

V2-SYNTHESE ORGANIQUE

Classes concernées : 2^{nde}, TS, TS spé

Biblio : Livres de 2^{nde}, TS et TS spé Hachette + BO + accompagnements + internet
http://www.discip.ac-caen.fr/phch/lycee/terminale/C_synth_meth_ethyl/C_synth_meth_ethyl.htm

Prérequis pour les Term S : la chimie organique de 1^{ère} S et une bonne connaissance du matériel de synthèse organique

Prérequis pour les 2^{de} : extraction, séparation, identification

INTRODUCTION

De nombreuses espèces chimiques présentes dans la nature sont importantes pour l'homme qui, au cours de son histoire, a cherché à les exploiter. C'est la raison d'être des approches expérimentale et historique de l'extraction. Les besoins et les impératifs économiques ont amené l'homme à ne pas se limiter aux ressources naturelles et à élaborer une chimie de synthèse. Que ce soit dans divers domaines comme l'agriculture, l'habillement, l'hygiène et santé ou le sport, les produits manufacturés sont élaborés le plus souvent à base de composés organiques synthétisés.

Nous verrons dans ce montage 2 applications et mettrons en évidence pour la 2^{ème} la possibilité de contrôle de l'état final du système étudié.

I. SYNTHESE D'UN POLYAMIDE : le nylon 6,6

(2^{nde} et TS spé)

1. Introduction

En 2^{nde}, on introduit la chimie organique et notamment la synthèse comme un palliatif à l'extraction, souvent plus onéreuse, des composés naturels.

La soie naturelle, issue des vers à soie, a longtemps été utilisée pour la confection de draperies destinées entre autres à l'habillement. Cependant, les difficultés d'approvisionnement en matière première et la maladie du ver, couplées à l'émergence au XIX^{ème} siècle de la chimie organique, ont rapidement permis le développement (1935 par Wallace Carothers) de fibres synthétiques régulières, élastiques, résistantes et peu coûteuses, utilisées notamment pour les parachutes des GI's pendant la 2^{nde} guerre mondiale : le **NYLON** (New-York LONDON).

C'est un polyamide obtenu par une réaction de polycondensation, mettant en jeu dans le cas du nylon 6,6 :

- une diamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$
- un diacide : $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}_2\text{H}$ avec $n = 4$ ou 6 et $p = 4$ ou 8

2. Synthèse

Les conditions industrielles sont difficilement reproductibles en lycée. Aussi la synthèse est réalisée avec un dérivé du diacide, le **dichlorure d'acyle** ($\text{Cl}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}-\text{Cl}$) en solution dans le dichlorométhane et l'**hexane-1,6-diamine** (ou hexaméthylènediamine) en solution aqueuse.

- Matériel
- un bécher
 - une baguette en verre + crochet
 - le dichlorure d'acyle (1)
 - l'hexaméthylènediamine (2)

Protocole

- dans le bécher, verser avec précaution 10mL de (1) en solution à 5% w.
- faire couler lentement le long de l'agitateur, afin d'éviter le mélange, la solution (2) à 5% w.
- observer l'interface des 2 solutions, puis, à l'aide d'un crochet, tirer sur l'un des points afin d'en extraire un fil, qu'il est possible d'enrouler sur une baguette en verre.



II. SYNTHESE D'UN ARÔME : l'acétate de benzyle

(2^{nde}, TS et TS spé)

Certains esters sont responsables du parfum des fleurs, d'autres participent à l'arôme des fruits, d'autres enfin (les phéromones) permettent aux insectes de communiquer ou de se défendre.

L'acétate de benzyle est un ester présent dans un extrait de jasmin. Il est donc utilisé en parfumerie. Afin de répondre à une grande consommation, on préfère le synthétiser que de l'extraire (approche de 2^{nde})

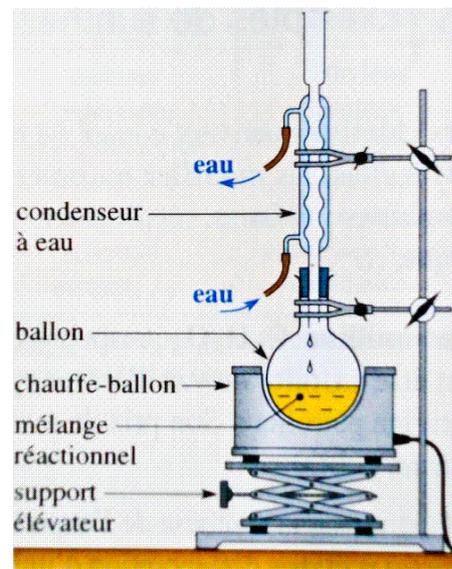
1. Synthèse

Matériel

- un ballon de 100mL
- un chauffe-ballon
- un élévateur
- un condenseur à eau
- un statif avec pinces
- grains de pierre ponce
- 10 gouttes de H₂SO₄ conc. (ou pointe de spatule d'APTS)
- 20mL d'alcool benzylique pur (T_{eb} = 205°C)
- 30mL d'acide éthanoïque pur (T_{eb} = 118°C)
- 1 éprouvette graduée de 50 mL

Protocole

- placer dans le ballon les réactifs (éprouvette) + le catalyseur + la pierre ponce.
- réaliser le montage ci-contre.
- porter à reflux doux pendant 30 minutes. (⚠ : bien faire circuler).
- en maintenant la circulation d'eau, laisser refroidir le mélange réactionnel d'abord à l'air ambiant puis en plongeant le ballon dans de l'eau froide.



