliser un appareil de Dean-Stark que l'on va intercaler entre le réfrigérant à boule et le ballon de notre montage à reflux.



(13)

👨‍🔬 Expérience

Estérification avec montage de Dean-Stark - [1]-p.403

Se rapporter au bouquin pour les quantités. Calorifuger le tout avec de l'alu pour accélérer le chauffage. Bien remplir à ras bord le Dean-Stark avec du cyclohexane avant de commencer la réaction. Attention à ne pas dépasser environ 50°C au-dessus de la température d'ébullition du cyclohexane lors du chauffage (proche de la température de flamme).

Le principe est simple puisque lorsque le milieu réactionnel va commencer à bouillir le cyclohexane va emporter avec lui la faible quantité d'eau dû à l'équilibre d'estérification. Ces vapeurs vont se condenser au dessus du Dean-Stark et l'eau étant plus dense que le cyclohexane, elle va alors aller au fond de la burette et pousser du cyclohexane à nouveau dans le milieu réactionnel. On arrive alors à enlever l'eau dès qu'elle est produite par la réaction et force la réaction à se faire.

Lorsque la quantité d'eau dans le Dean-Stark n'évolue plus, on sait alors que la réaction est finie.

↓ Transition

Comment on peut optimiser cette réaction et comment le quantifier ?

2.4 Rendement en synthèse organique, optimisation

Une manière simple d'estimer le rendement ici et de mesurer le volume d'eau et d'en déduire la quantité de matière d'eau produite. Sinon il faut cristalliser et sécher notre ester (ou l'extraire si c'est une huile) et mesurer sa masse pour en déduire sa quantité de matière produite n_{exp} .

On veut comparer cette quantité de matière produite expérimentalement à la quantité de matière théorique n_{th} produite si la réaction est totale. Pour cela, on fait un tableau d'avancement.

On peut alors calculer le rendement de cette synthèse par :

$$\eta = \frac{n_{exp}}{n_{th}} \quad (14)$$

Comment alors optimiser cette réaction ? On va utiliser une espèce chimique qui va interagir avec les réactifs pour augmenter la quantité d'ester produite mais elle va être reformer de manière intact après cette interaction. On appelle cette espèce chimique un **catalyseur**. Dans notre cas, on va utiliser un acide (APTS) qui va libérer des ions H^+ dans le milieu réactionnel et ceux-ci vont servir de catalyseur.

Expérience

Esterification avec catalyse acide - [1]-p.403

Refaire l'expérience avec de l'APTS et vérifier que le rendement est supérieur. On peut aussi lancer les deux expériences en même temps.

Du coup, on a vu qu'un catalyseur permettait de gagner en rendement mais on comprend pas pourquoi c'est le cas. Pour cela, il nous faut des outils microscopiques à savoir les mécanismes réactionnels que l'on va voir dans une autre leçon.

Remarque

On peut rajouter une partie analyse avec CCM, spectro, etc... comme c'est dans le programme. En gros, cette leçon est sympa s'il n'y a pas d'élément imposé en électrolyse, comme ça on peut faire que de l'orga et c'est plus clair. Elle est encore plus sympa si dans le titre il y a aussi les aspects microscopiques comme ça on peut faire une partie plus intéressante sur les mécanismes et pousser la discussion sur les flèches.

Conclusion

On peut faire de la chimie avec des outils macroscopiques et réussir à optimiser certaines synthèses mais il nous faut tout de même des outils microscopiques pour mieux comprendre :

- polarité
- électrophilie, nucléophilie
- catalyseur
- mécanismes réactionnels

Compléments

Question

- **Il y avait pas mal de contenu, quel serait le message que tu voudrait faire passer** On peut faire de la chimie avec des outils macro
- **Quel est le problème pour le calcul de rendement avec la mesure de la masse perdue de l'électrode de cuivre** Il faudrait plutôt peser la quantité de Cu produite. Mais ici c'est assez poreux donc riche en eau, il faudrait du temps pour passer tout ça à l'étuve etc..

