

Attention: il vaut mieux changer la réaction d'estérification utilisée pour celle du dissolvant à vernis – tout marchera mieux :)

Leçon: "Optimisation d'une étape de synthèse"

Terminale Spécialité

Élément imposé : "Mettre en oeuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse".

Introduction: (~3 min)

Niveau : Terminale, enseignement de spécialité, voie générale.

Pré-requis: Le programme de première d'enseignement de spécialité (transformation chimique, réactif limitant, montage chauffage à reflux, les différentes étapes de synthèse (transformation, séparation, purification, identification) et les différents procédés associés. Ils ont aussi vus les réactions d'estérification.

Le chapitre de terminale sur la cinétique chimique (facteurs cinétiques, catalyseurs, interprétation et lien microscopique), celui sur les réactions chimiques non totales (réaction totale et non totale, équilibre chimique dynamique, quotient réactionnel, transformation spontanée, taux d'avancement) et celui sur les titrages (en particulier par suivi colorimétrique). Ils ont aussi acquis la notion de mécanisme réactionnel.

La synthèse en chimie consiste à fabriquer un ou plusieurs produits d'intérêts que l'on retrouve ou non à l'état naturelle à l'aide d'une ou plusieurs réactions chimiques.

En pratique, l'industrie chimique comme l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire ou encore l'industrie de la parfumerie utilise de nombreuses synthèses organiques afin d'obtenir des produits en grande quantité. Ces synthèses ont tout intérêt à être efficace : en effet, les industriels veulent obtenir le plus de produits possibles au moindre coût.

Nous allons donc étudier aujourd'hui comment optimiser une étape de synthèse à travers l'étude de la synthèse d'un arôme de banane utilise comme additif alimentaire.

I – Optimisation d'une synthèse

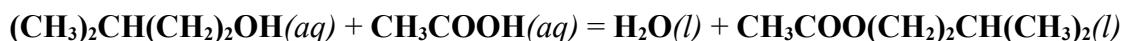
1) Rendement d'une synthèse (~4min)

Le rendement d'une synthèse est le quotient entre la quantité de matière finale n_f de produit d'intérêt obtenu expérimentalement et la quantité de matière maximale n_{\max} qu'on peut produire à partir des réactifs en présence en considérant une réaction totale et une absence de pertes lors des différentes étapes manipulatoires.

$$\eta = n_f / n_{\max} = x_f / x_{\max} = m_f / m_{\max}$$

Le rendement d'une réaction est compris entre 0 et 1. En pratique, on obtient quasiment jamais un rendement égal à 1 (ou 100%) même lorsque l'on a une réaction totale, car il existe toujours des pertes lors des manipulations.

Exemple de notre estérification avec les réactifs en proportions stoechiométriques:



Etat	Acide	+ Alcool	Eau	+ Ester
initial	$n_{\text{acide}} = 1 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} = 1 \text{ mol}$	$n_{\text{eau}} = 0 \text{ mol}$	$n_{\text{ester}} = 0 \text{ mol}$
intermédiaire	$n_{\text{acide}} - x$	$n_{\text{alcool}} - x$	x	x
final	$n_{\text{acide}} - x_f = 0,33 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} - x_f = 0,33 \text{ mol}$	$x_f = 0,67 \text{ mol}$	$x_f = 0,67 \text{ mol}$

La réaction de l'alcool isoamylique avec de l'acide éthanoïque est une esteréification : on obtient comme produit de l'eau et de l'acétate d'isoamyle, un ester à l'odeur de banane utilisé comme additif alimentaire.

L'estérification est par nature une réaction non totale qui donne lieu à un équilibre chimique. Le rendement d'une estérification où les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques est au maximum de : $\eta = 0,67/1 = 67 \%$. Les esters sont très utilisés dans l'industrie car ils possèdent souvent une odeur leur permettant d'être utilisé comme arôme. Cependant, le fait que leur réaction chimique soit un équilibre limite le rendement de leur synthèse. L'industrie chimique cherche donc à optimiser leur synthèse.

2) Présentation des cas d'études (~4min)

Afin d'étudier quels facteurs peuvent permettre d'optimiser une synthèse, nous allons étudier différents cas de la synthèse de notre arôme de banane.

Expérience : réalisation du ballon n°1 en direct.