2. Séparation et purification

(purification : uniquement TS)

Matériel

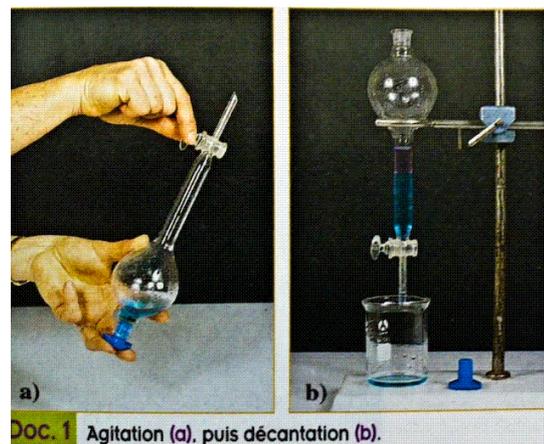
- | | | |
|---|---|-----------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> - 50 mL d'une solution de chlorure de sodium saturée - un erlenmeyer de 100mL - une ampoule à décanter avec bouchon | } | 2^{nde} et TS +spé |
| <ul style="list-style-type: none"> - un entonnoir + coton (ou papier filtre) - 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (1mol.L⁻¹) - 30 mL d'eau distillée - sulfate de magnésium anhydre | } | TS +spé seulement |

Protocole

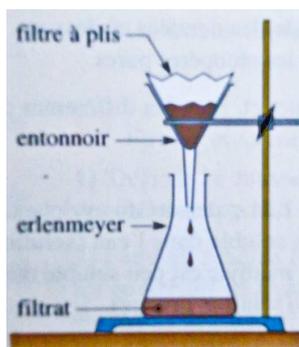
- verser le contenu du mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter en prenant soin de filtrer les grains de pierre ponce.
- rajouter les 50 mL d'eau salée.
- agiter prudemment en dégazant, laisser décanter puis éliminer la phase aqueuse inférieure.

On s'arrête ici en 2^{nde} pour ce qui est de la séparation. On passe alors directement à la CCM.

En TS, on continue par une purification :



Doc. 1 Agitation (a), puis décanter (b).



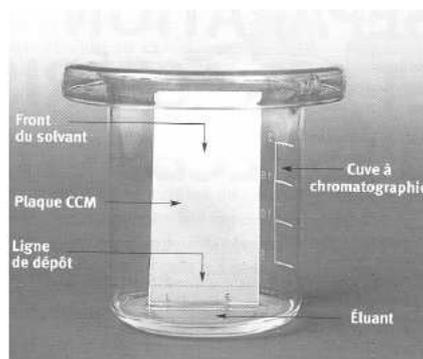
- ajouter à la phase organique restée dans l'ampoule les 50 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium (neutralisation).
- lorsque le dégagement gazeux s'atténue, dégazer et en alternance agiter pour favoriser le lavage de la phase organique.
- lorsque le dégagement cesse, laisser décanter et éliminer la phase aqueuse.
- rincer la phase organique avec l'eau distillée.
- la sécher sur MgSO₄.
- filtrer sur coton ou papier filtre (voir ci-contre) et récupérer le distillat organique

dans l'erenmeyer.

3. chromatographie sur couche mince (CCM)

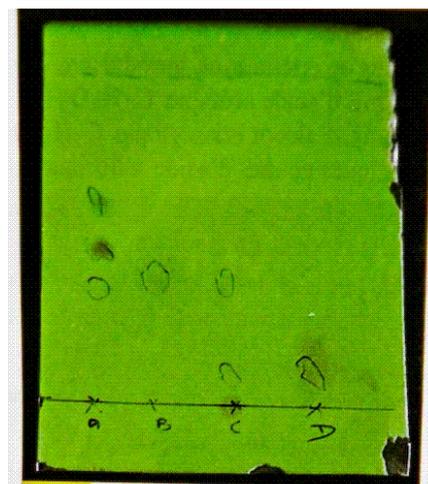
Matériel

- un bécher de 100 mL
- 4 tubes à essais
- une plaque de silice
- un verre de montre
- 10 mL d'éluant : acétate d'éthyle/cyclohexane (1/10)



Protocole

- verser un fond d'éluant dans le bécher
- diluer les substances à analyser. Ajouter à 2 mL d'éluant dans 4 tubes à essais puis :
 - 2 gouttes d'extrait de jasmin
 - 2 gouttes de distillat
 - 2 gouttes d'acétate de benzyle
 - 2 gouttes d'alcool benzylique
- tracer une ligne à 1 cm du bas sur la plaque de silice et déposer en 4 points les 4 solutions dilués.
- laisser éluer jusqu'à 1 cm du bord supérieur et après séchage, observer sous UV.
- il est possible de déterminer les rapports frontaux (R_f et TS).



Doc. 8 Chromatogramme de l'huile essentielle de jasmin (A), de l'acétate de benzyle de référence (B), du produit de la réaction de l'acide acétique avec l'alcool benzylique (C) et de l'alcool benzylique (D).

