

Chimie et développement durable	<b>CHAPITRE III. DES SYNTHÈSES AVEC DE MEILLEURS RENDEMENTS</b>
Des synthèses avec de meilleurs rendements	

**Objectifs :** Augmentation du rendement de la synthèse d'un produit :

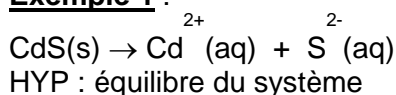
- pour une réaction de synthèse donnée par :
  - . élimination d'un produit,
  - . ajout d'un excès de réactif,
  - . modification de la température ;
- par changement d'un des réactifs ;
- par limitation des réactions concurrentes :
  - . chimiosélectivité,
  - . régiosélectivité,
  - . stéréosélectivité.

Définition du rendement :

On peut augmenter le rendement de la synthèse d'un produit pour une réaction donnée par :

### 1. Par élimination d'un produit

**Exemple 1 :**



$$\Rightarrow Q_r = K =$$

On modifie le système à l'équilibre .....  
 (par ajout d'acide par exemple :  $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^-$  ou  $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ ).

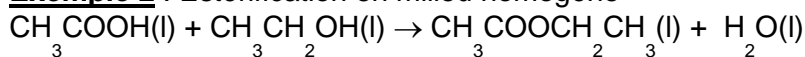
Après perturbation,  $[\text{Cd}^{2+}] = \text{const} = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}$  et  $[\text{S}^{2-}] < [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}$

$$Q_r = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{S}^{2-}]}{(\text{C}^0)^2} < K = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}}{(\text{C}^0)^2}$$

**Critère d'évolution :** si  $Q_r < K$  alors respect du critère d'évolution spontanée :

la réaction dans le sens direct est alors thermodynamiquement favorable = rendement augmente.

**Exemple 2 :** Estérification en milieu homogène



HYP : équilibre du système

$$\Rightarrow Q_r = K =$$

On modifie le système à l'équilibre en éliminant l'eau par un montage .....

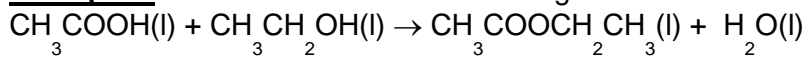
Après perturbation :  $n_{\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3} = n_{\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3, \text{eq}}$  ;  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{eq}}$  ;  
 $n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{eq}}$  ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} < n_{\text{H}_2\text{O}, \text{eq}}$

Donc  $Q_r < K$

Critère d'évolution : si  $Q_r < K$  alors respect du critère d'évolution spontanée : la réaction dans le sens direct est alors thermodynamiquement favorable  $\Rightarrow$  rendement augmente.

## 2. Par ajout d'un réactif en excès

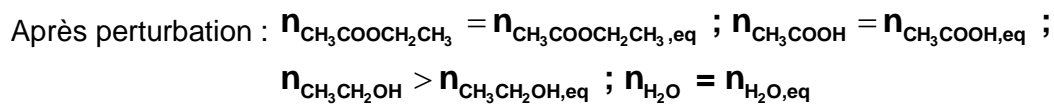
**Exemple 1** : Estérification en milieu homogène



HYP : équilibre du système

$$\Rightarrow Q_r = K =$$

Ajout d'éthanol à l'équilibre  $\Leftrightarrow$  Ethanol en excès au départ



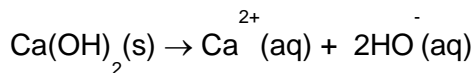
Donc  $Q_r < K$

Critère d'évolution : si  $Q_r < K$  alors respect du critère d'évolution spontanée : la réaction dans le sens direct est alors thermodynamiquement favorable  $\Rightarrow$  rendement augmente.



Réactif en excès ou élimination d'un produit à P,T const n'induisent pas forcément de déplacement d'équilibre.

