

## EX 05

## Des synthèses avec de meilleurs rendements

**DOC1/ Principe de Le Chatelier**

Le **principe de Le Chatelier**, ou **loi générale de modération**, déduite d'observations expérimentales, a été énoncé par Henry Le Chatelier en 1884. Ce principe est applicable dans le cadre d'un **déplacement d'équilibre**.

« Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet. »

Autres formulations:

« Un système thermodynamique en équilibre soumis à une perturbation (introduction d'un nouveau constituant, variation de la pression, variation de la température, etc) tend à s'opposer à cette perturbation, le déplacement de l'équilibre tendant à restituer les conditions initiales. »

« Si un système chimique à l'équilibre est soumis à une modification de certains paramètres ayant pour effet de perturber cet équilibre, ledit système évolue dans la direction qui contrecarre la modification imposée, de manière à se réajuster à un nouvel état d'équilibre caractérisé par la même valeur de constante thermodynamique. »

**DOC3/ Définition du rendement**

▪ Appelons

$n_{\text{exp}}$  : la quantité de matière du produit synthétisé

$m_{\text{exp}}$  : la masse du produit synthétisé

$n_{\text{théorique}}$  : la quantité de matière théorique du produit synthétisé si la réaction avait été totale

$m_{\text{théorique}}$  : la masse théorique du produit synthétisé si la réaction avait été totale

▪ Le rendement d'une synthèse organique se définit par

$$\text{rend} = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}}$$

▪ Afin d'augmenter le rendement d'une synthèse d'un produit, on peut :

- Eliminer un produit au cours de la synthèse
- Ajouter un réactif en excès
- Modifier la température du milieu réactionnel
- Changer un des réactifs
- Limiter les réactions concurrentes

**DOC2/ Influence de la température**

Si un système fermé en équilibre subit une élévation de température :

- une réaction chimique endothermique verra sa réaction directe favorisée
- une réaction chimique exothermique verra sa réaction inverse favorisée.

Il s'agit d'une particularisation du principe de Le Chatelier.

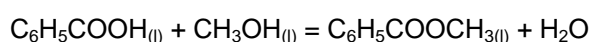
Autrement dit :

- On peut augmenter le rendement d'une réaction endothermique en chauffant.
- L'augmentation de température d'une réaction athermique ne changera pas le rendement.
- Si on augmente le chauffage lors d'une réaction exothermique, on favorise le déplacement dans le sens inverse : le rendement diminue

**DOC4/ Synthèse du benzoate de méthyle**

Le benzoate de méthyle, utilisé en parfumerie, existe dans diverses huiles essentielles naturelles. C'est un liquide à odeur forte et aromatique.

Réaction de synthèse (athermique):



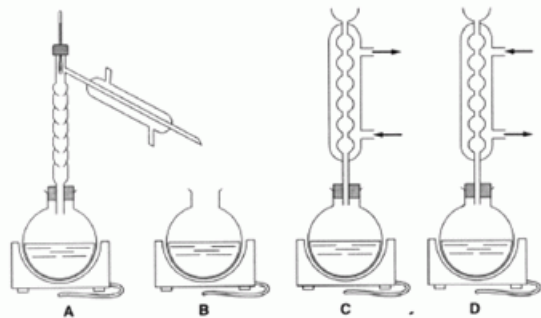
On réalise la manipulation avec 3 conditions expérimentales différentes :

**ExpA** : Dans un ballon on introduit **12,2 g** d'acide benzoïque ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), **4,0 mL** de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), environ 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant 1 heure. Après une succession de traitement (décantation, lavage, ...), on obtient **9,0 g** de benzoate de méthyle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ .

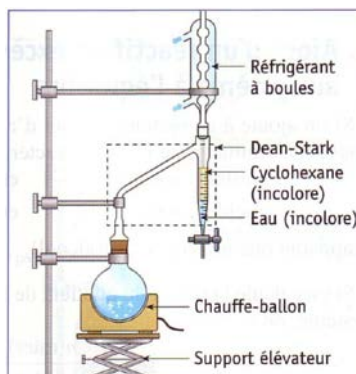
**ExpB** : On réitère l'expérience **A** en engageant cependant **40,0 mL** de méthanol. On obtient **10,2 g** de benzoate de méthyle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ .

