

# Chapitre 5

## Aspects macroscopiques

---

Lors des synthèses chimiques, La diminution du temps de réaction et l'augmentation du rendement de chacune des étapes, constituent des enjeux majeurs notamment à l'échelle industrielle. Il est donc nécessaire de trouver les paramètres physico-chimiques idéaux afin d'optimiser la synthèse tout en maîtrisant les coûts de production et l'impact sur l'environnement.

### 1. Rendement d'une synthèse

#### 1.1. Définitions

Le rendement R d'une synthèse organique est défini comme le **rapport** entre la quantité de matière de produit  $n_{\text{obtenu}}$  obtenu expérimentalement et la quantité de matière  $n_{\text{max}}$  que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

$$\eta = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}} * 100$$

Le rendement R peut également s'exprimer comme le rapport entre la masse  $m_{\text{obtenue}}$  obtenue expérimentalement et la masse théoriquement attendue  $m_{\text{théorique}}$  si la réaction était totale.

$$\eta = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{théorique}}} * 100$$

Pour une synthèse se faisant en plusieurs étapes, le rendement global de la synthèse s'exprime comme **le produit du rendement de chacune des étapes**.

#### 1.2. Objectifs

Le calcul du rendement permet de déterminer l'**efficacité** d'une synthèse chimique. Il est compris entre 0 et 100 %. Lors des différentes étapes (synthèse, traitement, purification, ...) il y a nécessairement des pertes de matière. Le chimiste cherche à réunir les conditions opératoires pour optimiser une synthèse et tendre vers un rendement de 100 %.

### 2. Optimisation du rendement d'une synthèse

#### 2.1. Notion d'équilibre

Lors d'une transformation chimique, un **état final** peut faire coexister les réactifs et les produits. Cet état final est appelé **état d'équilibre**. Cet état est caractérisé par **une constante d'équilibre** qui ne **dépend que de la température** et que l'on écrit pour un équilibre quelconque :



## 2.2. Quotient réactionnel et sens d'évolution spontanée

Le **quotient de réaction** est une grandeur qui caractérise un **système** chimique dans un **état donné**. Sa valeur renseigne sur l'**évolution** du système au cours de la réaction. Il s'écrit pour un équilibre quelconque :



La valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  ne permet pas de prévoir le sens d'évolution spontané d'un système. En revanche, comparer le quotient de réaction  $Q_R$  avec la constante d'équilibre  $K$  permet de prédire ce sens d'évolution.

- Si  $Q_R < K^\circ$ , le système évolue spontanément dans le **sens direct** : la transformation chimique s'accompagne de la consommation des réactifs et de la formation des produits.
- Si  $Q_R > K^\circ$ , le système évolue spontanément dans le **sens indirect** : la transformation chimique s'accompagne de la formation des réactifs et de la consommation des produits.
- Si  $Q_R = K^\circ$ , le système n'évolue pas à l'échelle macroscopique : **l'état d'équilibre du système est atteint**.

Remarques :

- Si l'équilibre fait intervenir le solvant, par convention, on lui associe une valeur égale à 1 dans le quotient de réaction  $Q_R$  ou dans la constante d'équilibre  $K^\circ$ .
- Si l'équilibre fait intervenir un solide, par convention, on lui associe une valeur égale à 1 dans le quotient de réaction.

## 2.3. Amélioration du rendement

Améliorer le rendement d'une synthèse correspond à faire évoluer le système dans le sens de formation des produits (sens direct) pour cela on peut jouer sur différents paramètres du système qui influenceront sur la valeur de  $Q_R$  ou bien sur des paramètres qui influenceront directement sur l'état d'équilibre tels que :

- La modification de la **température** (si la réaction n'est pas athermique)
- ajout d'un **excès de réactif** (le moins cher ; ni un solide ; ni le solvant)
- **élimination d'un produit** au fur et à mesure de sa formation (ni un solide ; ni le solvant)
- changement d'un des réactifs au profit d'un dérivé plus réactif.

## 3. Optimisation de la cinétique d'une synthèse

Pour optimiser la cinétique d'une synthèse on peut jouer sur différents paramètres physico-chimiques afin de déterminer les meilleures conditions opératoires.

### 3.1. Influence de la température et de la concentration

A l'échelle microscopique l'efficacité et la vitesse d'une transformation chimique dépend directement du nombre de **chocs efficaces** (frontaux) entre les réactifs.

Plus la **température** du milieu réactionnel est élevée, plus l'**agitation** des réactifs sera grande, plus la vitesse de réaction sera grande.

Plus la **concentration** du(des) réactif(s) est élevée et plus le nombre de **chocs** augmente.

