

Synthèse organique et combustions

COURS • C10 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	10
Vers le PASS	10
Exercices	11
Corrigés	12

Ce que tu dois savoir faire

- Identifier, dans un protocole, les étapes d'une synthèse : transformation, séparation, purification, identification.
- Justifier le choix d'un montage (chauffage à reflux, distillation, filtration sous vide, ampoule à décanter) et le rôle de chaque opération.
- Déterminer le réactif limitant à partir de masses ou de volumes et calculer la quantité de produit attendue.
- Calculer et interpréter le rendement d'une synthèse, y compris d'une synthèse en plusieurs étapes.
- Réaliser et exploiter une chromatographie sur couche mince : rapport frontal, identification, pureté.
- Utiliser une température de fusion, une température d'ébullition ou un spectre infrarouge pour identifier un produit.
- Écrire et équilibrer l'équation d'une combustion complète ou incomplète.
- Estimer l'énergie molaire de réaction à partir des énergies de liaison et interpréter son signe.
- Calculer l'énergie libérée par la combustion d'une masse donnée de combustible et comparer des combustibles (pouvoir calorifique, CO_2 émis).
- Citer les enjeux d'une combustion : combustibles fossiles et biocombustibles, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone.

Cours

1. Les quatre étapes d'une synthèse organique

Une **synthèse organique** est la préparation d'une espèce chimique organique (molécule à squelette carboné) à partir de réactifs, par une ou plusieurs transformations chimiques. Elle permet de produire une espèce présente dans la nature (arôme, principe actif) en plus grande quantité ou à moindre coût, ou de créer une espèce qui n'existe pas dans la nature. Une espèce synthétisée est chimiquement identique à la même espèce extraite d'un produit naturel : seule son origine diffère, pas ses propriétés.

Tout protocole de synthèse s'organise en quatre étapes, toujours dans le même ordre.

Les étapes d'une synthèse



Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le **produit brut** est le produit obtenu après séparation : il contient encore des impuretés (traces de réactifs, solvant, produits secondaires). Le **produit purifié** est obtenu après purification. On calcule le rendement sur le produit purifié et sec, sinon la masse pesée inclut de l'eau ou du solvant et le rendement est surestimé.

Une synthèse s'accompagne toujours d'une **analyse des risques** : pictogrammes de danger, lunettes, gants, blouse, hotte pour les espèces volatiles, récupération des déchets.

2. L'étape de transformation : le chauffage à reflux

Les transformations de la chimie organique sont souvent **lentes** à température ambiante. La température étant un **facteur cinétique**, on chauffe le milieu réactionnel pour accélérer la transformation. Mais chauffer un mélange de liquides volatils ferait perdre des réactifs et des produits par évaporation, et répandrait des vapeurs parfois dangereuses.

Le **chauffage à reflux** résout ce problème : un réfrigérant à boules (ou à eau), placé verticalement au-dessus du ballon, refroidit les vapeurs, qui se condensent et retombent dans le ballon. Le montage comprend, de bas en haut : un support élévateur, un chauffe-ballon, un ballon à fond rond contenant le mélange et quelques grains de pierre ponce (pour régulariser l'ébullition), puis le réfrigérant, dont l'eau entre par le bas et sort par le haut afin qu'il soit toujours plein d'eau froide. Le haut du réfrigérant reste **ouvert** : un montage fermé chauffé risquerait d'exploser sous l'effet de la pression.

Le chauffage à reflux accélère la transformation (température élevée) sans perte de matière (les vapeurs sont condensées et retournent dans le ballon).

On peut aussi ajouter un **catalyseur** (par exemple quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour une estérification) : il accélère la transformation sans figurer dans le bilan, puisqu'il est régénéré à la fin.

3. Séparer le produit brut

La méthode de séparation dépend de l'état physique du produit et de ses propriétés (solubilité, densité, température de changement d'état).

Le produit est un solide dans un liquide : on réalise une **filtration**, de préférence sous pression réduite (filtration sur **Büchner** reliée à une trompe à eau ou à une pompe), plus rapide et plus efficace qu'une filtration par gravité. Le liquide qui traverse le filtre s'appelle le **filtrat** ; le solide retenu sur le filtre est ensuite lavé avec un peu de solvant glacé, dans lequel il est peu soluble, puis séché. On provoque souvent la précipitation du produit en refroidissant le milieu dans un bain d'eau glacée, car la solubilité d'un solide diminue en général quand la température baisse.

Le produit est un liquide non miscible à l'eau : on réalise une **extraction liquide-liquide** dans une **ampoule à décanter**. Après agitation et décantation, deux phases se séparent ; la phase de plus faible densité est au-dessus. Pour savoir où se trouve la phase aqueuse, on compare les densités : un ester de densité 0,87 surnage au-dessus de l'eau salée (densité voisine de 1,1). On lave la phase organique (par exemple avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium pour éliminer l'acide restant, avec dégagement de CO_2 qu'il faut évacuer en dégazant régulièrement), puis on la **sèche** avec un desséchant solide anhydre (sulfate de magnésium anhydre), que l'on retire par filtration.

L'ajout d'eau salée (**relargage**) diminue la solubilité des espèces organiques dans la phase aqueuse et améliore la séparation des deux phases.

Le produit est un liquide miscible avec les autres espèces : on peut le séparer par **distillation**, si sa température d'ébullition diffère suffisamment de celle des autres constituants.

4. Purifier : recristallisation et distillation

La recristallisation purifie un solide. Le solvant est choisi pour que le produit y soit très soluble à chaud et peu soluble à froid, tandis que les impuretés y sont solubles même à froid (ou insolubles même à chaud, auquel cas on les filtre à chaud). On dissout le produit brut dans un **minimum** de solvant bouillant, on laisse refroidir lentement : le produit cristallise pur, les impuretés restent en solution. On filtre sur Büchner, on lave avec un peu de solvant glacé, on sèche. Un excès de solvant laisserait une partie du produit dissoute et ferait baisser le rendement.