Transition : on observe qu'il reste du réactif dans le distillat. En TS, on peut ainsi aborder la notion d'équilibre chimique et essayer de le quantifier.

III. DETERMINATION DU RENDEMENT DE SYNTHÈSE D'UN ESTER : l'éthanoate d'éthyle (TS)

La synthèse proposée est la suivante : $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} = \text{CH}_3\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Pour mettre en évidence le caractère équilibré de la réaction, on cherche à quantifier l'acide éthanóïque présent en solution lorsque l'équilibre est atteint. Pour cela, on titre la solution par de la soude de concentration connue.

Matériel

- un erlenmeyer avec réfrigérant à air
- un bain-marie avec thermomètre
- une pipette jaugée de 1 mL
- une burette de 25 mL
- 0,1 mol d'acide éthanóïque (# 6,75 mL)
- 0,1 mol d'éthanol absolu (# 6,85 mL)
- 0,5 mL de H_2SO_4 conc. (18 mol/L.)
- soude à 3 ou 4 mol.L⁻¹
- phénolphtaléine

Protocole

⚠ : gants et lunettes de protection

- Mettre les produits dans un ballon à fond rond. pierre ponce dans le mélange.
- Chauffer à reflux avec un chauffe-ballon et un réfri à eau.
- au bout de 45 minutes, verser 50 mL d'eau glacée dans le ballon
- ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et doser par la soude dans un bain marie : glace + eau, pour maintenir la température suffisamment basse. En effet il faut éviter de saponifier l'ester formé dans le ballon.

il reste 1/3 d'acide acétique càd $0,2/3 = 0,067$ mol il faut verser 333 ml de soude 0,2 pour neutraliser l'acide restant. Et donc un peu plus, pour atteindre l'éq. à cause de la présence de l'acide sulfurique.

⚠ : on dose aussi le catalyseur. Il faut donc au préalable titrer séparément 1 mL de H_2SO_4 .

- on mesure V_{eq} de soude et on déduit après différence (catalyseur) la quantité d'acide présent. On peut écrire le rendement de la réaction d'estérification :

$$\eta = (n_{acide}^{\circ} - n_{acide}^f) / n_{acide}^{\circ}$$

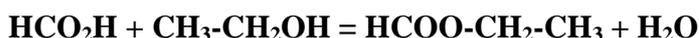
avec $\eta = 0,67$ pour un alcool I

Transition : la synthèse industrielle nécessite un rendement quasi total. Comment s'affranchir de cet équilibre et déplacer la réaction dans le sens 1 ? Comment contrôler cette réaction ?

IV. FACTEUR INFLUENCANT L'EQUILIBRE : élimination d'un produit (TS)

On effectue dans ce cas la synthèse du méthanoate d'éthyle que l'on distille au fur et à mesure de sa formation. Ceci est possible car la T_{eb} de l'ester formé est la plus basse de tous les composés présents dans le milieu réactionnel.

Equation de réaction :

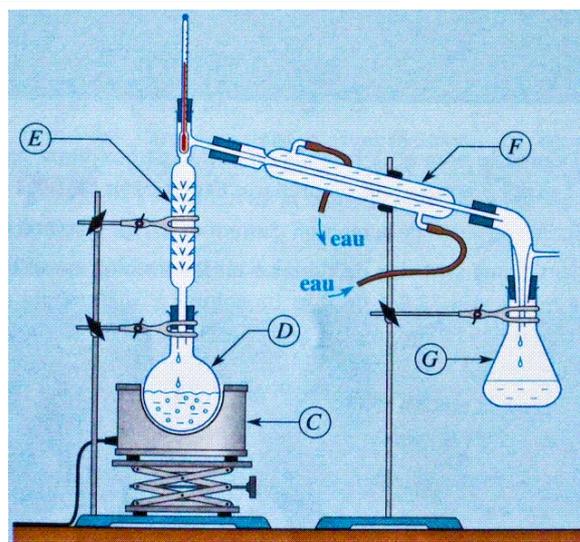


Données :

	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C	Température d'ébullition (°C)
Acide méthanoïque	46	1,22	100,7
Ethanol	46	0,79	78,5
Méthanoate d'éthyle	74	0,91	54,3
Eau	18	1	100

Matériel

- un montage de distillation (colonne de Vigreux (E) + condenseur à eau (F) + thermomètre)
- un ballon de 250 mL (D) + un chauffe-ballon (C)
- grains de pierre ponce
- un erlenmeyer de 100 mL (G)
- une éprouvette graduée
- 10 mL d'acide méthanoïque
- 15 mL d'éthanol
- 10 gouttes de H_2SO_4 conc.
- une balance



Protocole

- dans le ballon, introduire les réactifs, la pierre ponce et le catalyseur.
- réaliser le montage ci-dessus et mettre à ébullition douce.
- Observer la montée des vapeurs dans le Vigreux et vérifier que la T ne dépasse pas en tête de colonne 55-56°C.
- recueillir l'ester dans l'erlenmeyer préalablement taré.
- peser l'ester formé et déduire le rendement de la réaction :

$$\eta = (m_{ester}^f / M_{ester}^f) / n_{acide}^{\circ}$$



Vérifier que le rendement est bien meilleur dans ce cas.