Pour cela, nous allons synthétiser cet arôme dans les cinq cas suivant :

- sans chauffage, sans catalyseur, stoechiométrique (3 ballons)
- avec chauffage, sans catalyseur, stoechiométrique (1 ballon + chauffage)
- avec chauffage, avec catalyseur, stoechiométrique (1 ballon + chauffage)
- avec chauffage, avec catalyseur, réactif en excès (1 ballon + chauffage)
- avec chauffage, avec catalyseur, stoechiométrique (extraction produit) (2 ballon + 2 chauffage + 2 DeanStark)

Puis, nous allons calculer les rendement de notre réaction après 40 min de mise en présence des réactifs, sachant que le rendement de notre réaction est défini par mesterobtenue/ mester que l'on aurait pu obtenir en considérant une réaction totale.

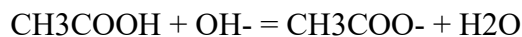
II - Optimisation de la vitesse de la synthèse (~12 min)

Tout d'abord, nous allons nous intéresser aux facteurs influençant la cinétique de notre réaction. En effet si celle-ci est plus rapide, cela veut dire que les industries gagnent du temps lors de la synthèse et donc de l'argent.

1) Mode de synthèse : le chauffage (~8 min)

Expérience : titrage par la soude et détermination du rendement du ballon dans le cas 1 et le cas 2 (sans et avec chauffage)

Cas du ballon sans chauffage : L'équation de réaction support du titrage est :



On titre donc l'acide qui n'a pas réagit par de la soude de concentration 1 mol/L. L'équivalence est repérée par colorimétrie à l'aide de l'indicateur coloré : phénolphthaléine dont le virage de pH est compris entre 8,2 et 9,8.

On obtient un volume équivalent V_e égal à ... mL.

Or, $n_{\text{acide restant}} = C_{\text{soude}} V_e$.

De plus, on connaît la quantité d'acide introduite initialement : $n_{\text{acide ini}} = \dots$

On en déduit donc la quantité d'acide consommée qui vaut aussi la quantité d'ester formé :

$n_{\text{ester}} = n_{\text{acide consommé}} = n_{\text{acide ini}} - n_{\text{acide restant}} = \dots$

La quantité maximale d'ester que l'on aurait pu former est ...

Le rendement de notre réaction est donc de%

On a refait ce même calcul pour la ballon avec chauffage en réalisant le même titrage et on a cette fois-ci obtenu un rendement de ... %.

On observe donc que le rendement obtenu sans chauffage est inférieur à celui obtenu avec au bout de 40 minutes de réaction. L'utilisation du chauffage permet donc d'optimiser notre synthèse. On peut interpréter cela microscopiquement : en effet, lorsque la température augmente, les chocs entre réactifs sont plus efficaces (c'est-à-dire qu'ils donnent plus fréquemment lieu à la formation de produits), ainsi on obtient plus de produits au bout d'un même temps de réaction à haute température.

2) Utilisation d'un catalyseur: (~4 min)

De même, que précédemment, on a titré l'acide éthanoïque restant dans le cas n°3 où on a ajouté un catalyseur. On a de plus tenu compte de la présence de l'acide sulfurique qui est lui aussi titré, en faisant un titrage témoin par de la soude de la quantité d'acide sulfurique placée dans le ballon seule. On a pu en déduire le rendement de la synthèse dans ce cas. On a trouvé un rendement de ... ce qui est supérieur au cas sans catalyseur. On peut donc en déduire que l'utilisation d'un catalyseur permet d'optimiser la synthèse. En pratique, l'impact du catalyseur peut s'expliquer microscopiquement. En effet, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel suivi par le système chimique. On suit donc un mécanisme réactionnel plus rapide avec catalyseur que sans ce qui mène à l'obtention de plus de produits pour un même temps de réaction.

Au final si les utilisations du chauffage et du catalyseur ne sont pas indispensables en même temps, on préfère utiliser un catalyseur plutôt que d'augmenter la température de réaction en général car :

- chauffer à un coût énergétique
- un catalyseur est régénéré (on peut l'utiliser plusieurs fois avant de le remplacer), c'est donc plus économique si le catalyseur n'est pas cher à la base.
- Si un système peut évoluer selon plusieurs réactions, l'utilisation d'un catalyseur sélectif permettra de favoriser l'une d'entre elles.

