

Des synthèses avec de meilleurs rendements

Lors de synthèses organiques, les industriels cherchent à obtenir le meilleur rendement tout en maîtrisant les coûts de production et l'impact sur l'environnement.

1. Transformation spontanée et évolution d'un système vers un état d'équilibre.

1.1. Notion d'état 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**.

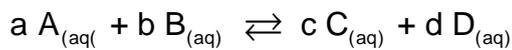
1.2. La constante d'équilibre, une caractéristique de l'état d'équilibre

Pour une transformation chimique se produisant dans les deux sens, on définit une grandeur associée à la réaction : le quotient de réaction, noté Q_r .

a. Quotient de réaction hors l'équilibre

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.

Soit la transformation chimique limitée mettant en jeu des espèces A, B, C et D dissoutes en solution aqueuse et d'équation :



où a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques.

Le **quotient de réaction** Q_r associé à cette réaction s'écrit, pour un état quelconque du système :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

où [A], [B], [C] et [D] sont les concentrations des espèces dissoutes exprimées en mol.L⁻¹.

Le quotient de réaction est une grandeur **sans unité** qui **évolue** au cours de la transformation chimique. Remarques :

- Si l'équilibre fait intervenir le solvant, par convention, on lui associe une valeur égale à 1 dans le quotient de réaction.
- Si l'équilibre fait intervenir un solide, par convention, on lui associe une valeur égale à 1 dans le quotient de réaction.

b. Quotient de réaction à l'équilibre : constante d'équilibre

A l'**équilibre**, le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ s'exprime en fonction des concentrations des espèces dissoutes présentes dans le milieu :

$$Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

$Q_{r,eq}$ a une valeur **constante**, indépendante de la composition initiale du système. On l'appelle **constante d'équilibre**.

A chaque équation de réaction est associée une **constante K** appelée **constante d'équilibre**. Pour une réaction en solution aqueuse d'équation : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

L'expression de la constante d'équilibre K est donc :

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

La valeur de la constante d'équilibre K **ne dépend que de la température**. Il s'agit d'une grandeur sans unité.

c. Critère d'évolution spontanée

La valeur de la constante d'équilibre K 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 $Q_r < K$, 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 $Q_r > K$, 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 $Q_r = K$, le système **n'évolue pas** à l'échelle macroscopique : l'état d'équilibre du système est atteint.

2. Augmentation du rendement de la synthèse d'un produit

2.1. Le rendement

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

$$R = \frac{n_p}{n_{max}}$$

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

$$R = \frac{m_p}{m_{max}}$$

Le calcul du rendement permet de déterminer l'**efficacité** d'une synthèse chimique. Il est compris entre 0 et 1 et peut être exprimé en pourcentage. Lors des différentes étapes (*synthèse du produit brut, 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 proche de 100 %.

2.2. Amélioration du rendement

Plusieurs méthodes permettent d'augmenter le rendement d'une synthèse par :

- modification de la **température** (si la réaction n'est pas athermique)
- ajout d'un **excès** de réactif (le moins cher et pas à l'état solide)
- **élimination** d'un produit au fur et à mesure de sa formation
- changement d'un des réactifs
- limitation de **réactions concurrentes** pour éviter la formation de sous-produits (voir 2.3).

Tout doit être mis en œuvre pour obtenir le meilleur rendement possible. Il faut aussi prendre en compte les aspects liés à la sécurité, le coût de la synthèse et l'impact sur l'environnement.

2.3. Sélectivité en chimie organique

Pour éviter la formation de sous-produits non souhaités et pour améliorer le rendement de synthèse, le chimiste cherche à rendre les réactions **sélectives**. Pour cela, il est amené à modifier les conditions opératoires (température, catalyseurs, réactifs etc.).

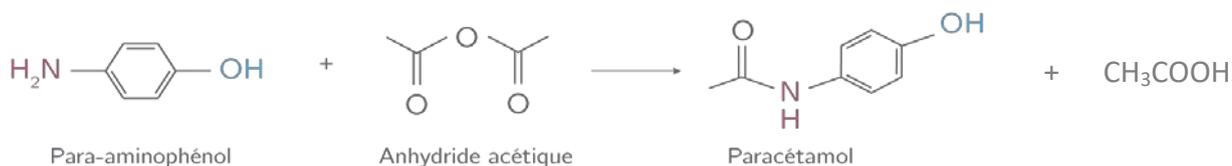
a. **Sélectivité**

Une réaction est dite **sélective** si parmi **plusieurs produits** susceptibles de se former, l'**un d'entre eux** se forme **préférentiellement** ou **exclusivement**.

b. Chimiosélectivité

Une réaction est chimiosélective si au sein d'une **molécule polyfonctionnelle** elle conduit à la **réaction préférentielle** d'un **groupe caractéristique** à l'exclusion des autres groupes caractéristiques.

Exemple : La synthèse du paracétamol consiste à faire réagir le para-aminophénol avec l'anhydride acétique selon la transformation chimique suivante :

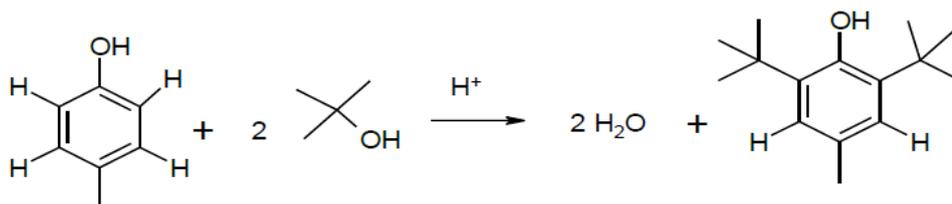


Le carbone électrophile de la liaison C=O de l'anhydride acétique est susceptible de réagir avec le groupement hydroxy -OH ou avec le groupement amino -NH₂ du para-aminophénol. La réaction se fait **préférentiellement** avec la fonction **amine**. Le para-aminophénol est un réactif **chimiosélectif**.

c. Régiosélectivité

Une réaction est régiosélective si parmi plusieurs **sites identiques** d'un réactif, **l'un réagit préférentiellement** et forme majoritairement ou exclusivement un **régioisomère** (isomère de position) parmi plusieurs possibles.

Exemple : Pour synthétiser le BHT, conservateur alimentaire, les chimistes utilisent le para-crésol sur lequel est réalisée une double substitution



Cette réaction est dite **régiosélective** car seuls deux des quatre sites potentiels subissent une substitution.

d. Stéréosélectivité

Une réaction est **stéréosélective** si elle conduit de façon préférentielle à **l'un des stéréoisomères** possibles (composés ayant la même formule semi-développée mais qui diffèrent par l'agencement spatial de leurs atomes).

Exemple : Lors de la bromation d'un alcène, 4 produits peuvent être envisagés.

En réalité, seuls les produits 1 et 2 où les -Br se fixent de part et d'autre de la double liaison sont obtenus : on obtient 2 stéréoisomères parmi 4, la réaction est dite stéréosélective.

