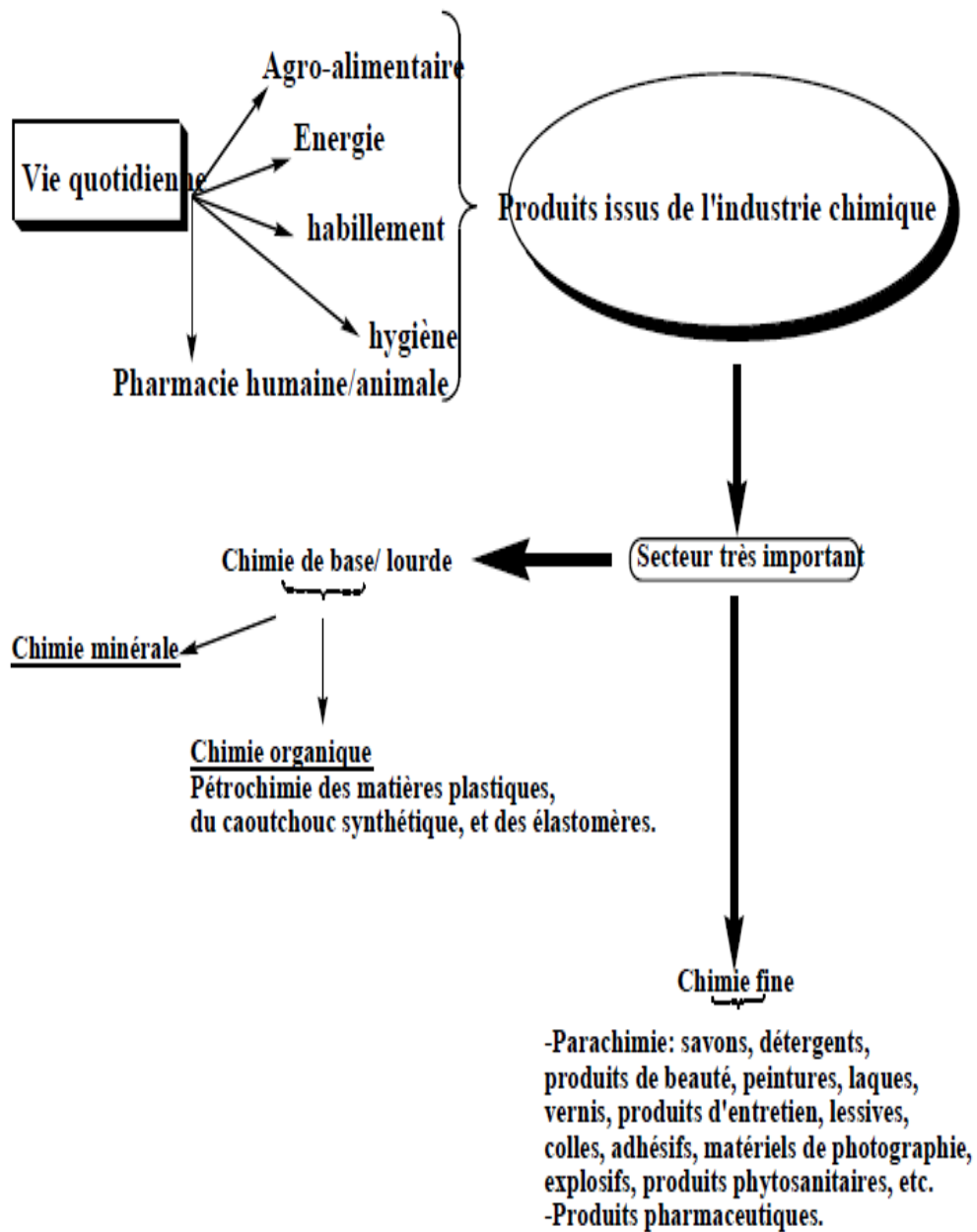


Voici un support pour les exercices de TD Chi- Org- Ind- (Master 1)



