

# Les montages de la chimie organique

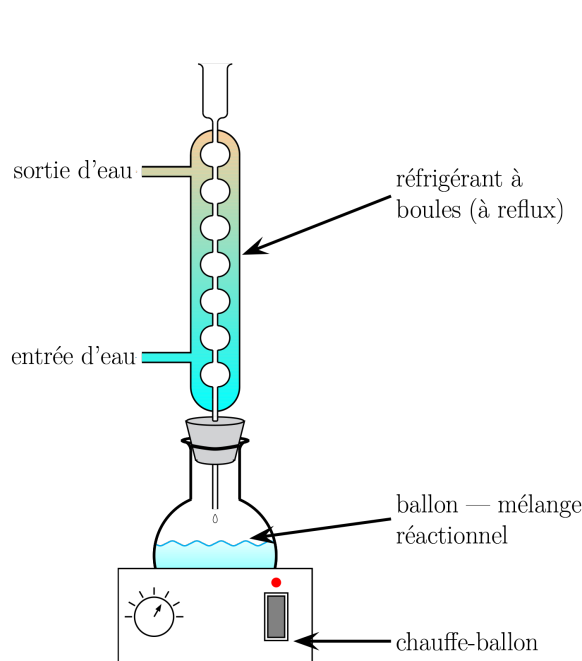
Une synthèse organique se déroule toujours en trois actes : **transformer** (faire réagir, vite et sans perte), **séparer** (isoler le produit du reste du mélange), **analyser** (vérifier ce qu'on a obtenu). À chaque acte ses montages. Cette fiche les décrit une fois pour toutes : le principe, ce que le montage optimise, et les **grandeurs physiques** — température d'ébullition, densité, solubilité — qui expliquent chaque choix.

## 1. Synthétiser : le chauffage à reflux

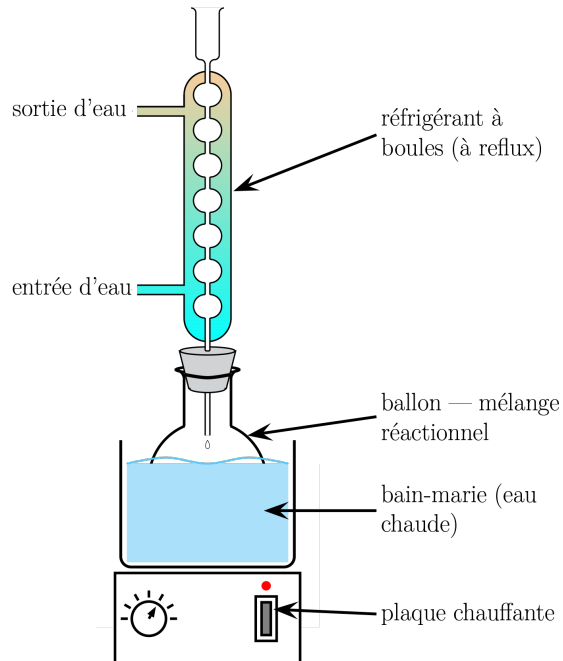
### Chauffage à reflux

Le **chauffage à reflux** consiste à porter le mélange réactionnel à l'ébullition sous un **réfrigérant** vertical : les vapeurs s'y condensent et **retombent dans le ballon** (le « reflux »). On chauffe ainsi au maximum **sans perdre de matière** par évaporation.

Deux moyens de chauffage, à choisir selon la température visée :



Reflux au **chauffe-ballon** : chauffage direct, pour atteindre des températures élevées.



Reflux au **bain-marie** : le ballon plonge dans l'eau chaude — température douce et homogène, limitée à 100 °C.

Le lien avec le cours tient en deux idées : la **température est un facteur cinétique** — chauffer accélère la transformation — et toute vapeur perdue serait autant de réactif

ou de produit en moins, donc un **rendement** amoindri. Le reflux réconcilie les deux : vitesse maximale, pertes nulles.

*Exemple.* Une estérification se mène au chauffe-ballon (ébullition du mélange vers 110–120 °C) ; une synthèse à 60 °C avec un réactif inflammable préfère le bain-marie : pas de point chaud, pas de flamme, température plafonnée par l'eau.