R : Il se peut que l'ester recueilli soit trouble ; c'est qu'il contient des traces d'eau. Il faut alors le sécher en introduisant quelques cailloux de $CaCl_2$ (par exemple) anhydre. L'ester devient alors limpide.

Ou Pour illustrer le déplacement, plutôt que de réaliser cette expérience, faire l'expérience avec le Dean Stark : alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH + CH_3COOH$. Là il n'y a pas à surveiller.

Biblio : Term S Hachette enseignement obligatoire : exercice 21 du chapitre 12

CONCLUSION

La synthèse organique est essentielle pour l'obtention en grande quantité de médicaments, de matières plastiques ou de produits cosmétiques (savon par exemple). La synthèse telle qu'on la réalise en industrie est difficilement applicable en séance de TP au Lycée. Cependant, nous avons vu que certaines d'entre elles n'étaient pas totales et que l'on pouvait jouer sur un paramètre comme l'élimination d'un produit de réaction pour la rendre quantitative. En industrie, d'autres techniques comme le large excès d'un des réactifs permet également de favoriser la formation d'esters notamment.

R : le montage est peut-être un peu long. Mais en orga, à préparation importante, présentation courte, notamment le IV où il ne faut que peser au final en direct... s'il faut éliminer une partie, j'enlèverais le III.

En plus de ce que vous avez proposé on peut envisager d'autres synthèses qui marchent bien en effet les possibilités de synthèse ne manquent pas. Les documents d'accompagnement du programmes de 2de et Term S Spé sont très complets. Vous pouvez suivre leur protocole.

Je pense par exemple à la synthèse :

de l'acétate de linalyle : ester qui se trouve dans l'huile essentielle de lavande, le protocole est aussi dans le 2^{de} collection Nathan

de l'ester dit de banane : l'éthanoate de 3-méthylbutyle Term S Nathan ou Bordas

etc...

Questions

Q1 Avec quels autres produits peut-on synthétiser des esters ?

R1 avec des chlorures d'acide + alcool ou anhydrides d'acide + alcool (vu en 2^{nde} : synthèse de l'acétate de linalyle).

Q2 Quelles sont les différences avec l'acide carboxylique ?

R2 l'estérification n'est plus athermique. Il n'y a plus de formation d'eau. Les réactions sont plus efficaces.

Q3 Pourquoi en industrie utilise-t-on l'anhydride d'acide plutôt que le chlorure d'acide ?

R3 sans doute pour une question de coût.

Q4 Donner des exemples d'esters utilisés comme arôme.

R4 éthanoate d'éthyle : $\text{H-CO-O-C}_2\text{H}_5$ (rhum) ; éthanoate de butyle : $\text{CH}_3\text{-CO-O-C}_4\text{H}_9$ (banane).

Q5 Comment connaît-on le mécanisme d'estérification ?

R5 par marquage isotopique de l'oxygène de l'alcool, retrouvé dans l'ester.

Q6 Dans le mécanisme d'estérification, pourquoi H^+ du catalyseur est capté par l'oxygène de l'acide et pas par celui de l'alcool ?

R6 parce que l'oxygène de l'acide carboxylique (CO) a des propriétés plus basiques que celui de l'alcool.

Q7 Dans quel cas le proton sera capté par l'alcool ?

R7 si on a un alcool III avec des groupes donneurs +I et que l'acide possède un attracteur (-I ; -M).

Q8 Connaissez-vous un autre moyen d'améliorer le rendement d'estérification que le montage à distillation ?

R8 le montage de Dean Stark.

Q9 Est-ce que la quantité de catalyseur dans l'estérification a une importance ?

R9 oui car s'il y a trop d'acide, on peut protoner l'alcool.

Q10 Quelles sont les fonctionnalités du nylon si on est en excès, défaut de diacide et si on est exactement à la stoechiométrie ?

R10 si l'acide est en excès, on aura des macromolécules difonctionnalisées acide ; si l'acide est en défaut, on aura des macromolécules difonctionnalisées amine ; si on est à la stoechiométrie, on aura UNE SEULE macromolécule fonctionnalisée acide et amine (théorie).

7. Synthèse organique.

Classes concernées : 2^{nde}, TS, TS Spé

Expérience	But	Matériel, réactifs
1	Réaliser la synthèse de l'éthanoate d'éthyle à partir d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol. Déterminer le rendement en dosant l'acide éthanoïque restant.	Montage à reflux, acide éthanoïque, éthanol absolu, acide sulfurique concentré, pierre ponce, pipettes graduées, burette graduée, agitateur magnétique, phénolphtaléine.
2	Réaliser la synthèse du méthanoate d'éthyle. Déplacer l'équilibre en distillant l'ester au fur et à mesure de sa formation. Déterminer le rendement et montrer qu'il est supérieur au taux d'avancement final.	Montage de distillation, acide méthanoïque, éthanol absolu, acide sulfurique concentré, pierre ponce, pipettes graduées, erlenmeyer pour récupérer le distillat, balance électronique.
3	Réaliser une saponification. Montrer les étapes du relargage et de la filtration sous vide.	Montage à reflux, huile alimentaire, solution de soude concentrée, pierre ponce, eau salée saturée, verre à pied, fiole à vide, filtre BÜCHNER.

