

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_{exp} : la quantité de matière du produit synthétisé

m_{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.

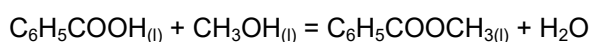
Autrement dit :

- 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):



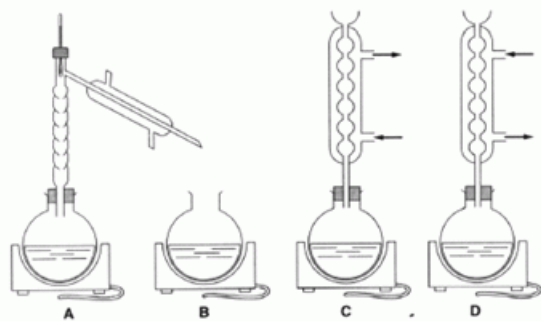
On réalise la manipulation avec 3 conditions expérimentales différentes :

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 (CH_3OH), 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$.

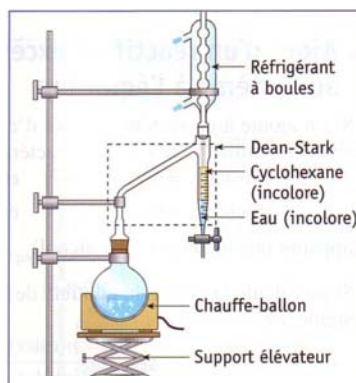
ExpB : On réitère l'expérience **A** en engageant cependant **40,0 mL** de méthanol. On obtient **10,2 g** de benzoate de méthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$.

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.

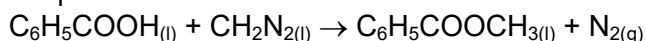
- Les vapeurs sont liquéfiées par le réfrigérant, et le liquide est piégé dans l'ampoule graduée.

- 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 %

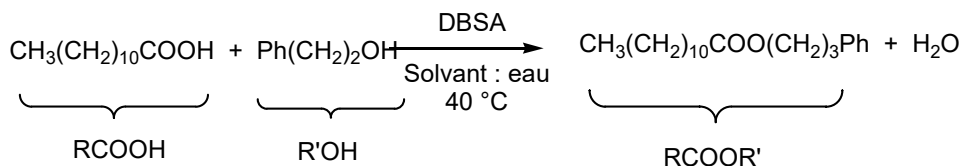
DOC7/ Utilisation de diazométhane CH₂N₂

Pour synthétiser des esters méthylés, on peut substituer le méthanol par du diazométhane CH₂N₂. L'équation de la réaction devient :

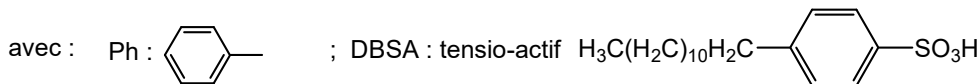


Le rendement de la synthèse avoisine 98 %.

DOC8/ Procédé d'estérification par émulsion

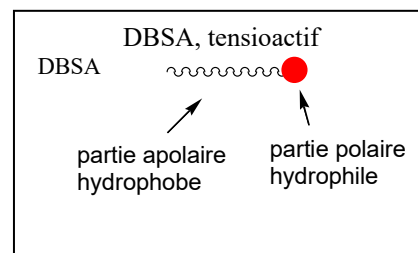
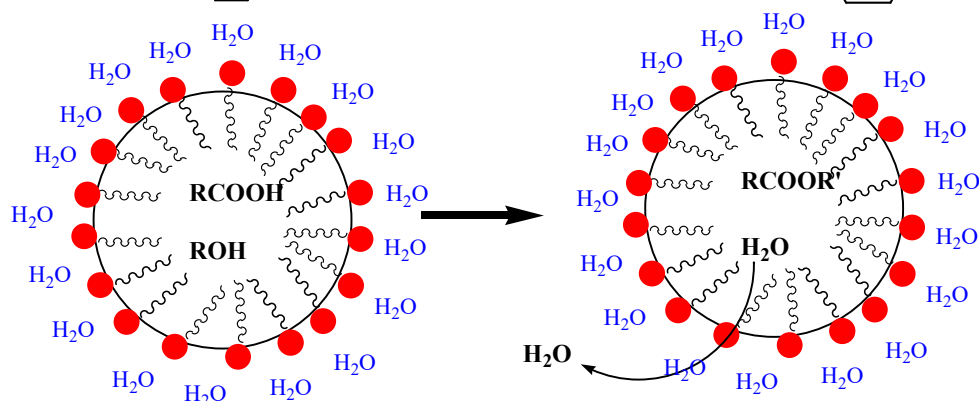


rendement = 89 %



Composé	Solubilité dans l'eau
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	faible
Ph(CH ₂) ₂ OH	Faible
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO(CH ₂) ₃ Ph	faible

DBSA présente des propriétés acides



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

Questions

- 1)** Calculer le rendement de la synthèse dans les conditions des expériences A et B du **DOC4**.
- 2)** Entre les expériences A et B du **DOC4**, quel paramètre a été modifié ? En déduire une méthode permettant d'augmenter le rendement.
- 3)** A l'aide du **DOC4**, donner le rôle de l'acide sulfurique.
- 4)**
- 4.1.** Pourquoi n'utilise-t-on jamais le montage B du **DOC5**, lors d'une synthèse d'un produit organique ?
- 4.2.** Donner le nom des montages A, C et D du **DOC5** ; préciser si des erreurs ont été commises.
- 4.3.** Expliquer les fonctions des montages A, C et D du **DOC5**.
- 4.4.** Quel est le montage adapté aux conditions des expériences A et B du **DOC4**?
- 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 ?
- 5.2.** Quel en est l'effet sur le rendement ?
- 5.3.** Que reste-t-il dans le ballon à la fin du montage ?
- 5.4.** La technique du montage de Dean-Stark ne semble pas vérifier un des douze critères de la chimie verte. Lequel ?
- 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.
- 7)**
- 7.1.** L'ajout d'eau dans le milieu vous semble-t-il favorable à la réalisation d'une réaction d'estérification ?
- 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 %.
- 8)** Peut-on augmenter le rendement de la synthèse en augmentant la température ? Pourquoi est-il cependant nécessaire de chauffer lors de la synthèse ?
- 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