**ExpC** : On réitère l'expérience **B** sans ajouter l'acide sulfurique, on n'obtient pas de benzoate de méthyle

### DOC5/ Différents montages de chimie organique



### DOC6/ Utilisation d'un montage Dean-Stark



- Au mélange réactionnel de l'exp A du DOC4, on ajoute un solvant organique ((cyclohexane) moins dense que l'eau et on adapte ce montage.

- A 84°C, un mélange eau + cyclohexane se vaporise.

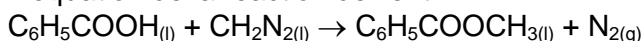
- Les vapeurs sont liquéfiées par le réfrigérant, et le liquide est piégé dans l'ampoule graduée.

- L'eau, non miscible au cyclohexane et plus dense que lui, tombe au fond, et le cyclohexane en surplus retombe dans le ballon.

En utilisant ce montage et les quantités de l'exp A du DOC4, le rendement avoisine 100 %

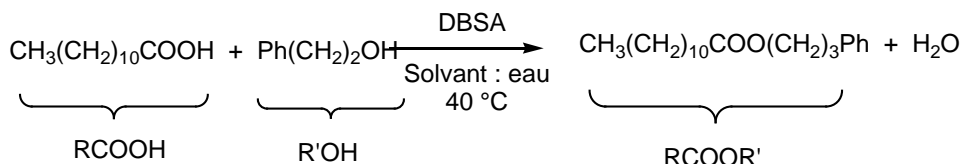
### DOC7/ Utilisation de diazométhane CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

Pour synthétiser des esters méthylés, on peut substituer le méthanol par du diazométhane CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. L'équation de la réaction devient :

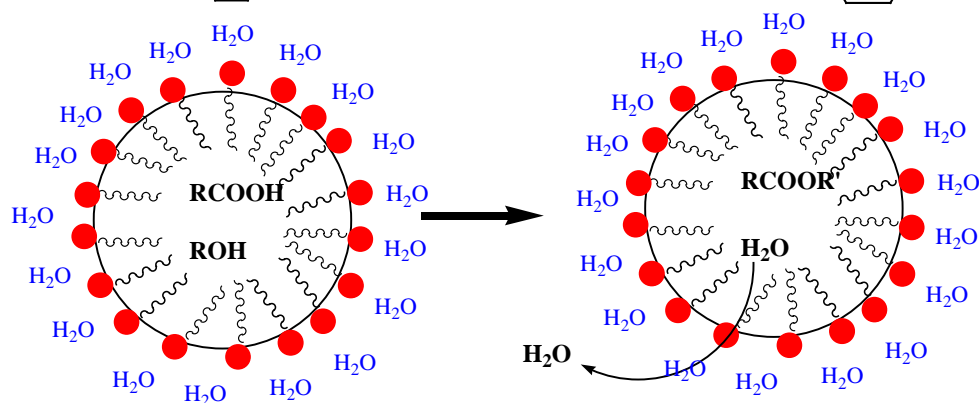
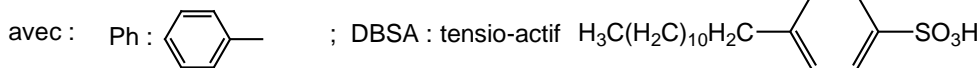


Le rendement de la synthèse avoisine 98 %.

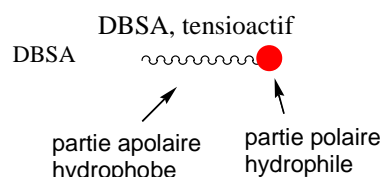
### DOC8/ Procédé d'estérification par émulsion



rendement = 89 %



DBSA présente des propriétés acides



Composé	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique à 25 °C en g.mL <sup>-1</sup>
Acide benzoïque	122	1,3
Méthanol	32	0,8
Benzoate de méthyle	136	1,1

1) Calculer le rendement de la synthèse dans les conditions des expériences A et B du **DOC4**.