La distillation fractionnée purifie un liquide ou sépare des liquides miscibles. Le mélange est chauffé ; la vapeur s'élève dans une colonne de Vigreux où elle subit une succession de condensations et de vaporisations qui l'enrichissent en constituant le plus volatil (température d'ébullition la plus basse). Un thermomètre placé en haut de la colonne indique la température de la vapeur ; un réfrigérant droit, incliné, condense la vapeur qui est recueillie dans un erlenmeyer. Tant que la température en tête de colonne reste égale à la température d'ébullition du constituant le plus volatil, le distillat est pur ; une montée de température signale l'arrivée du constituant suivant.

Opération	État du produit	Propriété exploitée	Matériel
Filtration sous vide	Solide	Insolubilité dans le liquide	Büchner, fiole à vide

Opération	État du produit	Propriété exploitée	Matériel
Extraction liquide-liquide	Liquide ou soluté	Solubilité différente dans deux solvants non miscibles	Ampoule à décanter
Recristallisation	Solide	Solubilité qui varie avec la température	Ballon, Büchner
Distillation fractionnée	Liquide	Températures d'ébullition différentes	Colonne de Vigreux, réfrigérant droit

5. Identifier le produit et contrôler sa pureté

Les constantes physiques. Une espèce pure a une température de fusion et une température d'ébullition caractéristiques, sous une pression donnée. La température de fusion d'un solide se mesure au **banc Kofler** : une plaque chauffante présentant un gradient de température, étalonnée avec une espèce de référence. Une espèce **impure fond à une température plus basse** que l'espèce pure, et sur un intervalle de température plus large. Une température de fusion égale à la valeur tabulée est donc un critère à la fois d'identité et de pureté. Pour un liquide, on peut mesurer la température d'ébullition ou l'**indice de réfraction** (réfractomètre).

La chromatographie sur couche mince (CCM). Une plaque recouverte d'une fine couche de silice (la **phase fixe**) reçoit, sur une ligne de dépôt tracée au crayon à 1 cm du bas, de petites gouttes des échantillons à comparer : produit synthétisé, réactifs, espèce de référence commerciale. On place la plaque dans une cuve fermée contenant une faible hauteur d'**éluant** (la **phase mobile**), inférieure à la hauteur de la ligne de dépôt pour que les dépôts ne se dissolvent pas dans l'éluant. L'éluant monte par capillarité et entraîne les espèces, chacune à une vitesse qui dépend de sa solubilité dans l'éluant et de son affinité pour la silice. On sort la plaque avant que l'éluant atteigne le haut, on marque le **front de l'éluant**, on sèche, puis on **révèle** les taches (lampe UV à 254 nm pour une plaque fluorescente, ou vapeurs de diiode, ou permanganate de potassium).

Le **rapport frontal** d'une espèce est :

$$R_f = h / H$$

où h est la distance parcourue par l'espèce (de la ligne de dépôt au centre de la tache) et H la distance parcourue par l'éluant (de la ligne de dépôt au front). R_f est sans unité, compris entre 0 et 1. Pour un éluant et une phase fixe donnés, R_f est caractéristique d'une espèce.

Lire une CCM

1. Dépôt du produit synthétisé • 2. Une seule tache à la hauteur de la référence : produit pur et identifié • 3. Plusieurs taches : produit impur, une tache à la hauteur d'un réactif signale un reste de réactif

Une espèce très soluble dans l'éluant et peu retenue par la silice migre loin (R_f proche de 1). La silice étant très polaire, les espèces polaires sont fortement retenues et migrent peu dans un éluant peu polaire.

La spectroscopie infrarouge (vue au chapitre sur les molécules organiques) confirme la présence ou l'absence de groupes caractéristiques. Par exemple, l'oxydation d'un alcool en cétone se vérifie par la

disparition de la large bande O–H (3 200 à 3 400 cm^{-1}) et l'apparition d'une bande fine et intense C=O (vers 1 700 à 1 750 cm^{-1}).

6. Réactif limitant et rendement

Pour prévoir la quantité de produit attendue, on calcule la quantité de matière initiale de chaque réactif :

- pour un solide : $n = m / M$;
- pour un liquide pur : $m = \rho \times V$, avec $\rho = d \times \rho(\text{eau})$ et $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, puis $n = m / M$;
- pour une solution : $n = c \times V$.

On détermine ensuite le **réactif limitant** par un tableau d'avancement : pour une équation $aA + bB \rightarrow cC + dD$, le réactif limitant est celui dont le rapport $n(\text{initial}) / \text{coefficient stœchiométrique}$ est le plus petit. Un réactif est souvent mis **en excès** volontairement : le moins cher, ou le plus facile à éliminer, afin de consommer entièrement le réactif le plus précieux.

L'**avancement maximal** x_{max} correspond à la consommation totale du réactif limitant. La quantité maximale de produit est $n_{\text{max}}(C) = c \times x_{\text{max}}$.

Le **rendement** η d'une synthèse est le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenue (pure et sèche) et la quantité maximale que l'on pourrait obtenir :

$$\eta = n(\text{obtenu}) / n_{\text{max}} = m(\text{obtenue}) / m_{\text{max}}$$

Il est sans unité, compris entre 0 et 1, souvent exprimé en pourcentage. Un rendement inférieur à 1 s'explique par : une transformation non totale (réaction limitée par un équilibre, comme l'estérification), une transformation trop lente arrêtée avant son terme, des réactions parasites qui consomment des réactifs, et surtout des **pertes** lors de la séparation et de la purification (produit resté sur le filtre, dans la phase aqueuse ou dans le solvant de recristallisation). Un rendement calculé supérieur à 1 signale une erreur : produit humide, impur, ou réactif limitant mal identifié.

