

Fiche 6 : Améliorer le rendement d'une réaction

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

Cet exercice se propose d'étudier les méthodes utilisées afin d'améliorer la synthèse de cet ester.

Réaction de synthèse (athermique): $C_6H_5COOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} = C_6H_5COOCH_3_{(l)} + H_2O$

On réalise la manipulation avec 3 conditions expérimentales différentes :

Exp (1) : Dans un ballon on introduit 12,2 g d'acide benzoïque (C_6H_5COOH), 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 $C_6H_5COOCH_3$.

Exp (2) : On réitère l'expérience (1) en engageant cependant 40,0 mL de méthanol. On obtient 10,2 g de benzoate de méthyle $C_6H_5COOCH_3$.

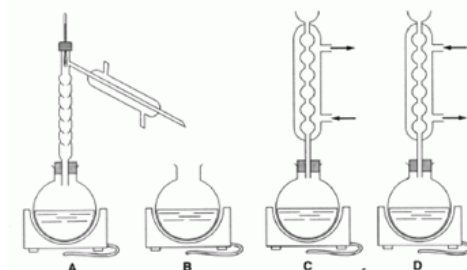
Exp (3) : On réitère l'expérience (2) sans ajouter l'acide sulfurique, on n'obtient pas de benzoate de méthyle

Composé	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Masse volumique à 25 °C en $g \cdot mL^{-1}$
Acide benzoïque	122	1,3
Méthanol	32	0,8
Benzoate de méthyle	136	1,1

1) Généralités

1.1. On donne ci-contre plusieurs montages utilisés en chimie organique :

- Pourquoi n'utilise-t-on jamais le montage B, lors d'une synthèse d'un produit organique ?
- Donner le nom des montages A, C et D; préciser si des erreurs ont été commises. Expliquer les fonctions de ces montages
- Quel est le montage adapté aux conditions des expériences (1) et (2) ?



1.2. Dans quel sens (direct ou indirect) doit-on déplacer l'équilibre, si on veut pouvoir augmenter le rendement de la réaction

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

1.4. Donner le rôle de l'acide sulfurique.

2) Etude des expériences A et B

2.1. Pour chacune des expériences (1) et (2) :

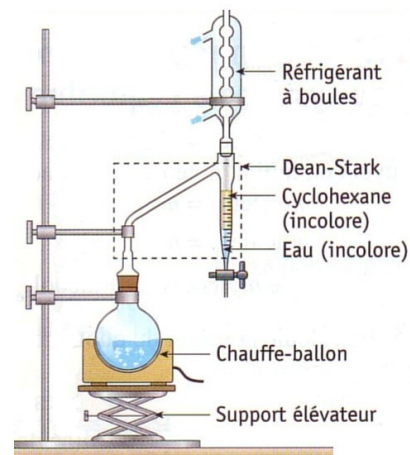
- Calculer les quantités initiales des 2 réactifs ; en déduire la quantité d'ester attendue
- Calculer la masse d'ester attendue, puis le rendement de la réaction

2.2. Entre les expériences (1) et (2), quel paramètre a été modifié ? En déduire une méthode permettant d'augmenter le rendement.

3) Utilisation d'un Dean Stark

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

- Au mélange réactionnel de l'exp (1), 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 (1), le rendement avoisine 100 %

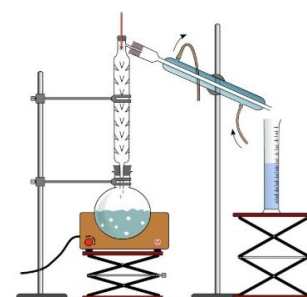
3.1. Quel produit de la réaction est retiré du mélange réactionnel ? Quel en est l'effet sur le rendement ? Que reste-t-il dans le ballon à la fin du montage ?

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

4) Distillation fractionnée

Pour augmenter le rendement de la synthèse, on peut utiliser le montage ci-contre :

- Expliquer pourquoi ce montage permet d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification



5) Utilisation de diazométhane CH₂N₂

Pour synthétiser des esters méthylés, on peut substituer le méthanol par du diazométhane CH₂N₂. L'équation de la réaction devient : C₆H₅COOH_(l) + CH₂N_{2(l)} → C₆H₅COOCH_{3(l)} + N_{2(g)}

Le rendement de la synthèse avoisine 98 %.

- Trouver une explication pour justifier le fait que l'utilisation de diazométhane permet d'obtenir la synthèse du benzoate de méthyle avec un rendement proche de 100 %

6) Procédé d'estérification par émulsion

On réalise une estérification par émulsion, en rajoutant dans le milieu réactionnel initial un tensio-actif (le DBSA) en phase aqueuse.

- Trouver une explication pour justifier le fait que l'utilisation du DBSA permet d'obtenir la synthèse de l'ester avec un rendement élevé proche de 90%