III - Optimisation de la synthèse par déplacement d'équilibre (~ 16 min)

De par la définition du rendement, on observe qu'on peut augmenter le rendement de notre réaction en augmentant l'avancement final de notre réaction. Pour cela, on pourrait soit tenté de limiter les pertes de manipulation mais l'optimisation par cette méthode est limitée. La seconde solution consiste à jouer sur le milieu réactionnel pour augmenter l'avancement final.

Pour voir par quels moyens, on peut augmenter l'avancement final de la réaction d'estérification décrite plus haut (c'est-à-dire obtenir une quantité plus grande de produit pour la même quantité initial de réactifs), nous allons nous appuyer sur le quotient réactionnel associé à cette réaction, qui décrit le système à chaque instant de sa transformation. Ce quotient est dans notre cas:

$$Q_r = \frac{[\text{Ac. d'isoamyle}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{alcool isoamylique}]}$$

Il tend spontanément vers la constante d'équilibre de notre réaction qui est environ égale à 4, en faisant évoluer notre système chimique dans le sens direct (sens 1) ou le sens indirect (sens 2) jusqu'à ce que Q_r soit égal à K .

1) Par extraction d'un produit (~10 min)

Une seconde façon d'augmenter le rendement d'une synthèse est d'extraire un produit du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. On peut effectuer cette opération jusqu'à disparition complète du réactif limitant ce qui permet en théorie d'atteindre un rendement proche de 1.

En effet, si la concentration d'un des produits diminue, le quotient réactionnel diminue et redevient inférieur à la constante d'équilibre K . D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue alors dans le sens direct et forme des produits.

En pratique, si la température d'ébullition du produit synthétisé est plus faible que celle des autres produits ou réactifs, il peut être extrait par distillation fractionnée. (Description du schéma...)

Mais, on ne peut pas le faire dans notre cas, car l'ester que l'on a synthétisé et le composé le moins volatil introduit dans notre ballon (température d'ébullition la plus élevée).

Si ce n'est pas le cas, il est possible d'utiliser un appareil de Dean-Stark. Cet appareil permet d'évacuer l'eau formée au cours de la synthèse et ainsi d'extraire un des produits de la réaction permettant ainsi un meilleur rendement.

Expérience : récupération de l'eau formée et détermination du rendement

Description de l'appareil – le mélange eau cyclohexane a une température d'ébullition de 70°C inférieure à toutes les autres température d'ébullition.

On va donc extraire la masse d'eau extraite du milieu réactionnel qui se trouve dans le ballon.

On pèse cette masse d'eau et on peut donc en déduire la quantité de matière d'eau extraite.

On obtient $n_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}$ ($=18 \text{ g/mol}$).

Or $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}}$. On connaît donc la quantité d'ester que l'on a formé.

De même que précédemment, on connaît la quantité d'ester que l'on aurait pu former au maximum.

On en déduit ainsi le rendement de notre réaction ...%

On constate que ce rendement est très élevé et presque maximal. L'utilisation d'un appareil de Dean-Stark nous a donc permis d'augmenter fortement le rendement de notre synthèse d'ester.

2) Par ajout d'un réactif en excès (~6min)

Une première façon d'augmenter le rendement d'une synthèse est de placer un des réactifs de cette synthèse en excès.

Pour observer cela, on va comparer le rendement de l'estérification décrite plus haut dans deux cas : un cas où les réactifs sont à peu près selon les proportions stoechiométriques et un cas où l'acide éthanoïque (un des réactifs) est en net excès.

Pour cela, on a placé dans un premier ballon ... et dans un second ballon ...

On a mis ces ballons à chauffer à reflux pendant une demi-heure. Puis, on les a mis à refroidir. On obtient donc les deux mélanges ici. On a déjà réalisé le titrage de l'acide éthanoïque de nos ballons et on a obtenu des quantités de matière égales à ... soit des rendement de ... **(avec la soude à 6 mol/L)**

Donc on voit tout de suite qu'on a formé plus d'ester dans le second cas où l'acide éthanoïque était en excès que dans le premier cas où les réactifs étaient approximativement en proportions stoechiométriques.