Synthèse en plusieurs étapes. Si une synthèse comporte des étapes successives de rendements $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_k$ (chaque produit servant de réactif à l'étape suivante, en proportions 1 pour 1), le rendement global est le **produit** des rendements :

$$\eta(\text{global}) = \eta_1 \times \eta_2 \times \dots \times \eta_k$$

Il diminue vite avec le nombre d'étapes : trois étapes à 80 % donnent $0,80^3 \approx 0,51$, soit 51 %. C'est pourquoi les chimistes cherchent les voies de synthèse les plus courtes. On cherche aussi à **optimiser** une synthèse : excès d'un réactif, élimination d'un produit au fur et à mesure (pour déplacer un équilibre), choix du catalyseur, réduction des pertes, choix de solvants moins dangereux (principes de la chimie verte).

7. Les combustions

Une **combustion** est une transformation chimique entre un **combustible** et un **comburant**, le plus souvent le dioxygène O_2 de l'air. Elle libère de l'énergie, principalement sous forme thermique et lumineuse. Trois éléments sont nécessaires, c'est le **triangle du feu** : combustible, comburant, énergie d'activation (étincelle, flamme). Supprimer l'un des trois éteint le feu.

Triangle du feu

Combustible (méthane, bois, éthanol)

Comburant (dioxygène de l'air)

Énergie d'activation (étincelle, flamme, chaleur)

Repères complémentaires, sans séquence causale

Combustion complète d'un composé de formule C_xH_y ou $C_xH_yO_z$: les seuls produits sont le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau H_2O . Pour équilibrer, on ajuste d'abord le carbone (coefficient de CO_2), puis l'hydrogène (coefficient de H_2O), enfin l'oxygène (coefficient de O_2), en acceptant si besoin un coefficient fractionnaire qu'on multiplie ensuite par 2.

Exemples :

- méthane : $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
- éthanol : $C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$
- butane : $2 C_4H_{10} + 13 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 10 H_2O$
- glucose : $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$

Vérification pour le butane : carbone $8 = 8$; hydrogène $20 = 20$; oxygène $26 = 16 + 10$.

Combustion incomplète : quand le dioxygène est en défaut (pièce mal aérée, appareil mal réglé), il se forme du **monoxyde de carbone** CO et des particules de carbone (suie, flamme jaune qui noircit les objets) :

- $2 CH_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO + 4 H_2O$
- $CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2 H_2O$

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et très toxique : il se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène. D'où l'obligation d'entretenir et d'aérer les appareils de chauffage à combustion.

8. Énergie de réaction et énergies de liaison

Énergie de liaison. L'énergie de liaison $A-B$, notée $E(A-B)$, est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une mole de liaisons $A-B$, toutes les espèces étant à l'état gazeux. Elle s'exprime en $kJ \cdot mol^{-1}$ et elle est toujours **positive** : rompre une liaison coûte de l'énergie ; inversement, la formation d'une liaison en libère autant. Les valeurs tabulées sont des **moyennes** sur de nombreuses molécules : une liaison $C-H$ n'a pas exactement la même énergie dans le méthane et dans l'éthanol.

Liaison	$E (kJ \cdot mol^{-1})$	Liaison	$E (kJ \cdot mol^{-1})$
H-H	436	C-O	358
C-H	413	C=O (dans CO_2)	804
C-C	348	O=O	498

Liaison	E (kJ·mol ⁻¹)	Liaison	E (kJ·mol ⁻¹)
C=C	614	O-H	463

Une liaison double est plus forte qu'une liaison simple entre les mêmes atomes, mais pas deux fois plus forte (C=C : 614 contre $2 \times 348 = 696$).

Énergie molaire de réaction. On modélise la réaction en deux étapes fictives : toutes les liaisons des réactifs sont rompues (on obtient des atomes isolés à l'état gazeux), puis toutes les liaisons des produits sont formées.

Modèle des énergies de liaison

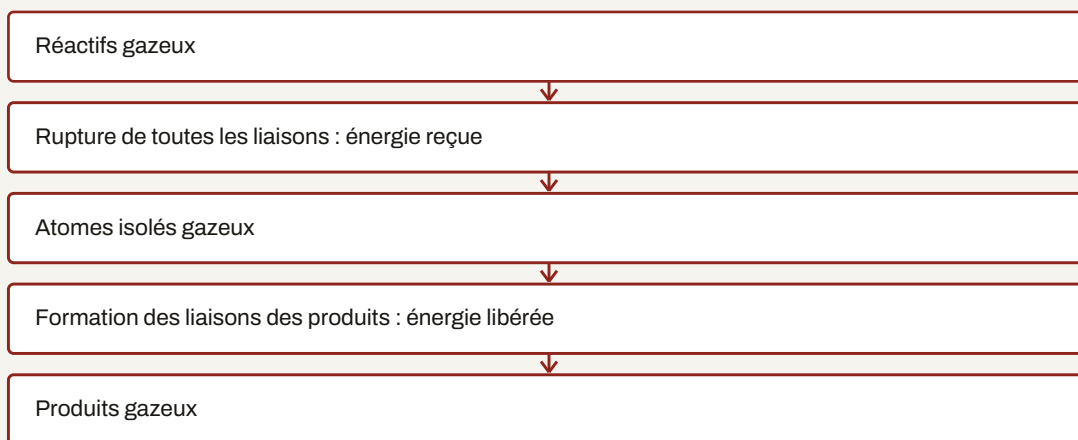


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

L'**énergie molaire de réaction** E_r (en kJ·mol⁻¹, pour une mole d'avancement, c'est-à-dire pour l'équation écrite avec ses coefficients) vaut :

$$E_r = \sum E(\text{liaisons rompues dans les réactifs}) - \sum E(\text{liaisons formées dans les produits})$$

Ce calcul n'est valable que si **toutes les espèces sont gazeuses** (l'eau formée est donc comptée à l'état de vapeur) ; il donne une **estimation**, puisque les énergies de liaison sont des moyennes.