Extrait du BO et accompagnements

Classe de 2^{nde}

E

nseignement fondamental

* Programme de chimie

I - « Chimique ou naturel ? »

(4 TP, 8 heures en classe entière)

Objectifs

Cette partie commence par un questionnement des élèves en vue de mettre en évidence la richesse chimique d'un « produit » quotidien ; pour cela, l'enseignant s'appuie sur ce que les élèves savent de la chimie et leur fait découvrir les activités et les outils du chimiste. Puis, grâce à des séances pratiques attrayantes, on montre que la chimie est une science expérimentale dont l'importance pour la société n'a cessé de croître au cours de l'histoire. L'ancrage sur des espèces chimiques naturelles a pour objectif de démythifier la chimie et de susciter une réflexion sur l'opposition médiatique fréquente entre chimie et nature. De nombreuses espèces chimiques présentes dans la nature sont importantes pour l'homme qui, au cours de son histoire, a cherché à les exploiter. C'est la raison d'être des approches expérimentale et historique de l'extraction. Les besoins et les impératifs économiques ont amené l'homme à ne pas se limiter

aux ressources naturelles et à élaborer une chimie de synthèse. L'homme ne sait pas synthétiser toutes les espèces naturelles, qu'il n'a d'ailleurs pas toutes inventoriées, mais il sait néanmoins synthétiser des produits qui n'existent pas dans la nature. Cette partie permet également de réinvestir les connaissances acquises dans des contextes variés : environnement quotidien, informations par les médias, connaissances antérieures de sciences physiques ou de sciences de la vie et de la Terre. Les espèces et les transformations chimiques rencontrées dans cette partie seront reprises, à titre d'exemples, pour illustrer les parties suivantes. Les savoir-faire expérimentaux et les comportements mis en place dans cette partie constituent le fondement d'un bon déroulement des activités ultérieures de la classe de seconde et sont mobilisables dans d'autres disciplines, mais aussi dans la vie quotidienne.

1 - La chimie du monde : mise en évidence de l'ubiquité des espèces chimiques

Exemples d'activités	Contenus	Connaissances et savoir-faire exigibles
<p>« Les 5 sens du chimiste en éveil » : Quelles sont les « substances » chimiques présentes dans un « produit » de la nature (fruit...) ou dans un « produit » manufacturé (papier...) ?</p> <p>Quelles sont les substances naturelles dans le « produit » étudié et d'où viennent les autres ? Inventaire et classement des « substances » (naturelles ou de synthèse) en partant de notre environnement quotidien, ou de domaines d'importance économique.</p> <p>Analyse de documents sur l'industrie chimique.</p>	<p>1.1 Inventaire et classement de quelques espèces chimiques</p> <p>1.2. Espèces chimiques naturelles et espèces chimiques synthétiques</p>	<p>Savoir que certaines espèces chimiques proviennent de la nature et d'autres de la chimie de synthèse.</p>

Commentaires

Cette partie n'est pas conçue pour être traitée en cours magistral, mais pour susciter des activités – le plus possible par groupes d'élèves – impliquant observation, lecture d'étiquettes, analyse de documents, classement, etc. Ces activités peuvent amener l'élève à suggérer une expérimentation simple pour tester une hypothèse : par exemple, si le « produit » choisi est la pomme, l'élève peut dire que la pomme est acide ; il a utilisé, en classe de troisième le papier pH ; il est alors possible de tester l'acidité de la pomme. Il est également possible de tester la présence d'eau. Cette partie permet également de préparer l'élève aux activités du chimiste : extraction, séparation, analyse et synthèse.

2 - Le monde de la chimie : approches expérimentale et historique de l'extraction, de la séparation et de l'identification d'espèces chimiques

Exemples d'activités	Contenus	Connaissances et savoir-faire exigibles
<p>Activité documentaire (textes, iconographie, transparents, vidéo...) concernant les techniques d'extraction, par exemple enflourage, entraînement à la vapeur, distillation, extraction par solvant.</p> <p>Approche expérimentale qualitative du partage d'une espèce chimique entre l'eau et un solvant organique.</p> <p>À partir d'un « produit » de la nature :</p> <ul style="list-style-type: none"> - réaliser une décoction, - présenter (ou réaliser) une hydrodistillation, - réaliser une décantation, - présenter (ou réaliser) une filtration sous vide. <p>Élaboration d'un protocole d'extraction à partir d'informations sur les propriétés physiques des espèces chimiques recherchées.</p> <p>Approche expérimentale de la chromatographie sur couche mince (papier ou plaque) à l'aide de mélanges colorés (encres, colorants alimentaires, extraits de végétaux...), puis application à l'identification des espèces précédemment extraites ; utiliser des techniques de révélation des espèces incolores (UV, révélateur chimique). Présenter (ou réaliser) une chromatographie sur colonne.</p>	<p>2.1. Techniques d'extraction d'espèces chimiques organiques</p> <p>a) Approche historique</p> <p>b) Principe de l'extraction par solvant</p> <p>c) Extraction d'espèces chimiques à partir d'un « produit » de la nature ; extraction par solvant ou par entraînement à la vapeur</p> <p>2.2. Séparation et identification d'espèces chimiques</p> <p>Caractérisation ou identification par comparaison d'une espèce chimique extraite.</p> <p>a) Chromatographie</p> <p>Principe de la chromatographie : phase fixe, phase mobile, révélation, interprétation, application à la séparation des espèces d'un mélange et à l'analyse.</p> <p>b) Caractéristiques physiques T_f, T_{cb}, densité, indice de réfraction, « couleur », solubilités.</p>	<p>Interpréter les informations de l'étiquette d'un flacon (risques, sécurité, paramètres physiques) comme une carte d'identité de son contenu.</p> <p><i>S'informer sur les risques et les consignes de sécurité à respecter lors des manipulations, en particulier des solvants organiques.</i></p> <p><i>Reconnaître et nommer la verrerie de laboratoire employée.</i></p> <p>Utiliser :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une ampoule à décanter, - un dispositif de filtration, - un appareil de chauffage dans les conditions de sécurité. <p>Mettre en oeuvre une technique d'extraction.</p> <p>À l'aide d'un tableau de données (températures de changement d'état, solubilités, masses volumiques), à pression atmosphérique et pour une température connue :</p> <ul style="list-style-type: none"> - prévoir l'état physique d'une espèce chimique, - choisir un solvant approprié pour faire une extraction,

