

Séquence 9

Améliorer le rendement d'une réaction

A. Rendement d'une réaction

A.1. Définition

► ► **Rendement d'une synthèse organique:**

$$rend = \frac{n_{exp}}{n_{thé}} = \frac{m_{exp}}{m_{thé}} = \frac{mV_{exp}}{V_{thé}}$$

n_{exp} , m_{exp} , V_{exp} : quantité de matière, masse et volume du produit synthétisé (*valeurs déterminées expérimentalement*)

$n_{théorique}$, $m_{théorique}$, $V_{théorique}$: quantité de matière, masse et volume théoriques du produit synthétisé si la réaction avait été totale (*valeurs déterminées par le calcul, en effectuant un bilan de matière*)

A.2. Améliorer le rendement

• Afin d'augmenter le rendement de la synthèse d'un produit, on peut, en général:

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

👉 Que peut-on faire pour améliorer le rendement dans le cas d'une estérification ??



B. Synthèse d'un ester

B.1. Ajouter un réactif en excès

• Le tableau ci-dessous donne le rendement d'une réaction d'estérification en fonction de la proportion des réactifs :

		Mélange (1)	Mélange (2)	Mélange (3)	Mélange (4)	Mélange (5)
Composition du mélange initial (mol)	Acide carboxylique	5 mol	2 mol	1 mol	1 mol	1 mol
	Alcool primaire	1 mol	1 mol	1 mol	2 mol	5 mol
Rendement (%)		95	85	67	85	95

REMARQUE : Le mélange (3) dans lequel les quantités initiales des réactifs sont identiques est appelé « mélange équimolaire »

👉 On constate que **mettre un réactif en excès (quelque soit le réactif, l'acide ou l'alcool) dans l'état initial est très avantageux pour obtenir un bon rendement.**

D'après le principe de Le Chatelier : si on augmente la concentration d'un des réactifs, le système évolue dans le sens de la consommation de ce réactif : l'équilibre est donc déplacé dans le sens direct, sens de la formation de l'ester

B.2. Éliminer un produit au cours de sa formation

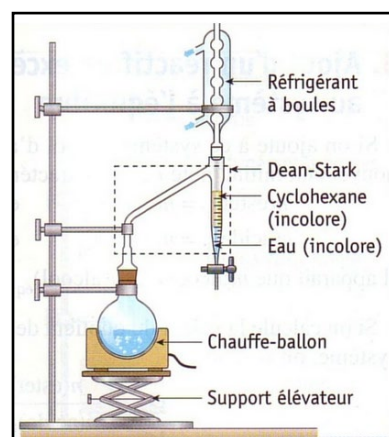
D'après le principe de Le Chatelier : si on élimine un des produits, le système évolue dans le sens de la formation de ce produit : l'équilibre est donc déplacé dans le sens direct, sens de la formation de l'ester

REMARQUE : Si un des réactifs est retiré du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, la réaction dans le sens indirect ne peut pas se dérouler : la réaction devient alors quasiment totale

Élimination de l'eau formée

Pour augmenter le rendement de la synthèse d'un ester, on peut éliminer l'eau en phase vapeur en utilisant un solvant organique et un Dean-Stark

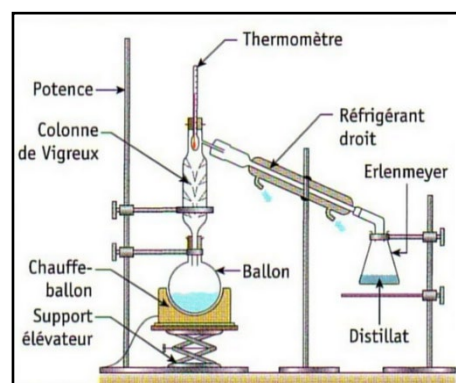
- Dans le mélange réactionnel initial, introduire en plus des réactifs (acide carboxylique et alcool) un solvant organique (le cyclohexane par exemple) et quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.
- Le chauffage du milieu réactionnel entraîne la formation d'un composé mixte (cyclohexane + eau), de température d'ébullition inférieure à celles de tous les autres constituants du mélange.
- Ce composé monte dans le Dean-Stark puis dans le réfrigérant, il se liquéfie et se retrouve dans le tube vertical gradué préalablement rempli aux trois quarts avec du cyclohexane.
- La séparation eau-cyclohexane se produit : l'eau est plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond du tube. Le cyclohexane retourne dans le ballon lorsque le tube vertical est rempli.
- On peut à l'aide du robinet éliminer l'eau.