**Les grandeurs qui décident.** La **température d'ébullition du mélange** fixe la température de travail (pendant l'ébullition, elle ne varie plus : chauffer « plus fort » fait bouillir plus vite, pas plus chaud) ; la température visée choisit le moyen de chauffage (bain-marie  $\leq 100$  °C, chauffe-ballon au-delà).

Gestes associés : quelques grains de **pierre ponce** avant le chauffage (ébullition régulière), circulation d'eau du réfrigérant branchée à **contre-courant** (entrée en bas), et montage **jamais bouché** en tête — un montage chauffé fermé est un montage qui explose.

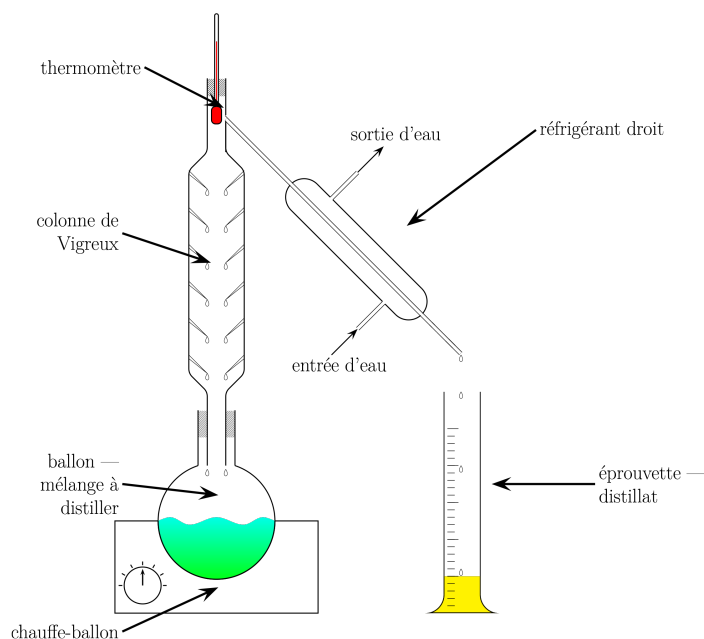
## 2. Séparer, purifier

À la fin de la transformation, le ballon contient un mélange : produit visé, réactif en excès, catalyseur, sous-produits. Trois montages pour trier — chacun exploitant une **différence de grandeur physique** entre les espèces — et un geste de purification pour finir.

### La distillation fractionnée — trier par température d'ébullition

#### Distillation fractionnée

La **distillation** sépare les liquides d'un mélange par leurs **températures d'ébullition** : dans la colonne (à pointes de **Vigreux**), les vapeurs se condensent et se revaporisent en montant ; seule l'espèce la **plus volatile** ( $T_{\text{éb}}$  la plus basse) atteint la tête de colonne, se condense dans le réfrigérant incliné et est recueillie — c'est le **distillat**.



*Distillation fractionnée. Le thermomètre, placé en **tête de colonne**, lit la température des vapeurs qui distillent — pas celle du ballon.*

*Exemple.* Un mélange éthanol ( $T_{\text{éb}} = 78\text{ °C}$ ) / eau ( $100\text{ °C}$ ) : l'éthanol distille d'abord, et tant qu'il distille, le thermomètre de tête indique  $78\text{ °C}$ . Quand la température de tête grimpe, le premier constituant est épuisé — on change de récipient ou on arrête.

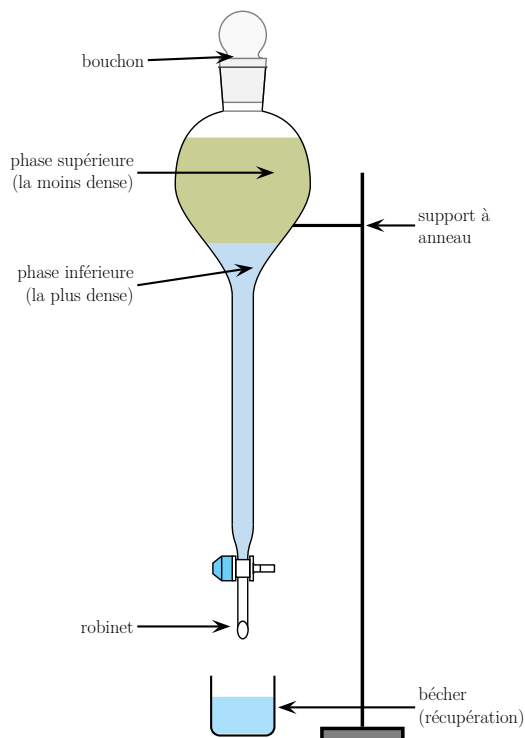
Le lien avec le cours va plus loin que la purification : distiller un **produit au fur et à mesure de sa formation** l'élimine du milieu réactionnel, ce qui **relance une transformation limitée** (le quotient de réaction est maintenu loin de l'équilibre) — c'est l'un des deux leviers d'amélioration du **rendement**.