- prévoir le liquide surnageant dans un système constitué de deux liquides non miscibles.	Réaliser une chromatographie sur couche mince.
---	--

Commentaires

Concernant le monde de la chimie, l'accent est mis sur la chimie organique, à travers des extractions d'espèces prises dans le monde végétal ou animal, essentiellement autour des colorants et des parfums.

Le plus souvent, l'extraction conduit à un mélange d'espèces chimiques qui, en classe de seconde, ne sont pas isolées. La chromatographie permet de séparer les espèces et d'identifier l'espèce chimique recherchée par comparaison à une référence.

Dans cette partie, il s'agit d'observer et de manipuler et non d'expliquer. Les activités sont abordées sous un angle historique et expérimental. En effet, à ce niveau, les outils conceptuels dont dispose un élève sortant de troisième ne permettent pas d'expliquer les concepts chimiques sous-jacents.

3 - Le monde de la chimie : la synthèse des espèces chimiques au laboratoire et dans l'industrie

<p>Exemples d'activités</p> <p>Synthèse (ou hémisynthèse) d'une ou plusieurs espèces chimiques, mettant en jeu des techniques simples, telles que chauffage à reflux, filtration, séparation.</p> <p>Synthétiser une espèce existant dans la nature et, si possible, susceptible d'être extraite.</p> <p>Vérifier à l'aide des acquis expérimentaux antérieurs, qu'une espèce chimique de synthèse est identique à la même espèce chimique contenue dans un extrait naturel.</p> <p>Contenus</p>	<p>3.1. Nécessité de la chimie de synthèse.</p> <p>Quelques exemples de synthèse dans la chimie lourde et dans la chimie fine (à haute valeur ajoutée) à partir des matières premières de la nature et en fonction des besoins des consommateurs.</p> <p>3.2. Synthèse d'une espèce chimique.</p> <p>3.3. Caractérisation d'une espèce chimique synthétique et comparaison avec un extrait naturel comportant la même espèce chimique que l'espèce synthétisée.</p> <p>Connaissances et savoir-faire exigibles</p>	<p>Suivre un protocole de synthèse en respectant les consignes (sécurité, protection de l'environnement).</p> <p>Proposer une méthode expérimentale pour comparer deux espèces chimiques.</p> <p>Interpréter, discuter et présenter les résultats d'une analyse comparative.</p>
--	--	--

Commentaires

Les exemples de synthèse présentés ou réalisés sont pris en chimie organique, par exemple : synthèse d'un polymère, d'un médicament, d'un colorant, d'un arôme, d'un savon.

L'important dans cette partie est de montrer que l'on peut synthétiser une espèce chimique identique à une espèce naturelle. Toutefois, l'étude d'espèces tirées du monde minéral pourra être développée dans l'enseignement thématique.

L'ensemble de cette partie est fondé sur l'approche expérimentale permettant à l'élève de s'approprier les techniques de base d'un laboratoire de chimie. Dans le cas des synthèses impliquant un chauffage à reflux, l'enseignant présente la nécessité et le fonctionnement d'un montage à reflux (à eau comme à air).

L'enseignant adopte une écriture simplifiée des réactions chimiques pour les transformations décrites, en se limitant aux appellations ou aux formules brutes des espèces chimiques indiquées sur les étiquettes des emballages. Il ne fait pas appel à une écriture détaillée qui sera abordée ultérieurement dans la troisième partie du programme. Les connaissances et savoir-faire exigibles dans cette première partie sont à considérer comme des acquis en fin de classe de seconde ; ils seront donc travaillés toute l'année ;

Classe de TS

D. Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Exemples pris dans les sciences de l'ingénieur et dans les sciences de la vie.

(4 TP, 7 HCE)

Objectifs

L'objectif de cette partie est de montrer que le chimiste peut, dans le cas d'une transformation spontanée, en contrôler la vitesse et le rendement.