Séparation de l'ester formé

Avec un montage de distillation, on peut séparer l'ester du milieu réactionnel dès sa formation.

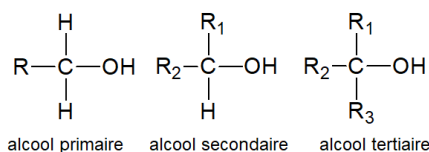
L'ester (qui a une température d'ébullition faible par rapport à l'eau, l'acide et l'alcool), va passer dans la colonne de vigreux à l'état gazeux, puis va passer dans le réfrigérant où il se transforme en liquide et retombe dans l'erlenmeyer.



B.3. Changer un des réactifs

Influence de la classe de l'alcool

Classes des alcools

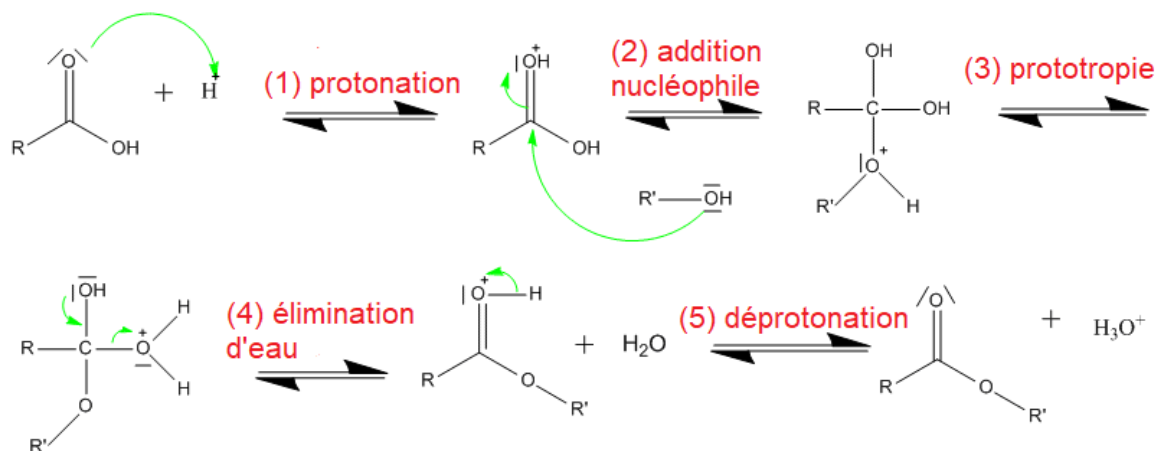


Le rendement d'une réaction d'estérification dans le cas où les réactifs sont dans les proportions équimolaires est de

- **67%** si on utilise un alcool primaire
- **60%** si on utilise un alcool secondaire
- **5%** si on utilise un alcool tertiaire

Comment peut-on expliquer ces différences de rendement suivant la classe de l'alcool ?