**Les grandeurs qui décident** : les **températures d'ébullition** de chaque espèce (il faut un écart suffisant), lues au thermomètre de tête.

## La décantation — trier par densité

### Ampoule à décanter

L'**ampoule à décanter** sépare deux liquides **non miscibles** : ils se superposent en deux phases, la plus **dense** en bas, qu'on soutire par le robinet.



*L'ampoule à décanter : la phase inférieure est la plus dense ; on la soutire par le robinet (bouchon retiré !).*

Le mode d'emploi tient en trois temps :

1. **Agiter**, ampoule bouchée (en dégazant régulièrement si un gaz se forme) : le brassage met chaque espèce en contact avec les deux liquides, et chacune passe dans la phase où elle est **la plus soluble** — c'est à cette étape que la séparation se joue ;
2. **Laisser reposer** : les deux phases se reforment, la plus dense en bas ;
3. **Séparer : retirer le bouchon** — sinon rien ne coule — puis soutirer la phase inférieure par le robinet.

En pratique, on sépare une **phase organique** (le produit, souvent) d'une **phase aqueuse** (réactifs et sous-produits solubles dans l'eau). Deux gestes classiques s'y ajoutent : le **relargage** — saturer la phase aqueuse en sel pour y rendre le produit organique encore moins soluble, et en récupérer davantage — et les **lavages** — agiter la phase organique avec une solution aqueuse neuve qui extrait une impureté.

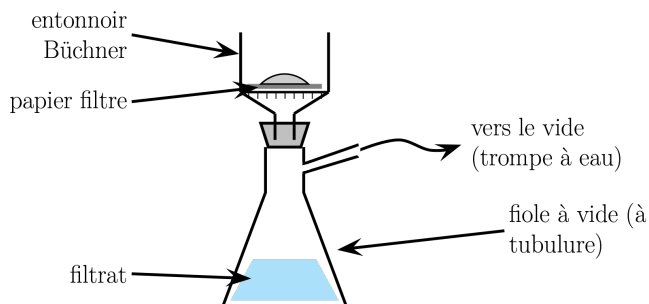
**Les grandeurs qui décident** : la **miscibilité** (il faut deux phases), la **densité** (qui est en haut, qui est en bas — la donnée est toujours fournie), la **solubilité** du produit dans chaque phase (que le relargage vient modifier).

*Exemple.* Un ester de densité 0,87 au-dessus d'une eau salée de densité  $\simeq 1,1$  : la phase organique est la phase **supérieure** — on soutire l'aqueuse, on garde l'ester dans l'ampoule.

## La filtration sous vide — trier solide et liquide

### Filtration sur Büchner

La **filtration sur Büchner** sépare un **solide** d'un liquide : la **fiolle à vide**, reliée à une trompe à eau, aspire le liquide (le **filtrat**) à travers le papier filtre ; le solide reste sur le filtre, essoré par le courant d'air.



*Filtration sous pression réduite : plus rapide qu'une filtration simple, elle essore le solide.*

La **trompe à eau** fait le vide sans pompe : l'eau qui la traverse à grande vitesse **aspire l'air** de la fiolle et y crée une **dépression** — un effet de l'écoulement des fluides (effet Venturi) qui sera expliqué en hydrodynamique.

C'est le montage des produits **solides**. Le lien avec le cours : c'est la **masse du solide sec** recueilli ici qui entre dans le calcul du **rendement**.

**Les grandeurs qui décident** : la **différence de pression**, qui accélère la filtration et essore le solide.

## La recristallisation — purifier un solide

### Recristallisation

La **recristallisation** purifie un solide en exploitant sa **solubilité selon la température** : on dissout le solide brut dans un **minimum de solvant chaud**, puis on laisse refroidir lentement — le produit, devenu très peu soluble, **cristallise** ; les impuretés, **minoritaires**, restent dissoutes dans le solvant froid. Une filtration sur Büchner récupère les cristaux purifiés.