**Exemple** : mise en solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$



HYP : équilibre du système

$$\Rightarrow Q_r = K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2}{(\text{C}^0)^3}$$

L'ajout de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ne modifie pas les concentrations des espèces  $Q_r = K$ , le système reste à l'équilibre et donc pas d'augmentation de rendement.

### 3. Par modification de la température

Effet thermique d'une réaction : 3 types de réactions

- ❖ Réaction endothermique  $\Leftrightarrow \Delta_r H^0 > 0$
- ❖ Réaction exothermique  $\Leftrightarrow \Delta_r H^0 < 0$
- ❖ Réaction athermique  $\Leftrightarrow \Delta_r H^0 = 0$

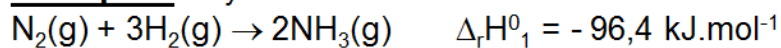
Loi de Van't Hoff :

- ❖ Une élévation de température provoque un déplacement dans le sens endothermique.
- ❖ Une diminution de température provoque un déplacement dans le sens exothermique.

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

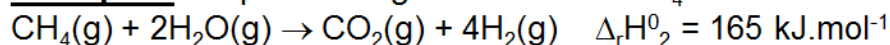
Si le sens direct d'une réaction est exothermique, pour augmenter le rendement, on aura intérêt à travailler à basses températures.

**Exemple 1** : Synthèse de l'ammoniac



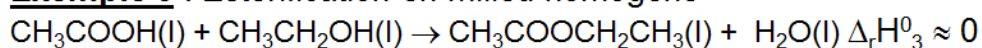
$\Delta_r H^0_1 < 0$  (réaction exothermique). Pour augmenter le rendement, il vaut mieux travailler à basses températures (mais problèmes cinétiques)

**Exemple 2** : Vaporeformage du méthane  $\text{CH}_4$



$\Delta_r H^0_2 > 0$  (réaction endothermique). Pour augmenter le rendement, il vaut mieux travailler à hautes températures.

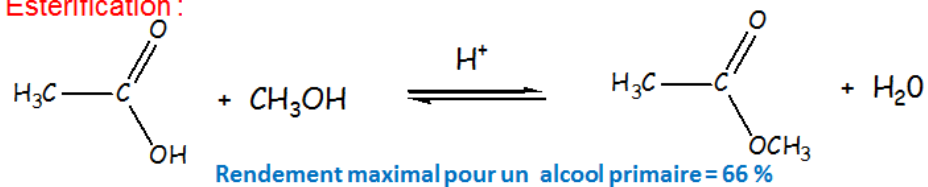
**Exemple 3** : Estérification en milieu homogène