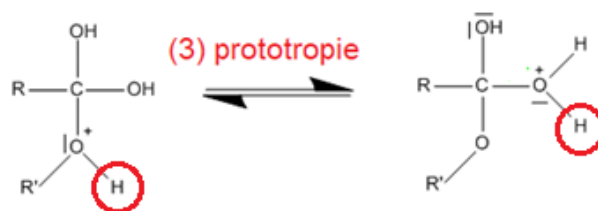
MECANISME REACTIONNEL



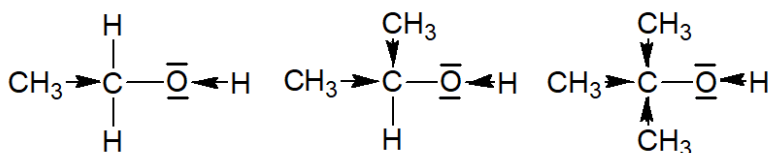
→ L'encombrement de l'alcool tertiaire, par rapport à un alcool primaire, rend tout d'abord plus difficile l'étape (2) d'addition nucléophile, au cours de laquelle l'alcool doit se rapprocher de l'acide.

→ L'étape (3) du mécanisme réactionnel est **une prototropie** : déplacement d'un atome d'hydrogène au sein d'une même molécule

L'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle de l'alcool doit se décrocher : ce décrochage est plus ou moins facile suivant la classe de l'alcool :



L'effet inductif donneur des groupes CH_3 minimise la polarisation de la liaison $\text{O}-\text{H}$ et rend le décrochage de l'atome d'hydrogène plus difficile



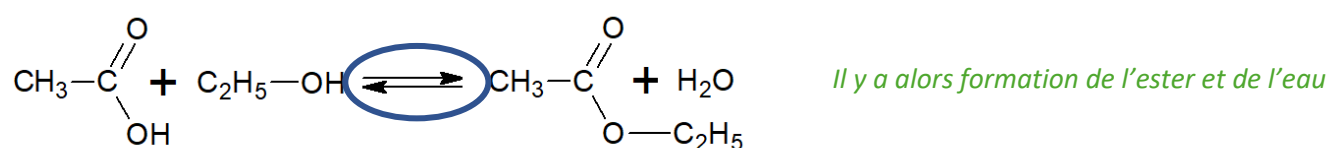
Remplacement de l'acide carboxylique par un dérivé

- Au lieu d'utiliser un acide carboxylique, certaines estérifications utilisent **un chlorure d'acyle** ou **un anhydride d'acide**

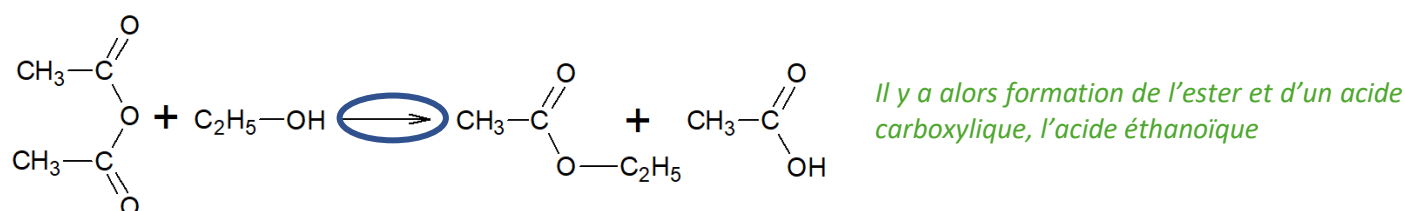
Acide carboxylique	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \mid \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \mid \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \mid \\ \text{O} \\ \mid \\ \text{R}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

EXEMPLE : Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

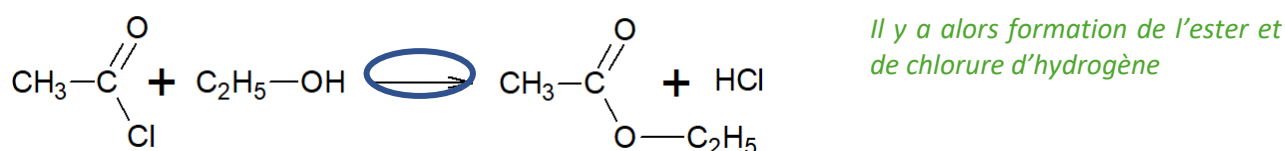
(1) A partir d'un acide carboxylique, l'acide éthanoïque