### Expérience A

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{12,2}{122} = \mathbf{0,10 \text{ mol}}$$

$$m_{\text{alcool}} = \rho_{\text{alcool}} \times V_{\text{alcool}} = 0,8 \times 4 = \mathbf{3,2 \text{ g}}$$

$$n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{3,2}{32} = \mathbf{0,10 \text{ mol}}$$

On est dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{alcool}} = n_{\text{acide}} = 0,10 \text{ mol}$$

il se forme  $n_{\text{ester}} = 0,10 \text{ mol}$

$$m_{\text{ester}} (\text{théorique}) = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 0,10 \times 136 = \mathbf{13,6 \text{ g}}$$

$$\text{rend} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}} = \frac{9,0}{13,6} = 0,66 = \mathbf{66\%}$$

### Expérience B

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{12,2}{122} = \mathbf{0,10 \text{ mol}}$$

$$m_{\text{alcool}} = \rho_{\text{alcool}} \times V_{\text{alcool}} = 0,8 \times 40 = \mathbf{32 \text{ g}}$$

$$n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{32}{32} = \mathbf{1,0 \text{ mol}}$$

L'alcool est en large excès.

$$\text{il se forme } n_{\text{ester}} = n_{\text{acide}} = \mathbf{0,10 \text{ mol}}$$

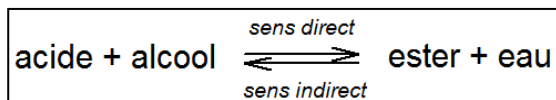
$$m_{\text{ester}} (\text{théorique}) = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 0,10 \times 136 = \mathbf{13,6 \text{ g}}$$

$$\text{rend} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}} = \frac{10,2}{13,6} = 0,75 = \mathbf{75\%}$$

2) Entre les expériences A et B du **DOC4**, quel paramètre a été modifié ? En déduire une méthode permettant d'augmenter le rendement.

On a modifié la quantité de l'un des 2 réactifs (le méthanol) entre les expériences A et B.

En augmentant la quantité d'un des réactifs (ici l'alcool) on déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation donc dans le sens direct de la synthèse, donc dans le sens de la formation de l'ester.



3) A l'aide du **DOC4**, donner le rôle de l'acide sulfurique.

Pour accélérer la réaction, on peut chauffer et ajouter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (catalyseur), mais cela n'augmentera pas le rendement en ester.

4)

4.1. Pourquoi n'utilise-t-on jamais le montage B du **DOC5**, lors d'une synthèse d'un produit organique ?

Lors d'une synthèse d'un produit organique, on ne chauffe jamais le mélange réactionnel en laissant ouvert le ballon. Des vapeurs nocives peuvent se dégager lors de la synthèse ; de plus il y aurait des pertes de réactifs lors de l'évaporation et donc le rendement de la réaction serait faible.

4.2. Donner le nom des montages A, C et D du **DOC5** ; préciser si des erreurs ont été commises.

Montage (A) : montage de distillation fractionnée

Montage (C) et (D) : montages à reflux ; l'eau doit pénétrer dans le bas du réfrigérant pour ressortir vers le haut du réfrigérant (montage C correct)

4.3. Expliquer les fonctions des montages A, C et D du **DOC5**.

Le montage (A) permet de séparer des substances, contenues dans un mélange, mais ayant des températures d'ébullition différentes.

Le montage (C) permet de chauffer un mélange réactionnel lors d'une synthèse ; les vapeurs dégagées par le chauffage se condensent dans le réfrigérant, et le condensat retombe dans le ballon.