L'exemple des réactions d'estérification et d'hydrolyse sert de support à cette partie et permet de réinvestir les connaissances de l'élève sur la cinétique et sur l'état d'équilibre des systèmes chimiques. Le chimiste peut en particulier déplacer l'état d'équilibre dans un sens choisi, pour améliorer le rendement d'une synthèse.

Le contrôle de l'évolution des systèmes chimiques est illustré par des exemples pris dans l'industrie des parfums, des arômes, des savons et des médicaments et dans le domaine des sciences de la vie.

L'enseignant aborde quelques domaines de la chimie contemporaine dans lesquels les chimistes contrôlent la vitesse et le rendement d'une synthèse en utilisant une espèce plus réactive et un catalyseur.

Quelques exemples de catalyse sont proposés. La catalyse enzymatique, en particulier, contrôle les systèmes chimiques dans les milieux biologiques ; l'élève découvre que ces systèmes obéissent aussi aux lois physico-chimiques.

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	CONNAISSANCES ET SAVOIR-FAIRE EXIGIBLES
<p>Découvrir que les transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse sont lentes, qu'elles conduisent à un état d'équilibre et qu'il est possible de modifier la vitesse et/ou le taux d'avancement final de ces réactions.</p>	<p>1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse</p> <ul style="list-style-type: none"> - Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool, écriture de l'équation de la réaction correspondante, appelée réaction d'estérification. - Hydrolyse d'un ester, écriture de l'équation de la réaction correspondante. - Mise en évidence expérimentale d'un état d'équilibre lors des transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse. - Définition du rendement d'une transformation. - Définition d'un catalyseur. - Contrôle de la vitesse de réaction : température et catalyseur. - Contrôle de l'état final d'un système : excès d'un réactif ou élimination d'un produit. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$. - Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse. - À partir de la formule semi-développée d'un ester, retrouver les formules de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants. - Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum. - Savoir que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et que les transformations associées à ces réactions sont lentes. - Savoir qu'un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état d'équilibre du système. - Savoir que l'excès de l'un des réactifs et/ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct.

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	CONNAISSANCES ET SAVOIR-FAIRE EXIGIBLES
<p>Synthèse de l'aspirine à partir d'un anhydride d'acide. Identification par chromatographie sur couche mince.</p> <p>Synthèse et propriétés d'un savon.</p> <p>Choix des conditions expérimentales permettant, lorsque plusieurs réactions chimiques interviennent dans une transformation, d'en privilégier une. Exemple d'application : titrage direct de l'aspirine.</p> <p>Expériences qualitatives sur la catalyse. Recherche documentaire sur la catalyse et ses applications.</p>	<p>2. Des exemples de contrôle de l'évolution de systèmes chimiques pris dans l'industrie chimique et dans les sciences de la vie</p> <ul style="list-style-type: none"> - Changement d'un réactif - Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool. - Hydrolyse basique des esters : applications à la saponification des corps gras (préparations et propriétés des savons, relations structure-propriétés). - Utilisation de la catalyse - Catalyse homogène, hétérogène, enzymatique : sélectivité des catalyseurs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Calculer le rendement d'une transformation. - Mettre en oeuvre au laboratoire, en justifiant le choix du matériel à utiliser : chauffage à reflux, distillation fractionnée, cristallisation, filtration sous vide, chromatographie sur couche mince. - Respecter les consignes de sécurité. - Justifier les étapes d'un protocole. - Écrire l'équation de la réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool et de l'hydrolyse basique d'un ester. - Savoir que l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool est rapide, qu'elle donne un ester et que l'avancement maximal est atteint. - Savoir que l'hydrolyse basique d'un ester est rapide et que l'avancement maximal est atteint. - Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe d'un ion carboxylate à longue chaîne. - Savoir qu'un catalyseur agit sélectivement lors d'une transformation.

Commentaires

En chimie organique, deux nouvelles familles de composés sont introduites : les esters et les anhydrides d'acide. Ceci est l'occasion de développer quelques applications industrielles et de réinvestir les connaissances de la classe de première scientifique concernant les groupes caractéristiques.

La reconnaissance de ces groupes et la nomenclature qui s'y rapporte se font au fur et à mesure de l'introduction des familles de composés correspondantes, en cours ou en travaux pratiques.

Concernant le contrôle de l'évolution du système, un raisonnement qualitatif permet d'amener l'élève à concevoir que l'ajout d'un des réactifs ou l'élimination d'un des produits entraîne la diminution du quotient de réaction Q_r , ce qui met le système dans une situation où la valeur de Q_r est inférieure à K . Le système évolue donc spontanément dans le sens direct.

Seul l'anhydride d'acide est proposé comme exemple de réactif pour améliorer le rendement de la synthèse d'un ester. **Il n'est pas donné de justification sur la réactivité de l'anhydride d'acide comparée à celle d'un acide carboxylique.**

Les savons illustrent la réaction d'hydrolyse des esters en milieu basique et ouvrent la porte à un réinvestissement des relations structures-propriétés abordées en classe de première scientifique lors de l'étude des solutions électrolytiques et de l'influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques.