Le choix du solvant fait tout : il faut que le produit y soit **très soluble à chaud et très peu à froid**, et que les impuretés y restent solubles à froid — c'est parce qu'elles sont en **petite quantité** qu'elles ne saturent pas le solvant refroidi. Si le solide reste impur, on recommence : chaque cycle gagne en pureté (et perd un peu de produit).

Le lien avec le cours est double : le **rendement** se calcule sur le produit **purifié** (peser un solide impur le surestime), et l'**identification** y gagne — un solide recristallisé fond franchement à sa température de fusion, quand un solide impur fond plus bas, sur une plage étalée.

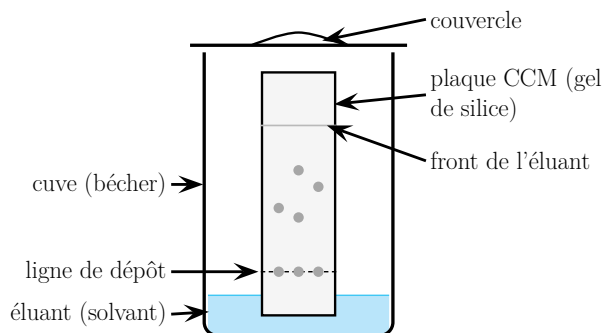
**Les grandeurs qui décident** : la **solubilité selon la température** — celle du produit (le moteur du geste) comme celle des impuretés (la condition de sa réussite).

*Exemple.* Le paracétamol brut, très soluble dans l'eau chaude et peu dans l'eau froide : dissolution dans le minimum d'eau bouillante, refroidissement dans un bain de glace, filtration sur Büchner — les cristaux blancs recueillis sont débarrassés des réactifs et sous-produits restés en solution.

### 3. Analyser : la chromatographie sur couche mince

#### Chromatographie sur couche mince

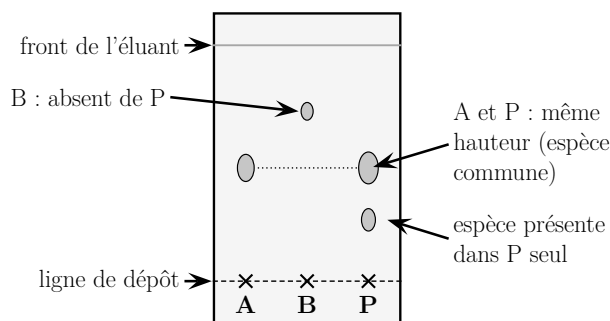
La **CCM** sépare et identifie les espèces d'un dépôt : entraînées par l'**éluant** qui monte le long de la plaque par capillarité, les espèces migrent d'autant plus haut qu'elles sont **plus solubles dans l'éluant** (et moins retenues par la plaque). **Deux taches à la même hauteur, dans les mêmes conditions, signalent la même espèce.**



*La cuve à élution : dépôts sur la ligne de dépôt, **au-dessus** du niveau d'éluant ; cuve couverte ; on retire la plaque quand le front de l'éluant approche du haut.*

À la sortie de la cuve, la plupart des espèces organiques sont **incolores** : les taches sont invisibles. Il faut **révéler** la plaque — sous **lampe UV** (les plaques du commerce contiennent un indicateur fluorescent : les taches apparaissent sombres), ou par trempage dans un révélateur chimique, comme une solution de **permanganate de potassium** qui colore les taches en réagissant avec les espèces déposées.

L'interprétation se fait ensuite sur le **chromatogramme**, en comparant chaque dépôt à des **références** :



Chromatogramme révélé — A et B : réactifs de référence ; P : produit brut. La tache de P à la hauteur de A montre que A est encore présent ; la tache propre à P est le produit formé ; B a entièrement réagi.

Le lien avec le cours est double. **Suivi d'une synthèse** : en déposant le milieu réactionnel à intervalles réguliers, la disparition de la tache d'un réactif indique que la transformation est terminée (quand arrêter le chauffage à reflux). **Contrôle de pureté** : un produit pur donne **une seule tache** — une tache parasite à la hauteur d'un réactif signale une purification à reprendre.

**Les grandeurs qui décident** : les **hauteurs de migration**, comparées à front d'éluant égal — on les quantifie par le **rapport frontal**  $R_f = h_{\text{tache}}/h_{\text{front}}$ , compris entre 0 et 1, caractéristique d'une espèce dans un éluant donné.