Interprétation du signe, du point de vue du système chimique :

- $E_r < 0$: les liaisons formées sont globalement plus fortes que les liaisons rompues ; le système **cède** de l'énergie au milieu extérieur. La réaction est **exothermique**. C'est le cas de toutes les combustions.
- $E_r > 0$: le système reçoit de l'énergie ; la réaction est **endothermique** (exemple : la décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène).

Exemple : combustion du méthane. $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Liaisons rompues : 4 C-H et 2 O=O, soit $4 \times 413 + 2 \times 498 = 1\,652 + 996 = 2\,648 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Liaisons formées : 2 C=O (dans CO_2) et 4 O-H (dans $2 \text{H}_2\text{O}$), soit $2 \times 804 + 4 \times 463 = 1\,608 + 1\,852 = 3\,460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $E_r = 2\,648 - 3\,460 = -812 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur mesurée (eau gazeuse) est $-802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: l'écart d'environ 1 % vient du caractère moyen des énergies de liaison.

Pour ne rien oublier, écris la formule développée de chaque molécule et compte ses liaisons, puis multiplie par le coefficient stœchiométrique.

9. Énergie libérée et comparaison des combustibles

Énergie libérée. Lors de la combustion d'une quantité n de combustible (réactif limitant, coefficient 1 dans l'équation), l'énergie cédée au milieu extérieur est :

$$Q = n \times |Er| \text{ avec } n = m / M$$

Q en kJ si Er est en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et n en mol. Si le coefficient du combustible n'est pas 1 (par exemple 2 C_4H_{10}), il faut d'abord rapporter Er à une mole de combustible.

Pouvoir calorifique. Le **pouvoir calorifique massique** d'un combustible est l'énergie libérée par la combustion complète d'un kilogramme (ou d'un gramme) de combustible :

$$PC = |Er| / M \text{ (en } \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}, \text{ soit aussi en } \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Par exemple pour le méthane : $802 / 16,0 = 50,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 50,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pour le dihydrogène : $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$, $Er = (2 \times 436 + 498) - 4 \times 463 = 1\,370 - 1\,852 = -482 \text{ kJ}$ pour 2 mol de H_2 , soit -241 kJ par mole de H_2 , et $PC = 241 / 2,0 \approx 120 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$: le dihydrogène est de loin le combustible le plus énergétique par unité de masse, et sa combustion ne rejette que de l'eau. Il est en revanche très peu dense, difficile à stocker, et sa production actuelle se fait surtout à partir de combustibles fossiles.

Comparer les combustibles. On compare aussi la masse de CO_2 rejetée pour une même énergie produite (en g de CO_2 par MJ), car le CO_2 est un gaz à effet de serre.

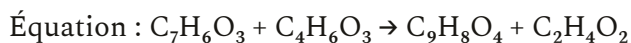
Combustible	Formule	$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Er \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$PC \text{ (MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
Dihydrogène	H_2	2,0	-241	120
Méthane	CH_4	16,0	-802	50,1
Octane (essence)	C_8H_{18}	114	$-5,07 \times 10^3$	44,5
Éthanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,0	$-1,24 \times 10^3$	27,0

Combustibles fossiles et biocombustibles. Les **combustibles fossiles** (charbon, pétrole, gaz naturel) proviennent de la transformation, sur des millions d'années, de matière organique enfouie : leurs réserves ne se renouvellent pas à l'échelle humaine, et leur combustion rejette dans l'atmosphère du carbone stocké depuis très longtemps, ce qui augmente la concentration en CO_2 atmosphérique et renforce l'effet de serre. Les **biocombustibles** (bois, bioéthanol, biogaz, biodiesel) sont produits à partir de biomasse récente : le CO_2 libéré par leur combustion avait été prélevé dans l'atmosphère par la photosynthèse quelques années ou mois plus tôt. Leur bilan carbone n'est pourtant pas nul (culture, engrais, transport, transformation), et leur production entre en concurrence avec les cultures alimentaires et les sols.

Exemples résolus

Exemple 1 : synthèse de l'aspirine et rendement

On synthétise l'aspirine (acide acétylsalicylique) en chauffant à reflux une masse $m_1 = 5,0 \text{ g}$ d'acide salicylique avec un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'anhydride acétique, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Après refroidissement dans l'eau glacée, filtration sur Büchner et recristallisation, on obtient $4,9 \text{ g}$ d'aspirine pure et sèche.



Données : $M(\text{acide salicylique}) = 138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{anhydride acétique}) = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{aspirine}) = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité de l'anhydride acétique $d = 1,08$.

a) Vérifier que l'équation est équilibrée. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer le rendement. d) Justifier le chauffage à reflux et le refroidissement dans l'eau glacée.

Résolution.

a) Carbone : $7 + 4 = 11$ et $9 + 2 = 11$. Hydrogène : $6 + 6 = 12$ et $8 + 4 = 12$. Oxygène : $3 + 3 = 6$ et $4 + 2 = 6$. L'équation est équilibrée.

b) $n_1 = m_1 / M_1 = 5,0 / 138 = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ($3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$ en gardant un chiffre de plus pour les calculs). Masse d'anhydride : $m_2 = d \times \rho(\text{eau}) \times V_2 = 1,08 \times 1,00 \times 10,0 = 10,8 \text{ g}$; $n_2 = 10,8 / 102 = 0,106 \text{ mol}$. Les coefficients stœchiométriques valent 1 : le réactif limitant est celui de plus petite quantité, l'**acide salicylique**. L'anhydride acétique est en excès.

c) $x_{\text{max}} = n_1 = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$, donc $n_{\text{max}}(\text{aspirine}) = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $m_{\text{max}} = 3,62 \times 10^{-2} \times 180 = 6,52 \text{ g}$. $\eta = 4,9 / 6,52 = 0,75$. **Le rendement est de 75 %.**

d) Le chauffage accélère la transformation (la température est un facteur cinétique) et le réfrigérant condense les vapeurs, ce qui évite les pertes de matière. Le refroidissement diminue la solubilité de l'aspirine dans le milieu, ce qui la fait précipiter pour pouvoir la récupérer par filtration.