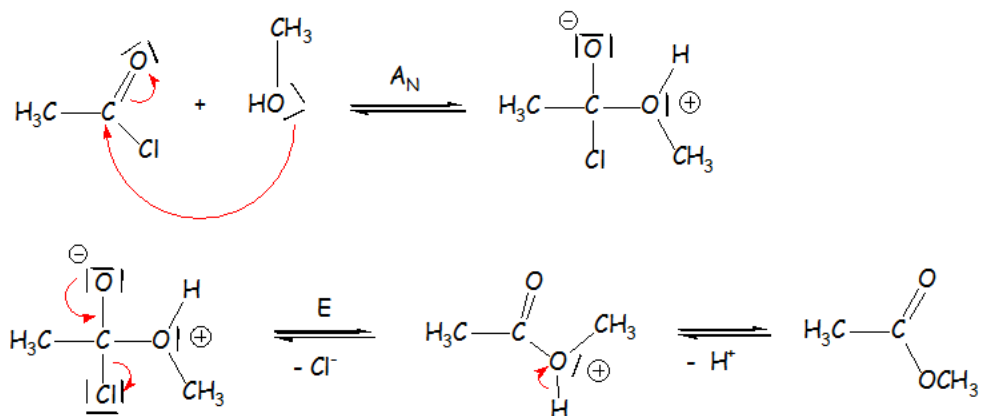
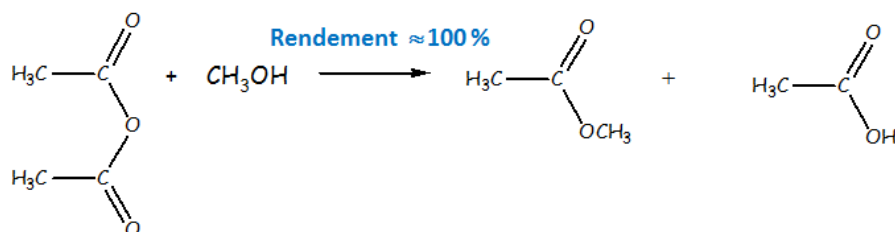
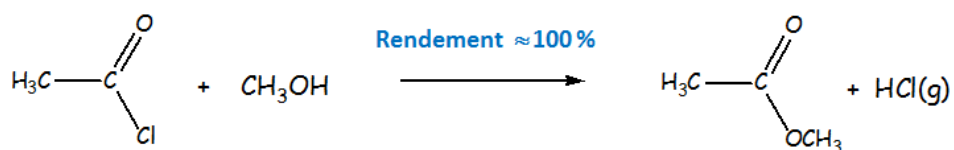
$\Delta_r H^0_3 \approx 0$  (réaction athermique). La température n'a pas d'influence sur le rendement de la réaction.