L'ajout d'un réactif en excès permet donc bien d'optimiser le rendement de notre synthèse. Si on veut formaliser cela, il faut revenir à l'étude du quotient réactionnel de notre réaction:

Etat	Acide	+ Alcool	Eau	+ Ester
Initial 1	$m_{\text{acide}} = 6 \text{ g}$	$m_{\text{alcool}} = 8,8 \text{ g}$	$m_{\text{eau}} = 0 \text{ g}$	$m_{\text{ester}} = 0 \text{ g}$
	$n_{\text{acide}} = 0,1 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} = 0,1 \text{ mol}$	$n_{\text{eau}} = 0 \text{ mol}$	$n_{\text{ester}} = 0 \text{ mol}$
Final 1 (67%)	$m_{\text{acide}} = 1,98 \text{ g}$	$m_{\text{alcool}} = 2,90 \text{ g}$	$m_{\text{eau}} = 1,21 \text{ g}$	$m_{\text{ester}} = 8,71 \text{ g}$
	$n_{\text{acide}} - x_f = 0,033 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} - x_f = 0,033 \text{ mol}$	$x_f = 0,067 \text{ mol}$	$x_f = 0,067 \text{ mol}$
Initial 2	$m_{\text{acide}} = 12,0 \text{ g}$	$m_{\text{alcool}} = 8,8 \text{ g}$	$m_{\text{eau}} = 0 \text{ g}$	$m_{\text{ester}} = 0 \text{ g}$
	$n_{\text{acide}} = 0,2 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} = 0,1 \text{ mol}$	$n_{\text{eau}} = 0 \text{ mol}$	$n_{\text{ester}} = 0 \text{ mol}$
Final 2 (85 %)	$m_{\text{acide}} = 6,9 \text{ g}$	$m_{\text{alcool}} = 1,32 \text{ g}$	$m_{\text{eau}} = 1,53 \text{ g}$	$m_{\text{ester}} = 11,05 \text{ g}$
	$n_{\text{acide}} - x_f = 0,115 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} - x_f = 0,015 \text{ mol}$	$x_f = 0,085 \text{ mol}$	$x_f = 0,085 \text{ mol}$

Le dénominateur du quotient réactionnel va donc être plus grand dans le cas 2 que dans le cas où les réactifs sont en proportions stoechiométriques. Ainsi, pour que Q_r soit toujours égal à K à l'équilibre il va falloir que la quantité de produit obtenu à l'équilibre soit elle aussi plus grande. On obtient ainsi une plus grande quantité de produit avec la même quantité de réactif puisque le réactif limitant limite toujours l'utilisation des réactifs à la même quantité de matière.

Rendement théorique situation 1 : 67 % , situation 2 : 85%

On voit qu'on a des rendements expérimentaux qui suivent la même tendance mais qui sont plus faibles car il faut aussi tenir compte des pertes expérimentales.

Conclusion: (~3min)

Nous avons vu que l'optimisation d'une synthèse peut se faire par deux grandes voies : d'un côté l'optimisation de sa vitesse en jouant sur la température ou encore l'utilisation de catalyseurs, de l'autre l'optimisation de son rendement par extraction d'un produit ou ajout d'un réactif en excès.

Lors d'un futur complément à cette leçon l'influence d'un dernier facteur cinétique pourrait être étudiée : plus la concentration en réactifs est importante et plus la cinétique de la réaction est rapide.

L'optimisation d'une synthèse organique a donc pour but de réduire le coût des synthèses utilisés dans l'industrie. Cependant, de nouvelles problématiques émergent telles que la pollution engendrée par l'industrie chimique ou encore l'utilisation de ressources limitées par celles-ci. C'est pourquoi les synthèses industrielles ont vocation à devenir plus écoresponsable. Pour cela, elles doivent respecter les douze principes de la chimie verte énoncé en 1998 visant entre autre à réduire ou éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses dans les procédés chimiques.

Bibliographie:

- "Physique-Chimie Terminale Spécialité", Stanislas ANTZACK, Olivier FIAT, Hatier, éd 2020.
- "Physique-Chimie Terminale Enseignement de Spécialité", Thierry LEVEQUE, Laurent ARER, Sylvie BERTHELOT, Belin Education, éd 2020.
- "La Chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale", Romain BARBE, Jean-François LE MARECHAL, Dunod.