4.4. Quel est le montage adapté aux conditions des expériences A et B du **DOC4** ?

Pour les expériences A et B du **DOC4**, il faut utiliser le montage à reflux (C)

5) Le montage Dean-Stark peut-être utilisé en utilisant du cyclohexane comme solvant.

5.1. Quel produit de la réaction est retiré du mélange réactionnel ?

En utilisant le Dean Stark, on élimine l'eau formée au cours de la réaction

**5.2.** Quel en est l'effet sur le rendement ?

Le rendement avoisine 100%

**5.3.** Que reste-t-il dans le ballon à la fin du montage ?

En fin d'expérience, le ballon contient **uniquement l'ester formé** :

- les réactifs étant dans les proportions stœchiométriques (expérience A), il n'en reste plus
- l'eau formée par la réaction a été piégée dans le Dean Stark

**5.4.** La technique du montage de Dean-Stark ne semble pas vérifier un des douze critères de la chimie verte. Lequel ?

Le Dean Stark utilise un solvant nocif : le cyclohexane

**6)** Dans le **DOC7**, le méthanol a été substitué par du diazométhane. En analysant les états physiques des réactifs et produits et d'après la question **5)**, interpréter un rendement plus élevé lors de l'utilisation du diazométhane.

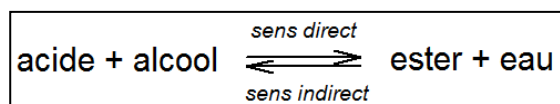
La synthèse forme l'ester et du **diazote gazeux** ; si on peut faire échapper le gaz produit au cours de la synthèse, on modifie l'état d'équilibre du système : la réaction va donc évoluer dans le sens de la création du diazote donc dans le sens de la création de l'ester : le rendement augmente.

**7)**

**7.1.** L'ajout d'eau dans le milieu vous semble-t-il favorable à la réalisation d'une réaction d'estérification ?

Si on rajoute de l'eau dans le milieu réactionnel, le système va évoluer dans le sens de sa consommation : donc dans le sens indirect, sens de la consommation de l'ester.

Le rendement va diminuer



**7.2.** Dans le **DOC8**, un tensio-actif (le DBSA) a été utilisé en phase aqueuse. On parle d'un procédé par l'utilisation d'une émulsion. Sachant que le solvant est de l'eau, interpréter le rendement élevé de 84 %.

Pour obtenir 84% d'ester on doit donc déplacer l'équilibre dans le sens direct, ce qui est le rôle du DBSA. Les micelles qu'il forme ont une cavité apolaire en leur centre dans laquelle l'ester formé, qui est l'espèce la moins polaire de notre milieu réactionnel, est très content de rentrer. On enlève donc petit à petit l'ester formé du milieu réactionnel (il rentre facilement dans la cavité mais n'en sort que très difficilement) ce qui permet (principe de Le Châtelier), de déplacer l'équilibre est d'obtenir ce rendement.

En fait le produit de la réaction, l'ester n'est pas (ou peu) soluble dans l'eau : il va donc se trouver à l'intérieur des micelles où l'eau ne peut pas entrer. Il est donc protégé de l'hydrolyse, qui est la réaction inverse de la réaction d'estérification. On déplace ainsi l'équilibre ce qui permet un bon rendement. Sans la présence des micelles il est impossible de faire une estérification à partir d'un acide avec l'eau comme solvant.

**8)** Peut-on augmenter le rendement de la synthèse en augmentant la température ? Pourquoi est-il cependant nécessaire de chauffer lors de la synthèse ?

Cette réaction étant athermique, la température n'influe pas le rendement. Dans le cas d'une réaction exothermique, diminuer la T augmente le rendement, et inversement pour une réaction endothermique

**9)** Pour augmenter le rendement de la synthèse, on peut utiliser le montage A du **DOC4** ; expliquer pourquoi l'utilisation de ce montage permet d'augmenter le rendement

L'ester est très volatil ; il se vaporise et est récupéré dans le distillat ; on évacue l'ester une fois qu'il se forme, ce qui déplace l'équilibre dans le sens direct