#### 4. Par changement de réactif

##### ❖ Estérification :



##### ❖ Acylation :



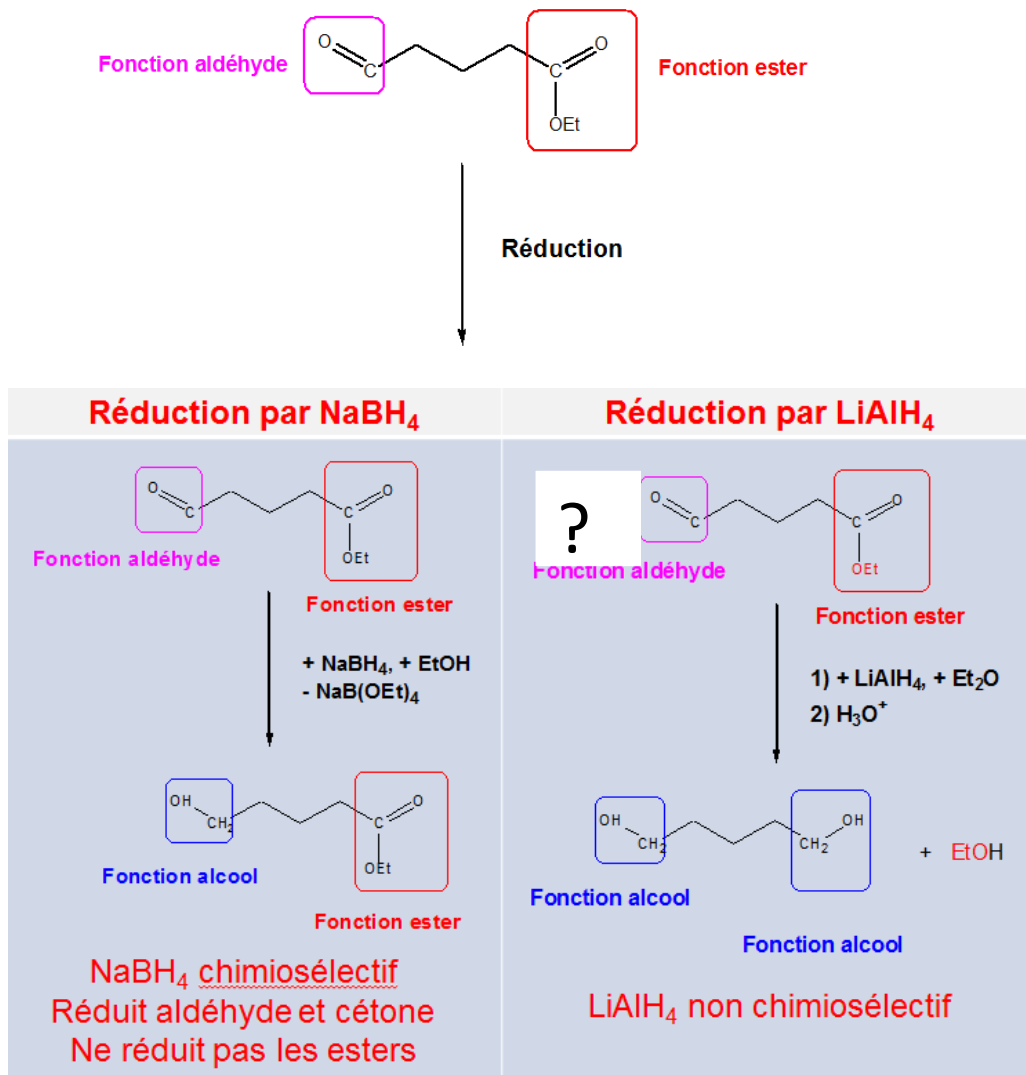
Dernière étape très quantitative  $\Rightarrow$  tracte les équilibres et déplace l'équilibre