Exemple 2 : exploiter une chromatographie

On réalise une CCM avec trois dépôts : A, acide salicylique pur ; B, aspirine commerciale ; C, produit brut de la synthèse. Après élution et révélation sous UV, on mesure : front de l'éluant à 8,0 cm de la ligne de dépôt ; tache de A à 2,8 cm ; tache de B à 5,6 cm ; le dépôt C donne deux taches, à 2,8 cm et 5,6 cm.

a) Calculer les rapports frontaux. b) Conclure sur la composition du produit brut. c) Que faut-il faire, et comment le vérifier ?

Résolution.

a) $R_f(A) = 2,8 / 8,0 = 0,35$; $R_f(B) = 5,6 / 8,0 = 0,70$.

b) Le dépôt C présente une tache de même R_f que B : le produit brut contient de l'aspirine. Il présente aussi une tache de même R_f que A : il contient encore de l'acide salicylique. Le produit brut est **impur**.

c) Il faut le purifier par recristallisation. On vérifie ensuite la pureté par une nouvelle CCM (une seule tache, au niveau de B) et par la mesure de la température de fusion au banc Kofler, qui doit être égale à la valeur tabulée de l'aspirine.

Exemple 3 : énergie libérée par la combustion de l'éthanol

On brûle complètement $m = 23,0 \text{ g}$ d'éthanol C_2H_6O (formule semi-développée CH_3-CH_2-OH).

Données : énergies de liaison du tableau du cours ; $M(C_2H_6O) = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(CO_2) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de la combustion complète. b) Estimer E_r . c) Calculer l'énergie libérée et la masse de CO_2 formée.

Résolution.

a) $C_2H_6O + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ (carbone : $2 = 2$; hydrogène : $6 = 6$; oxygène : $1 + 6 = 4 + 3 = 7$).

b) Liaisons de l'éthanol : 5 C-H, 1 C-C, 1 C-O, 1 O-H. Liaisons rompues : $5 \times 413 + 348 + 358 + 463 + 3 \times 498 = 2\,065 + 348 + 358 + 463 + 1\,494 = 4\,728 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Liaisons formées : 4 C=O et 6 O-H : $4 \times 804 + 6 \times 463 = 3\,216 + 2\,778 = 5\,994 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $E_r = 4\,728 - 5\,994 = -1\,266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit environ $-1,27 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (la réaction est exothermique).

c) $n = 23,0 / 46,0 = 0,500 \text{ mol}$. $Q = n \times |E_r| = 0,500 \times 1\,266 = 633 \text{ kJ}$, soit $Q \approx 6,3 \times 10^2 \text{ kJ}$. D'après l'équation, $n(\text{CO}_2) = 2n = 1,00 \text{ mol}$, d'où $m(\text{CO}_2) = 1,00 \times 44,0 = 44,0 \text{ g}$.

Méthodes et pièges

- Méthode pour une synthèse : identifie d'abord l'étape à laquelle appartient chaque opération du protocole (transformation, séparation, purification, identification), puis justifie-la par une propriété physique ou chimique.
- Pour un liquide, passe toujours par la masse : $m = d \times \rho(\text{eau}) \times V$, puis $n = m / M$. N'écris jamais $n = V / M$.
- Le réactif limitant se trouve en comparant n / coefficient, pas les masses ni les volumes.
- Le rendement se calcule sur le produit pur et sec. Un rendement supérieur à 100 % n'est jamais physique : cherche l'erreur (produit humide, impur, mauvais réactif limitant).
- Dans une CCM, h se mesure de la ligne de dépôt au centre de la tache, H de la ligne de dépôt au front de l'éluant, pas depuis le bas de la plaque.
- Dans une ampoule à décanter, la phase du dessus est la moins dense, pas forcément la phase organique : compare les densités.
- Pour équilibrer une combustion, ajuste C, puis H, puis O en dernier ; vérifie les trois éléments à la fin.
- Dans un calcul d'énergie de réaction, multiplie chaque liaison par le nombre de liaisons dans la molécule ET par le coefficient stœchiométrique. L'oubli le plus fréquent : les deux liaisons C=O d'une molécule de CO_2 et les deux liaisons O-H d'une molécule d'eau.
- Ne confonds pas le signe de E_r (négatif pour une combustion) et l'énergie libérée Q , que l'on donne positive en précisant qu'elle est cédée au milieu extérieur.
- Si l'équation contient 2 moles de combustible, E_r est donnée pour ces 2 moles : divise par 2 avant de calculer l'énergie par mole de combustible.

Vers le PASS

En PASS, la synthèse organique se prolonge par l'étude des mécanismes (sites donneurs et accepteurs, substitutions, additions) et par la synthèse des principes actifs, où le rendement global d'une voie en plusieurs étapes conditionne le coût d'un médicament. La CCM devient un cas particulier des méthodes chromatographiques (chromatographie sur colonne, en phase liquide à haute performance) utilisées pour séparer et doser des biomolécules ou contrôler la pureté d'un médicament.

Les énergies de liaison sont le point de départ de la thermodynamique chimique : l'énergie de réaction est remplacée par l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$, calculée par la loi de Hess, et complétée par l'entropie et l'enthalpie libre, qui disent si une réaction est spontanée. La combustion du glucose a le même bilan que la respiration cellulaire, qui oxyde le glucose en CO_2 et H_2O par étapes contrôlées : elle sert à comprendre le rendement énergétique du métabolisme.