Il est exceptionnel de rencontrer des situations réelles où une seule réaction est associée à une transformation, ce qui est l'unique situation connue de l'élève jusqu'alors. Sur un exemple, l'enseignant montre que dans des conditions expérimentales appropriées (température, concentration des réactifs, pH, etc.), il est possible de privilégier une réaction et donc d'obtenir de façon majoritaire un produit de synthèse ou de faire un contrôle de qualité : il est possible, par exemple, de vérifier par titrage direct la quantité d'aspirine dans un comprimé en évitant la saponification.

Contrairement aux deux facteurs cinétiques – température et concentration – étudiés dans la première partie, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces entre entités réactives, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel (les mécanismes réactionnels ne sont pas abordés avec les élèves dans ce programme). Un catalyseur est spécifique à une réaction, il ne modifie pas l'état d'équilibre du système car il accélère à la fois les réactions directe et inverse. Enfin, dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former. L'autocatalyse n'est pas évoquée.

Classe de TS spé

V - Chimie - enseignement de spécialité

Le chimiste et le quotidien (14 séances de 2 heures dont 11 séances de manipulation et 3 séances consacrées aux exercices et aux évaluations sommatives).

Objectifs généraux

L'enseignement de spécialité s'adresse aux élèves qui désirent consolider et diversifier leur culture scientifique en physique et en chimie et pratiquer des activités au laboratoire. Il vise, avant tout, à développer des compétences expérimentales.

L'élève est amené à exploiter ou à élaborer un protocole expérimental et à le justifier en proposant des interprétations fondées sur des connaissances acquises.

Cet enseignement met en relief les activités du chimiste ainsi que les techniques ou procédés utilisés au laboratoire ou dans l'industrie :

- extraire et identifier des espèces chimiques ;
- créer et reproduire des espèces chimiques ;
- effectuer des contrôles de qualité ;
- élaborer un « produit » de consommation : de la matière première à la formulation.

Les exemples sont pris parmi les « produits » de la vie quotidienne ou d'intérêt industriel. De nombreuses manipulations sont proposées qui ne sont pas limitatives. Chaque manipulation proposée correspond à une séance de TP. Le choix à opérer et l'ordre pour les traiter sont laissés à la liberté de l'enseignant. L'enseignant peut aussi structurer son enseignement en regroupant les manipulations autour d'un ou de plusieurs thème(s) directeur(s), en cohérence avec les concepts présentés dans l'enseignement obligatoire.

Sous l'intitulé « réinvestissements », il est fait référence aux contenus des programmes de l'enseignement obligatoire de la classe de cinquième à la classe terminale scientifique.

Les situations sur lesquelles l'élève travaille (analyse, synthèse, etc.) mettent en jeu des espèces chimiques qui sont situées dans l'histoire de leur découverte et dans leur champ d'application à partir d'une documentation fournie par l'enseignant ou recherchée par l'élève. Concernant les « contrôles de qualité », chaque fois que possible, il est demandé de comparer les résultats relatifs à la détermination d'une quantité de matière à des normes fournies.

A. Extraire et identifier des espèces chimiques

(2 séances)

TECHNIQUES MISES EN JEU ET ACTIVITÉS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p>Extraction (1 séance)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eugénol dans le clou de girofle. - Citral et limonène dans l'écorce de citron, d'orange et dans les feuilles de verveine. - Trimyristine dans la noix de muscade. - Acide gallique dans la poudre de Tara. 	<ul style="list-style-type: none"> - Réaliser une chromatographie par une technique donnée (couche mince, papier ou colonne). - Exploiter un chromatogramme. - Réaliser une extraction liquide-liquide.
<p>Chromatographie (adsorption et partage) sur couche mince, sur papier ou sur colonne (pipette Pasteur)</p> <p>(1 séance)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants alimentaires dans un sirop, dans une boisson rafraîchissante sans alcool ou dans une confiserie. - Colorants du paprika. - Sucres dans un jus de fruit. - Identification des principes actifs dans un médicament (aspirine, paracétamol et caféine). - Analyse d'un laiton. - Acides aminés, produits d'hydrolyse de l'aspartame. - Pigments dans les plantes vertes (épinard, oseille, etc.). 	<ul style="list-style-type: none"> - Commenter un montage expérimental. - Choisir la verrerie appropriée pour réaliser une manipulation en disposant du protocole expérimental et d'une liste de matériel et de produits disponibles.

Réinvestissements

Relations structure-propriétés.

B. Créer et reproduire des espèces chimiques

(2 séances)

<p>TECHNIQUES MISES EN JEU ET ACTIVITÉS</p> <ul style="list-style-type: none">- Conservateur alimentaire : acide benzoïque.- Colorant alimentaire : amarante.- Arôme : vanilline.- Synthèse d'une imine présentant les propriétés d'un cristal liquide.- Synthèse d'un amide à propriétés analgésiques : le paracétamol.- Synthèse d'un polyamide : le nylon. <p>COMPÉTENCES EXIGIBLES</p>	<ul style="list-style-type: none">- Réaliser les opérations suivantes : chauffage à reflux, distillation, lavage d'une phase organique, séchage d'une phase organique liquide, extraction liquide-liquide, séchage d'un solide, cristallisation, recristallisation.- Appliquer des consignes de sécurité.- Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).- Calculer un rendement.- Reconnaître le groupe caractéristique amide.
---	---

Réinvestissements

Groupes caractéristiques.

Équilibre chimique.

Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.

Contrôle d'une transformation chimique.