#### 5. Par limitation des réactions concurrentes

##### a. Chimiosélectivité :

Il y a chimiosélectivité si un réactif R peut réagir avec deux fonctions appartenant à d'autres composés et qu'il réagit préférentiellement ou totalement avec une des deux fonctions.

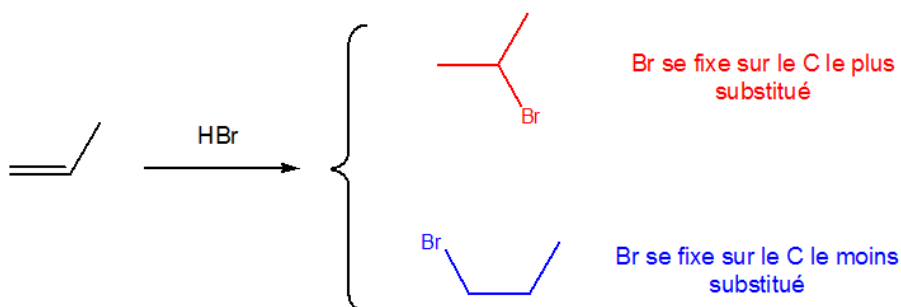
Exemple :

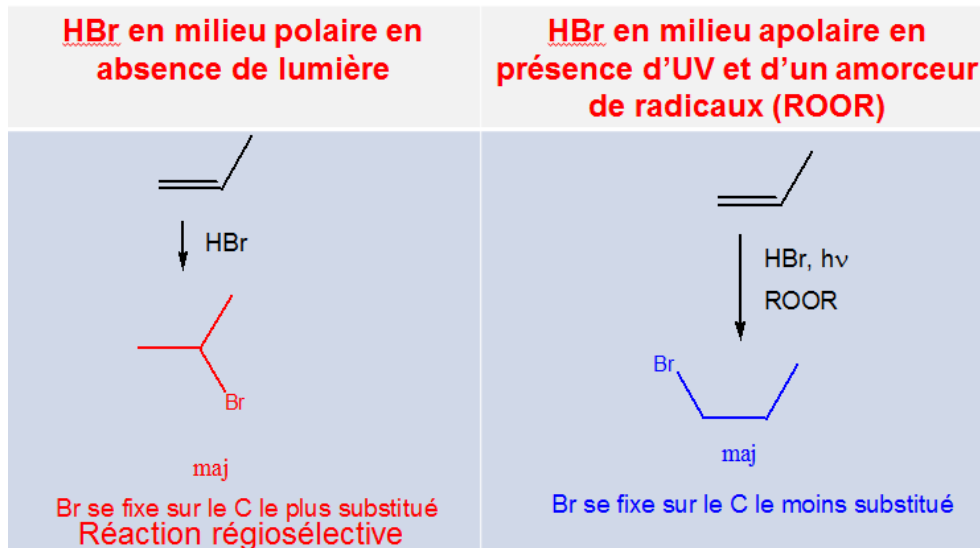


## 2. Régiosélectivité :

Une réaction est régiosélective si elle peut conduire à plusieurs régioisomères (isomères de position) et qu'elle en donne un (ou plusieurs) majoritairement.

Exemple : Sur quel atome de carbone, le brome se fixe-t-il ?

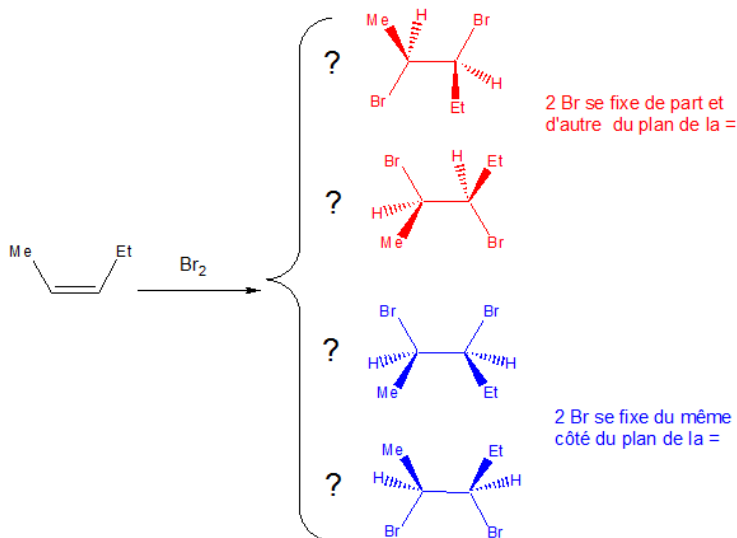


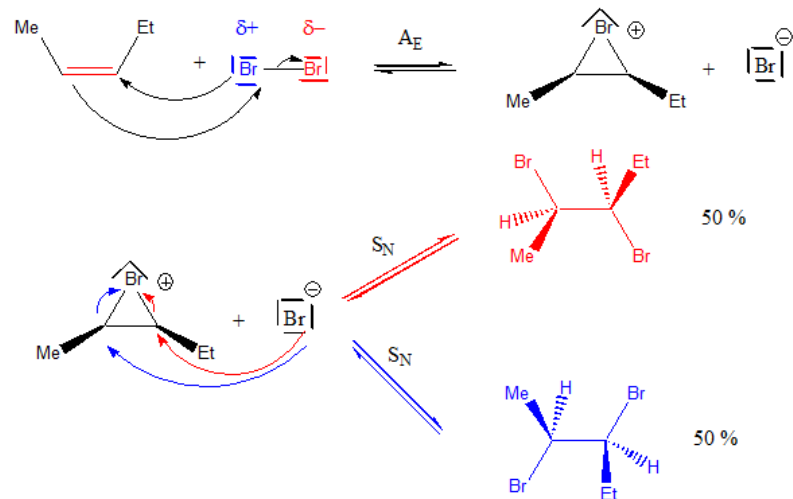


**3. Sétérosélectivité :**

Une réaction est ..... si elle peut conduire à plusieurs .....et qu'elle en donne un (ou plusieurs) majoritairement.

Exemple : Bromation d'un alcène  
Quels produits obtient-on ?



Mécanisme : Bromation d'un alcène

Seuls les produits où les 2 Br se fixent de part et d'autre de la = (Anti-addition) sont obtenus  $\Rightarrow$  Réaction stéréosélective (2 stéréoisomères formés parmi 4)