Plan détaillé:

Introduction : rappels sur les différentes étapes de la synthèse organique + problématique industrielle : comment optimiser les synthèses pour réduire les coûts? (plus de produits et moins de temps) (~3min)

I) Optimisation d'une synthèse

1) Rendement (~ 4min)

Définition du rendement et présentation de la réaction d'estérification qui est un équilibre donc on n'a pas un maximum d'esters.

2) Présentation des cas d'études (~ 4min)

Experimental : préparation d'un ballon et présentation du montage (par pesée)

5 cas :

- sans chauffage, sans catalyseur, stoechiométrique (*1 + 1 en live)
- avec chauffage, sans catalyseur, stoechiométrique
- avec chauffage, avec catalyseur, stoechiométrique
- avec chauffage, avec catalyseur, réactif en excès
- avec chauffage, avec catalyseur, stoechiométrique (extraction produit)

II) Optimisation de sa cinétique (12min)

1) Mode de synthèse : le chauffage (~ 8min)

Expérimental : dosage colorimétrique

Lien entre température et vitesse + explication microscopique + différence de rendement

2) Par utilisation d'un catalyseur (~ 4min)

Lien entre catalyseur et vitesse + explication microscopique (modification mécanisme réactionnel) + expérience avec un ballon contenant de l'acide sulfurique et un ballon n'en contenant pas + différence de rendement

III) Optimisation de la synthèse par déplacement d'équilibre(16 min)

1) Par ajout d'un réactif en excès (~ 6 min)

+ comparaison des rendements expérimentaux entre eux et avec ceux théorique + explication via le quotient réactionnel.

2) Par extraction d'un produit (~10 min)

Lien quotient réactionnel – constante d'équilibre, évolution spontanée dans le sens direct

Expérimental: Dean Stark- pesée de la masse d'eau ou doser l'acide

parler du dean stark et de la distillation fractionnée

Conclusion : Résumé des grandes lignes + on aurait aussi pu parler de la concentration en réactifs initiales qui a un impact sur la cinétique+ ouverture sur la chimie verte – synthèse écoresponsable (~3 min)

Liste de matériel pour Huu-Tri:

Poubelle :

Etat ...	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (aq) (aq)		$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) +$	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 (\text{l})$
... initial 1	$n_{\text{acide}} = 0,184 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} = 0,175 \text{ mol}$	$n_{\text{eau}} = 0 \text{ mol}$	$n_{\text{ester}} = 0 \text{ mol}$
... final 1	$n_{\text{acide}} - x_{\text{f}} = 0,064 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} - x_{\text{f}} = 0,055 \text{ mol}$	$x_{\text{f}} = 0,120 \text{ mol}$	$x_{\text{f}} = 0,120 \text{ mol}$
... initial 2	$n_{\text{acide}} = 0,184 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} = 0,438 \text{ mol}$	$n_{\text{eau}} = 0 \text{ mol}$	$n_{\text{ester}} = 0 \text{ mol}$
... final 2	$n_{\text{acide}} - x_{\text{f}} = 0,022 \text{ mol}$	$n_{\text{alcool}} - x_{\text{f}} = 0,276 \text{ mol}$	$x_{\text{f}} = 0,162 \text{ mol}$	$x_{\text{f}} = 0,162 \text{ mol}$

On procède ensuite au lavage de ces phases à l'eau trois fois chacune dans une ampoule à décanter. Donc je vais procéder au dernier lavage d'une de nos phases. Ce lavage va permettre d'extraire une grande partie de l'acide éthanoïque et de l'acide sulfurique restant dans notre mélange car ceux ci sont plus solubles dans l'eau que dans la phase aqueuse. Notre ester (qui est notre produit d'intérêt) est lui plus soluble dans la phase organique. Il y reste donc.

...

À l'issu de ces lavages, on récupère la phase organique dans laquelle on ajoute de l'hydrogénocarbonate de sodium afin de retirer les dernières traces d'acides.

Après cela, on ajoute des sels anhydres pour éliminer l'eau présente dans notre phase organique et on filtre le tout pour ne récupérer que la partie liquide débarrassée de son eau.

... je le fais

Enfin, on passe le liquide obtenu à l'évaporateur rotatif (pour enlever quoi ?) et on obtient notre ester que l'on pèse.