(2) A partir d'un anhydride d'acide, l'anhydride éthanoïque



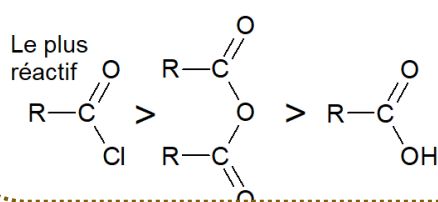
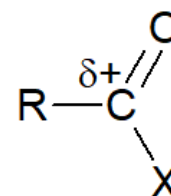
(3) A partir d'un chlorure d'acyle, le chlorure d'éthanoyle



🔗 Pourquoi effectue-t-on ce remplacement d'un acide carboxylique par un dérivé ?

→ Les acides carboxyliques et ses dérivés (chlorure d'acyle et anhydride) possèdent un carbone fonctionnel électropositif, donc un site électrophile qui peut être attaqué par un site nucléophile

Le caractère électropositif du carbone fonctionnel est plus ou moins renforcé suivant la nature du groupe X, et l'espèce sera plus ou moins réactive vis-à-vis d'espèces nucléophiles



→ Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acides sont beaucoup plus réactifs que les acides carboxyliques

Leur utilisation dans la synthèse d'ester présente un avantage majeur : **la réaction de synthèse est totale**

REMARQUES :

(1) Bien qu'à la base, les réactions soient totales, le rendement n'est pas de 100 %. En effet, une fois la réaction faite, il faut extraire l'ester du milieu, et les étapes pour y arriver sont généralement des équilibres physico-chimiques.

(2) Les réactions sont en général relativement rapides, mais nécessitent assez régulièrement une catalyse. Les catalyseurs ne servent qu'à activer et rendre encore plus réactif le dérivé d'acide.

(3) L'utilisation des dérivés d'acides en remplacement de l'acide carboxylique présente aussi des inconvénients :

- Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acides réagissent facilement avec l'eau (ils s'hydrolysent très facilement). Cela oblige à prendre des précautions importantes lors de la manipulation*
- Les réactions à partir de chlorures d'acyles sont vives : on a besoin de refroidir le mélange. Les réactions à partir d'anhydrides sont moins vives mais moins rapides (les anhydrides étant moins réactifs).*
- On a de plus besoin de piéger le HCl formé en utilisant une base.*

• En industrie, on utilise donc plutôt la voie des acides carboxyliques, plus facile dans la mise en œuvre. Cependant, dans le cas de l'industrie pharmaceutique ou cosmétique, les chlorures d'acyle ou les anhydrides peuvent être utilisés car les produits sont à haute valeur ajoutée.

B.4. Modifier la température du milieu réactionnel

• Augmenter la température d'un système réactionnel peut permettre, dans certains cas d'équilibre chimique, d'augmenter le rendement de la réaction : une élévation de température provoque un déplacement dans le sens endothermique et une diminution de température provoque un déplacement dans le sens exothermique. Ainsi :

- Si le sens direct d'une réaction est endothermique, pour augmenter le rendement, on aura intérêt à travailler à hautes températures
- Si le sens direct d'une réaction est exothermique, pour augmenter le rendement, on aura intérêt à travailler à basses températures

• Mais **les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont athermiques**, (c'est à dire qui ne dégagent ni n'absorbent pas de chaleur). **L'augmentation de la température ne permet pas d'améliorer ici le rendement.** La hausse de température permet seulement d'accélérer la réaction (sans toucher au rendement) : c'est un **facteur cinétique**

B.5. Limiter les réactions concurrentes

• Il n'y a pas de réactions concurrentes dans le cas des réactions d'estérification et d'hydrolyse.