Suite en PASS : Thermodynamique et équilibres chimiques

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Sur une plaque de CCM, l'éluant a parcouru 7,5 cm depuis la ligne de dépôt. Une espèce A a migré de 3,0 cm et une espèce B de 5,4 cm. a) Calculer les rapports frontaux de A et de B. b) Laquelle des deux espèces est la plus entraînée par l'éluant ?
2. Le propane C_3H_8 est le gaz des bouteilles de camping. a) Écrire l'équation de sa combustion complète. b) Écrire l'équation de sa combustion incomplète produisant du monoxyde de carbone et de l'eau. c) Pourquoi une combustion incomplète est-elle dangereuse ?
3. Une synthèse devait fournir au maximum $5,0 \times 10^{-2}$ mol d'un ester de masse molaire $M = 130$ $g \cdot mol^{-1}$. On récupère 4,2 g d'ester pur. Calculer le rendement.
4. Le méthane brûle selon $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$, avec $Er = -8,0 \times 10^2$ $kJ \cdot mol^{-1}$. Calculer l'énergie libérée par la combustion complète de 2,0 kg de méthane. Donnée : $M(CH_4) = 16,0$ $g \cdot mol^{-1}$.
5. Classer chacune des opérations suivantes dans l'une des quatre étapes d'une synthèse (transformation, séparation, purification, identification) : chauffage à reflux ; filtration sur Büchner du produit brut ; recristallisation ; mesure de la température de fusion ; extraction par ampoule à décanter ; distillation fractionnée du produit brut ; CCM ; ajout d'un catalyseur.

Niveau 2 : type bac

6. On synthétise l'acétate d'isoamyle (arôme de banane) selon :
 $C_2H_4O_2 + C_5H_{12}O \rightleftharpoons C_7H_{14}O_2 + H_2O$ On introduit 15,0 mL d'acide éthanóique ($d = 1,05$; $M = 60,0$ $g \cdot mol^{-1}$) et 20,0 mL d'alcool isoamylique ($d = 0,81$; $M = 88,0$ $g \cdot mol^{-1}$), quelques gouttes d'acide sulfurique, et on chauffe à reflux. Après lavage, séchage et distillation, on recueille 17,0 mL d'ester ($d = 0,87$; $M = 130$ $g \cdot mol^{-1}$). a) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs et identifier le réactif limitant. b) Calculer la masse maximale d'ester attendue. c) Calculer le rendement. d) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Pourquoi ne figure-t-il pas dans l'équation ? e) Lors de l'extraction, la phase aqueuse salée a une densité de 1,1. Où se trouve la phase organique dans l'ampoule à décanter ?
7. On étudie la combustion complète du propane C_3H_8 (formule développée : chaîne de trois carbones, huit liaisons C-H).
a) Écrire l'équation de la combustion. b) Estimer Er à l'aide des énergies de liaison du cours. c) Calculer le pouvoir calorifique massique du propane. Donnée : $M(C_3H_8) = 44,0$ $g \cdot mol^{-1}$. d) Pour chauffer 1,5 L d'eau de 20 °C à 100 °C, il faut $Q = m \times c \times \Delta\theta$, avec $c = 4,18 \times 10^3$ $J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ et une masse volumique de l'eau de 1,0 $kg \cdot L^{-1}$. Calculer la masse minimale de propane à brûler, en supposant que toute l'énergie libérée est reçue par l'eau.
8. Après une synthèse d'aspirine, un élève obtient un solide blanc. Il mesure sa température de fusion au banc Kofler : 128 °C. La valeur tabulée pour l'aspirine pure est 135 °C. Il réalise ensuite une CCM : le dépôt de son produit donne deux taches, à 2,4 cm et 4,8 cm de la ligne de dépôt ; l'aspirine commerciale donne une tache à 4,8 cm ; le front de l'éluant est à 6,0 cm.
a) Que peut-on conclure de la mesure au banc Kofler ? b) Calculer les rapports frontaux et interpréter la CCM. c) Décrire le principe de la purification à mettre en œuvre. d) Le rendement calculé avec la masse de ce produit était de 92 %. Que penser de cette valeur ?

9. On compare trois combustibles. Données : méthane CH_4 : $E_r = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; octane C_8H_{18} : $E_r = -5,07 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; dihydrogène H_2 : $E_r = -241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation de combustion complète de l'octane (coefficient 1 pour l'octane). b) Calculer le pouvoir calorifique massique de chaque combustible. c) Calculer, pour le méthane et l'octane, la masse de CO_2 émise par mégajoule d'énergie libérée. d) Conclure.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Vrai ou faux ? Justifier chaque réponse.

a) Une espèce synthétisée est moins pure et moins efficace que la même espèce extraite d'une plante. b) Doubler la quantité du réactif en excès double la masse de produit obtenue. c) Une énergie de liaison est toujours positive. d) Une réaction dont les liaisons formées sont plus fortes que les liaisons rompues est endothermique. e) Deux espèces de même R_f dans le même éluant sont nécessairement identiques.

11. Un principe actif est préparé en trois étapes successives, chaque produit servant de réactif à l'étape suivante en proportions 1 pour 1. Les rendements sont 80 %, 65 % et 90 %.

a) Calculer le rendement global. b) Le réactif de départ a une masse molaire de $150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le principe actif final de $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quelle masse de réactif de départ faut-il pour obtenir 10,0 g de principe actif ? c) Une voie concurrente comporte deux étapes de rendements 70 % et 70 %. Laquelle est préférable du point de vue du rendement ?