### Pièges fréquents

- **Réfrigérant** : l'eau entre **en bas**, sort en haut (contre-courant) ; un montage qui chauffe ne se **bouche jamais** en tête.
- **Pierre ponce** avant de chauffer, jamais dans un liquide déjà chaud (ébullition explosive).
- **Thermomètre de distillation** : il lit la température **des vapeurs en tête de colonne**, pas celle du ballon — c'est bien le  $T_{\text{éb}}$  du distillat qu'on surveille.
- **Ampoule à décanter** : identifier les phases par les **densités** fournies (au doute : une goutte d'eau, elle rejoint la phase aqueuse) ; dégazer pendant l'agitation ; **retirer le bouchon** avant d'ouvrir le robinet.
- **CCM** : la ligne de dépôt doit rester **au-dessus** du niveau d'éluant, sinon les dépôts se dissolvent dans la cuve au lieu de migrer.
- Ne pas confondre **filtrat** (le liquide qui passe) et **résidu** (le solide qui reste) : après une recristallisation, le produit est **sur le filtre**.

### Cap études supérieures

**Trois montages de plus au laboratoire.** L'**appareil de Dean-Stark**, greffé sur un reflux, piège l'eau formée par la réaction au fil de son entraînement par le solvant : c'est l'élimination continue d'un produit, poussée à sa perfection (rendements proches de 100 % pour les estérifications). L'**évaporateur rotatif** (« rotavap ») évapore le solvant sous pression réduite — abaisser la pression abaisse la température d'ébullition, et ménage les produits fragiles. L'**hydrodistillation** entraîne à la va-

peur d'eau les espèces volatiles d'un produit naturel (huiles essentielles). Toutes trois reposent sur les mêmes grandeurs :  $T_{\text{éb}}$ , pression, solubilités.

## 4. Auto-test

Répondez avant de regarder les corrigés.

1. Pourquoi chauffer à reflux plutôt que dans un ballon ouvert — et pourquoi chauffer tout court ?
2. Pour une synthèse à 55 °C avec un réactif très inflammable, choisir et justifier le moyen de chauffage.
3. Après une synthèse d'ester ( $d = 0,87$ ), le mélange est versé dans une ampoule à décanter avec de l'eau salée ( $d \simeq 1,1$ ). Où se trouve la phase organique, et à quoi sert le sel ?
4. On distille un mélange éthanol ( $T_{\text{éb}} = 78\text{ °C}$ ) / eau (100 °C). Quelle espèce est recueillie en premier ? Qu'indique le thermomètre pendant ce temps, et où est-il placé ?
5. Sur un chromatogramme, le dépôt du produit brut donne deux taches : l'une à la hauteur du produit attendu, l'autre à la hauteur d'un réactif. Conclure.
6. Après recristallisation, où récupère-t-on le produit lors de la filtration sur Büchner, et quelle grandeur physique la recristallisation exploite-t-elle ?

## Corrigés

1. Chauffer accélère la transformation (la température est un facteur cinétique) ; le réfrigérant condense les vapeurs et les renvoie dans le ballon : on gagne la vitesse **sans perdre de matière** (donc sans dégrader le rendement).
2. **Bain-marie** : la température est plafonnée à 100 °C et homogène, sans point chaud ni élément chauffant au contact direct — adapté à 55 °C et plus sûr avec un inflammable.
3. L'ester, moins dense que l'eau salée, forme la phase **supérieure**. Le sel (**relargage**) diminue la solubilité de l'ester dans la phase aqueuse : on en perd moins, le rendement y gagne.
4. L'**éthanol**, plus volatil ( $T_{\text{éb}}$  plus basse), distille en premier. Le thermomètre — placé en **tête de colonne**, au départ des vapeurs — indique 78 °C tant que l'éthanol distille ; sa remontée signale la fin.
5. La tache à la hauteur du réactif montre qu'il en reste : le produit brut n'est **pas pur** (transformation inachevée ou purification insuffisante). Une purification — ou une poursuite du chauffage — puis une nouvelle CCM s'imposent.
6. Le produit est le **solide resté sur le filtre** (le filtrat part à la fiole). La recristallisation exploite la **solubilité du produit selon la température** : grande à chaud (tout se dissout), faible à froid (le produit cristallise pur, les impuretés minoritaires restent dissoutes).