- **Ça paraît surprenant l'utilisation de cette manip comme synthèse puisqu'il n'y a pas réorganisation de matière** Oui c'est bizarre de dire synthèse inorganique pour une électrolyse (c'est pour ça que j'ai changé le nom de la partie I dans ce rapport)
- **Quelle autre manip d'électrolyse ?** Il pourrait y avoir d'autre manip comme l'électrolyse de l'eau
- **A quoi ça sert l'électrolyse de l'eau** Production de O_2 et de H_2 . O_2 pour le médical? O_2 pour la pile à combustible
- **Autres méthodes pour avoir de l'oxygène pur à partir de l'air ?** On va une distillation sur de l'air liquide et on récupère aussi comme ça des gaz rares
- **On peut produire quoi d'autre avec l'électrolyse d'une espèce chimique en abondance sur la Terre ?** Par électrolyse du sel, on produit du dichlore et du sodium métallique
- **Le dichlore ça ressemble à quoi ?** Gaz verdâtre **Et les autres éléments de la même colonne ?** Dibrome : liquide brun, Diode : solide violet
- **D'autres éléments liquides à température ambiante ?** Dibrome, Mercure, Galium et Cesium.
- **Ca s'appelle comment la réaction de la manip du cuivre** Anode soluble pour purification
- **Probleme avec la ddp qu'on a imposé qui est trop grande** Il faudrait sans doute mettre une ddp plus faible, en gros éviter de produire du H_2 sur le graphite
- **Autre manip de "synthèse" électrochimique ?** Synthèse d'un benzaldehyde par oxydation
- **Problèmes de sécu, qu'est ce que tu as fait de mal ?** Trop soulever la vitre et éteint la hotte pour faire moins de bruit (en fait faut pas tant pis si les correcteurs n'entendent rien s'ils veulent entendre il viennent voir)
- **Laquelle des 2 manips est potentiellement la plus dangereuse pour les élèves ?** celle avec l'électricité
- **Comment est ce qu'on valide que la réaction a été bien faite, et comment on l'optimise ?** Contrôle -> ça peut être bien de faire une analyse.

Commentaire

- Message global pas clair. En même temps le programme est chelou. Ca part vite en leçon de choses, mais en même temps c'est compliqué
- Peut-être parler vite fait de chimie verte à un moment comme c'est aussi dans le programme.
- La catalyse ça arrive un peu comme un cheveu sur la soupe (j'ai essayé de le rendre un peu mieux dans ce rapport)
- Rendement sans Dean-Stark, 65% et après chercher mieux
- Attention au Dean-Stark, pas plus de $50^\circ C$ au dessus de la température d'ébullition.
- La tendance devrait être au décloisonnement, peut être éviter de faire une partie inorganique, et une partie orga
- Ta conclusion de dire que les outils microscopiques sont important c'est bien. Là on est dans une démarche cuisine, il va falloir passer à une étape où on comprend ce qui se passe. Peut être dire qu'en chimie, on mélange des choses comme ça, tant qu'on arrive pas à décrire ce qui se passe, ça reste un peu de la magie. Et après, quand on décrit microscopiquement ce qui se passe, là c'est mieux.

- Niveau optimisation : comment niveau thermo on avance l'équilibre / Niveau cinétique : comment on fait pour aller plus vite ?
- Niveau coût/respect de l'environnement. Le coup de l'estérification au micro onde c'est cool.
- Il y a un truc qui a choqué le jury : confusion anode cathode oxydation réduction. Ça change jamais : la réduction est à la cathode. Après les pôles + et - change selon qu'on est en pile ou en électrolyse.
- Peut être éviter les redites de schémas surtout éviter de refaire trois fois le schéma de l'électrolyseur au tableau
- Peut être insister sur le quotient réactionnel et dire que c'est quand même un peu magique que cette grandeur à l'équilibre est égale à la constante de réaction (constante thermo). Bien distinguer les deux.
- Attention aux typo : privilégier le petit q pour les charges, et les grands Q pour les quotients réactionnels.
- Tu as bien mis l'accent sur les flèches c'est bien. Peut être insister encore plus : le égal pour la réaction, et la flèche simple avec le Dean-Stark
- Ça manquait un peu de ciment pour que ça soit un truc facile à suivre
- Il manquait 2/3 trucs dans les prérequis.
- Le tableau était bien tenu. Bonne prise de note