12. La combustion du méthane donne, mesurée avec de l'eau gazeuse, $E_r = -802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On connaît $E(\text{C-H}) = 413$, $E(\text{O=O}) = 498$ et $E(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) En déduire l'énergie de la liaison C=O dans le dioxyde de carbone. b) Comparer à la valeur $804 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ du tableau du cours et expliquer pourquoi les calculs par énergies de liaison ne donnent qu'une estimation.

13. La combustion complète de 1,00 g d'un hydrocarbure liquide C_xH_y produit 3,08 g de CO_2 et 1,44 g d'eau. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Calculer les quantités de matière de carbone et d'hydrogène contenues dans l'échantillon. b) Vérifier que l'échantillon ne contient que du carbone et de l'hydrogène. c) Déterminer la formule brute de l'hydrocarbure, sachant que sa masse molaire vaut $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. d) Écrire l'équation de sa combustion complète.

Corrigés

1. a) $R_f(\text{A}) = h(\text{A}) / H = 3,0 / 7,5 = 0,40$; $R_f(\text{B}) = 5,4 / 7,5 = 0,72$.

b) B a le plus grand rapport frontal : **B est la plus entraînée par l'éluant** (plus soluble dans l'éluant, moins retenue par la silice).

2. a) Ajustement du carbone : 3 CO_2 ; de l'hydrogène : 8 H donnent $4 \text{ H}_2\text{O}$; de l'oxygène : $3 \times 2 + 4 = 10$ atomes O, soit 5 O_2 .

$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$ b) Avec du CO : 3 CO et $4 \text{ H}_2\text{O}$ demandent $3 + 4 = 7$ atomes O, soit $7/2 \text{ O}_2$. En multipliant par 2 : $2 \text{ C}_3\text{H}_8 + 7 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO} + 8 \text{ H}_2\text{O}$ (carbone $6 = 6$; hydrogène $16 = 16$; oxygène $14 = 6 + 8$). c) Le monoxyde de carbone est un gaz incolore et inodore, donc indétectable par les sens, et très toxique : il se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène. **Une combustion incomplète dans un**

local mal aéré peut provoquer une intoxication.

$$3. n(\text{obtenu}) = m / M = 4,2 / 130 = 3,23 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\eta = n(\text{obtenu}) / n_{\text{max}} = 3,23 \times 10^{-2} / 5,0 \times 10^{-2} = 0,65. \text{ Rendement : } 65 \%$$

$$4. n = m / M = 2,0 \times 10^3 \text{ g} / 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 125 \text{ mol.}$$

$$Q = n \times |\text{Er}| = 125 \times 8,0 \times 10^2 = 1,0 \times 10^5 \text{ kJ. } Q = 1,0 \times 10^5 \text{ kJ, soit } 1,0 \times 10^8 \text{ J, cédés au milieu extérieur.}$$

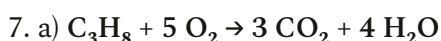
5. **Transformation** : chauffage à reflux ; ajout d'un catalyseur.

Séparation : filtration sur Büchner du produit brut ; extraction par ampoule à décanter. **Purification** : recristallisation ; distillation fractionnée du produit brut. **Identification** : mesure de la température de fusion ; CCM.

$$6. \text{ a) Acide éthanoïque : } m = 1,05 \times 1,00 \times 15,0 = 15,75 \text{ g ; } n = 15,75 / 60,0 = 0,263 \text{ mol.}$$

Alcool isoamylique : $m = 0,81 \times 1,00 \times 20,0 = 16,2 \text{ g ; } n = 16,2 / 88,0 = 0,184 \text{ mol.}$ Coefficients égaux à 1 : le réactif limitant est l'alcool isoamylique (plus petite quantité). b) $n_{\text{max}}(\text{ester}) = 0,184 \text{ mol ; } m_{\text{max}} = 0,184 \times 130 = 23,9 \text{ g. c) Masse d'ester obtenue : } m = 0,87 \times 1,00 \times 17,0 = 14,8 \text{ g. } \eta = 14,8 / 23,9 = 0,62.$

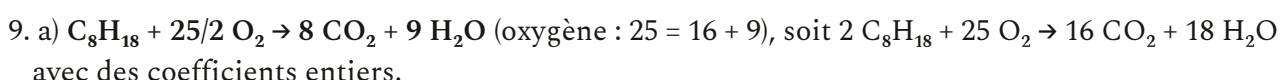
Rendement : 62 % (l'estérification est une transformation non totale, et il y a des pertes lors des lavages et de la distillation). d) L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la transformation. Il est consommé puis régénéré au cours de la réaction, il n'apparaît donc pas dans le bilan. e) La phase organique (ester, $d = 0,87$) est moins dense que la phase aqueuse salée ($d = 1,1$) : **elle se trouve au-dessus.**



b) Liaisons rompues : 2 C-C, 8 C-H, 5 O=O : $2 \times 348 + 8 \times 413 + 5 \times 498 = 696 + 3\,304 + 2\,490 = 6\,490 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Liaisons formées : 3 CO₂ contiennent 6 C=O ; 4 H₂O contiennent 8 O-H : $6 \times 804 + 8 \times 463 = 4\,824 + 3\,704 = 8\,528 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{Er} = 6\,490 - 8\,528 = -2\,038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (environ $-2,04 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). c) $\text{PC} = |\text{Er}| / M = 2\,038 / 44,0 = 46,3 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 46,3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. d) Masse d'eau : 1,5 kg. $Q = 1,5 \times 4,18 \times 10^3 \times (100 - 20) = 5,02 \times 10^5 \text{ J} = 502 \text{ kJ. } n(\text{propane}) = Q / |\text{Er}| = 502 / 2\,038 = 0,246 \text{ mol ; } m = 0,246 \times 44,0 = 10,8 \text{ g}$ (masse minimale ; en pratique une partie de l'énergie chauffe l'air et le récipient, il en faut davantage).