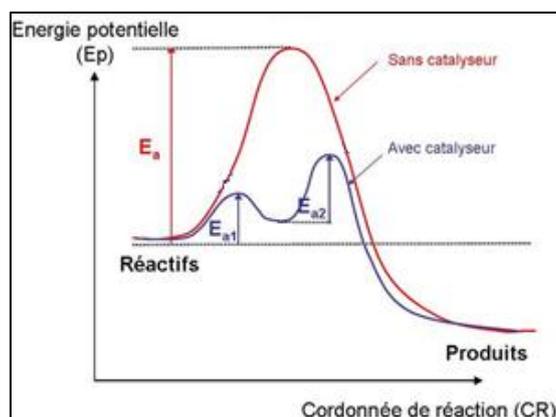
*Remarque : pour certains réactifs, leur concentration n'a pas d'influence sur la vitesse.*

### 3.2. Influence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui facilite une réaction chimique et **augmente donc sa vitesse**. Il est consommé au cours de la réaction puis restitué. Sa quantité reste donc constante entre l'état initial et l'état final.

Une catalyse est dite « **homogène** » quand le(s) réactif(s) et le catalyseur constituent une seule phase. Elle est dite « **hétérogène** » s'ils ne sont pas dans la même phase.

Au cours d'une transformation chimique, l'énergie du système évolue. L'énergie potentielle du système est représentée en fonction des coordonnées de réaction.



L'**énergie d'activation** est l'énergie qu'il faut fournir au système (via l'agitation thermique) pour passer des réactifs à l'état de transition. Plus l'énergie d'activation est élevée et plus la réaction est lente.

Le **catalyseur** permet d'abaisser l'énergie d'activation ou d'emprunter un autre chemin réactionnel avec une énergie d'activation plus faible.

## 4. Synthèses forcées

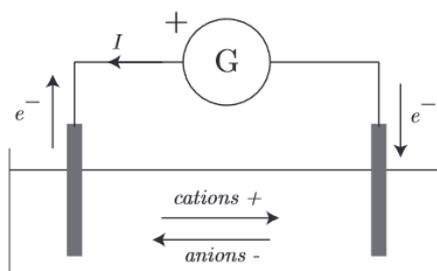
Certaines transformations chimiques ne peuvent se faire spontanément dans le sens direct. On appelle transformations chimique **forcée**, une transformation qui a lieu dans le sens opposé au sens thermodynamiquement favorisé. Ceci nécessite un **apport d'énergie** extérieur qui se fait sous forme **d'énergie électrique**.

### 4.1. Electrolyseur

On utilise un montage à deux électrodes :

- L'**anode** est l'électrode où se produit une **oxydation**.
- La **cathode** est l'électrode où se produit une **réduction**.

Le générateur impose le sens du courant et sens de déplacement des électrons. Les polarités de l'électrolyseur sont imposées par le **générateur**.



**Electrode reliée à la borne + du générateur :**

Les électrons partent de cette électrode, ils sont cédés :

- Il se produit une **oxydation**
- Cette électrode est appelée **anode**

**Electrode reliée à la borne - du générateur :**

Les électrons arrivent à cette électrode, ils sont captés :

- Il se produit une **réduction**
- Cette électrode est appelée **cathode**

**4.2. Bilan matière sur un électrolyseur**

L'objectif est de déterminer les quantités théoriques de produits formés aux électrodes. Une relation entre l'intensité du courant traversant l'électrolyseur et l'avancement de la réaction est établie.

La quantité d'électricité **Q** traversant un électrolyseur est donnée par la relation :

$$Q = I * \Delta t$$

**Q** : quantité d'électricité, en C ; **I** : intensité du courant, en A ;  **$\Delta t$**  : durée de l'électrolyse, en s

La quantité d'électricité **Q** peut aussi s'exprimer en fonction de la quantité de matière d'électrons échangés au cours de la transformation.

$$Q = n(e^-) * F$$

**Q** : quantité d'électricité, en C ;  **$n(e^-)$**  : quantité de matière d'électrons échangés, en mol ; **F** : constante de Faraday : quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons  $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette relation permet de calculer la quantité de matière d'électrons échangés puis d'en déduire l'avancement de la réaction et les quantités de matière théoriques de produits formés.

Enfin pour déterminer l'efficacité de l'électrolyse on peut déterminer le rendement. Il s'agit du rapport de la masse de produit obtenu expérimentalement sur la masse de produit obtenu théoriquement (calculée à l'aide du bilan de matière)

$$\eta = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{théorique}}} * 100$$

**4.3. Applications courantes**

Il est possible de réaliser des **synthèses**, produire des métaux, de stocker de l'énergie mais aussi de **traiter des polluants** par des méthodes d'électrolyses.

**5. La chimie verte**

La découverte des conditions physico-chimiques pour l'obtention du meilleur rendement possible n'est pas le seul axe d'optimisation à considérer. Il est nécessaire de prendre également en compte les aspects liés à la sécurité, le coût de la synthèse et l'impact sur l'environnement.

La chimie verte s'articule autour de **douze principes**, énoncés en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, pères de la chimie verte. Ils reposent sur l'aspect environnemental et économique ainsi que sur la sécurité.

La chimie verte doit s'inscrire dans un **développement économiquement efficace et durable** ; de nouveaux procédés de synthèse doivent prendre en compte **l'aspect écologique**. Une partie des activités de la chimie verte consiste donc à diminuer la quantité de sous-produits des réactions chimiques et les **déchets toxiques** (dont les solvants de réactions) mais également de **diminuer la consommation énergétique** d'un procédé.