8. a) La température de fusion mesurée (128 °C) est **inférieure** à celle de l'aspirine pure (135 °C) : **le produit est impur** (une espèce impure fond à plus basse température).

b) $R_f = 2,4 / 6,0 = 0,40$ et $R_f = 4,8 / 6,0 = 0,80$; aspirine commerciale : $R_f = 0,80$. Le produit contient de l'aspirine (tache de même R_f que la référence) et **au moins une impureté** (tache à $R_f = 0,40$), probablement un reste de réactif. c) **Recristallisation** : dissoudre le produit dans un minimum de solvant bouillant où l'aspirine est très soluble à chaud et peu soluble à froid, laisser refroidir lentement, filtrer sur Büchner les cristaux d'aspirine purs, les laver avec un peu de solvant glacé, les sécher. Les impuretés restent dissoutes. d) Ce rendement est **surestimé** : la masse pesée inclut les impuretés (et peut-être de l'eau). Le vrai rendement, calculé après purification et séchage, sera plus faible.



b) Méthane : $802 / 16,0 = 50,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. Octane : $5,07 \times 10^3 / 114 = 44,5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. Dihydrogène : $241 / 2,0 = 1,2 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. c) Méthane : 1 mol de CO₂ (44,0 g) pour 802 kJ = 0,802 MJ, soit $44,0 / 0,802 = 54,9 \text{ g de CO}_2 \text{ par MJ}$. Octane : 8 mol de CO₂, soit $8 \times 44,0 = 352 \text{ g}$, pour 5,07 MJ, soit $352 / 5,07 = 69,4 \text{ g de CO}_2 \text{ par MJ}$. d) Le dihydrogène libère le plus d'énergie par gramme et ne rejette pas de CO₂ lors de sa combustion. Entre les deux combustibles carbonés, **le méthane est plus énergétique par gramme et**

rejette environ 21 % de CO₂ en moins par MJ que l'octane (54,9 / 69,4 ≈ 0,79), car sa molécule contient plus d'hydrogène par atome de carbone.

10. a) **Faux** : une espèce synthétisée et la même espèce extraite sont chimiquement identiques ; seule l'origine diffère. La pureté dépend de la purification, pas de l'origine.

b) **Faux** : la quantité de produit est fixée par le réactif limitant ; augmenter le réactif en excès ne change pas x_{max} (cela peut seulement améliorer le taux de conversion d'une réaction équilibrée, sans dépasser x_{max}). c) **Vrai** : il faut toujours fournir de l'énergie pour rompre une liaison. d) **Faux** : si les liaisons formées sont plus fortes, $\Sigma(\text{rompues}) < \Sigma(\text{formées})$, donc $E_r < 0$: la réaction est **exothermique**.

e) **Faux** : c'est une forte présomption, pas une preuve. Il faut confirmer par un autre éluant, une température de fusion ou un spectre.

11. a) $\eta(\text{global}) = 0,80 \times 0,65 \times 0,90 = \mathbf{0,468}$, soit **47 %**.

b) $n(\text{final}) = 10,0 / 250 = 4,00 \times 10^{-2}$ mol. Avec les proportions 1 pour 1 à chaque étape : $n(\text{départ}) = n(\text{final}) / \eta(\text{global}) = 4,00 \times 10^{-2} / 0,468 = 8,55 \times 10^{-2}$ mol. $m(\text{départ}) = 8,55 \times 10^{-2} \times 150 = \mathbf{12,8}$ g. c) Voie concurrente : $0,70 \times 0,70 = 0,49$, soit 49 %. **Elle est légèrement préférable (49 % contre 47 %)**, avec en plus une étape de moins, donc moins de manipulations, de solvants et de déchets.

12. a) $E_r = \Sigma(\text{rompues}) - \Sigma(\text{formées}) = [4 E(\text{C-H}) + 2 E(\text{O=O})] - [2 E(\text{C=O}) + 4 E(\text{O-H})]$.

$\Sigma(\text{rompues}) = 4 \times 413 + 2 \times 498 = 2\,648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $4 E(\text{O-H}) = 1\,852 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $-802 = 2\,648 - 2 E(\text{C=O}) - 1\,852$, d'où $2 E(\text{C=O}) = 2\,648 - 1\,852 + 802 = 1\,598$ et $E(\text{C=O}) = \mathbf{799 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$. b) L'écart avec $804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est de $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, moins de 1 %. **Les énergies de liaison sont des moyennes** sur de nombreuses molécules : l'énergie d'une liaison dépend de son environnement. Un calcul qui les utilise donne donc une estimation, valable de plus seulement pour des espèces gazeuses.

13. a) $n(\text{CO}_2) = 3,08 / 44,0 = 7,00 \times 10^{-2}$ mol ; chaque molécule de CO₂ contient un atome C : $n(\text{C}) = \mathbf{7,00 \times 10^{-2} \text{ mol}}$.

$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,44 / 18,0 = 8,00 \times 10^{-2}$ mol ; chaque molécule d'eau contient deux atomes H : $n(\text{H}) = \mathbf{0,160 \text{ mol}}$. b) $m(\text{C}) = 7,00 \times 10^{-2} \times 12,0 = 0,840$ g ; $m(\text{H}) = 0,160 \times 1,0 = 0,160$ g ; total 1,00 g. **La somme égale la masse de l'échantillon** : il ne contient ni oxygène ni autre élément. c) $n(\text{H}) / n(\text{C}) = 0,160 / 0,0700 = 16/7$: formule de la forme (C₇H₁₆)_k. $M(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 7 \times 12,0 + 16 \times 1,0 = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, égale à la masse molaire donnée, donc $k = 1$: C₇H₁₆ (heptane). d) $\text{C}_7\text{H}_{16} + 11 \text{ O}_2 \rightarrow 7 \text{ CO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$ (oxygène : $22 = 14 + 8$).