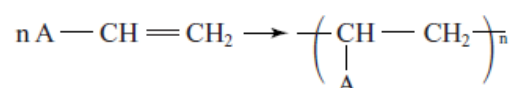
Matière de base	Intermédiaires	Produits finis. Utilisations	
ÉTHYLÈNE 3 400 000 t/an(*)	Oxyde d'éthylène	Glycol (Ethane-1,2-diol) Ethers de glycol Ethanolamines Polyéthers	<i>Textiles polyesters, antigels, explosifs.</i> <i>Solvants, peintures, vernis, liquides hydrauliques.</i> <i>Agents tensioactifs, cosmétiques.</i> <i>Pharmacie, cosmétiques, détergents.</i> <i>Solvants, synthèse.</i>
	Éthanol		
	Éthanal	Chloral Acide acétique Aldol, butadiène	<i>Colorants, insecticides, (DDT).</i> <i>Rayonne, insecticides, rhodoïd.</i> <i>Élastomères.</i>
	Dérivés chlorés		<i>Solvants dégraissants.</i>
	Chlorure de vinyle		<i>Chlorure de polyvinyle, objets moulés, feuilles.</i>
	Acétate de vinyle		<i>Acétate de polyvinyle, peinture, adhésifs.</i>
	(Polymérisation)		<i>Polyéthylènes, objets moulés, feuilles, films.</i>
	Éthylbenzène → Styène		<i>(voir dérivés du benzène).</i>

Matière de base	Intermédiaires	Produits finis	
BENZÈNE 1 065 000 t/an (*) Pétrochimie 90% Carbochimie 10%	Cumène	Phénol Acétone	<i>Résines phénoplastes, colorants, explosifs, pharmacie, nylons, etc.</i> <i>Solvants synthèse, (méthacrylate de méthyle, bisphénol, etc.)</i>
	Éthylbenzène	Styrène	<i>Polystyrène, objets moulés, isolation, emballages.</i>
	Alkylbenzène	Sulfonates	<i>Détergents.</i>
	Cyclohexane	Acide adipique Caprolactame	<i>Nylon 6/6.</i> <i>Nylon 6/6 Perlon.</i>
	Dérivés nitrés		<i>Colorants, explosifs.</i>
	Chlorure chlorés		<i>Colorants, insecticides, (HCH, DDT), solvants, produits phytosanitaires.</i>
	Anhydride maléique		<i>Résines polyesters, plastifiants, pesticides.</i>

PROPYLÈNE ou PROPÈNE 2 400 000 t/an(*)	Oxyde de propylène	Propylèneglycol (Propane-1,2-diol)	<i>Solvants, antigels, fluides hydrauliques, parfumerie, détergents, polyuréthanes.</i>
	Alcools « Oxo »		<i>Solvants synthèse.</i>
	Propan-2-ol		<i>Synthèse, acétone, solvant.</i>
	Acrylonitrile		<i>Fibres textiles, résines élastomères, peintures.</i>
	Tétrachlorométhane		<i>Dérivés fluorés et chlorofluorés, solvant.</i>
	Chlorure d'allyle	Glycérol	<i>Résines glycérophtaliques, peintures, explosifs, pharmacie.</i>
	(Polymérisation)		<i>Polypropylène, résines thermoplastiques, plastifiants, détergents.</i>
	Cumène	Phénol + Acétone	<i>(voir dérivés du benzène).</i>

(*) Production française en 2007

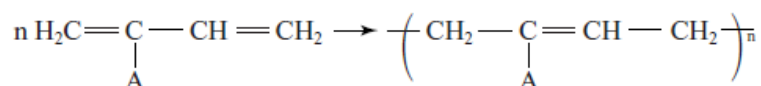
a) Alcènes et composés vinyliques



Exemples

Ethylène (A=H), propène, ou « propylène » (A=CH₃), chlorure de vinyle (A=Cl), styrène (A=Ph), acrylonitrile (A=CN), etc.

b) Diènes conjugués



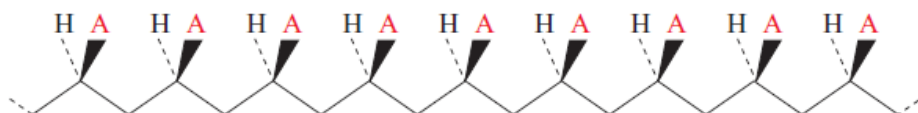
Exemples

Buta-1,3-diène (A=H), chloroprène (A=Cl).

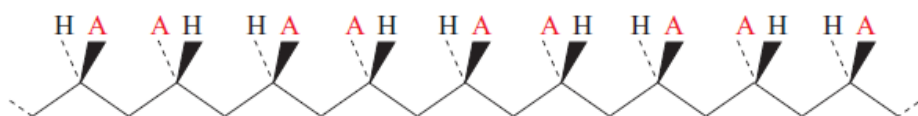
Les polymères obtenus ainsi ont une chaîne principale linéaire. Ce sont soit des produits thermoplastiques (éthylène et composés vinyliques), soit des élastomères (diènes).

Du point de vue stéréochimique, ces polymères peuvent présenter plusieurs dispositions géométriques. On en distingue en fait trois, qui diffèrent par la disposition des groupes A par rapport à la chaîne carbonée principale, supposée « allongée » dans une conformation en zigzag :

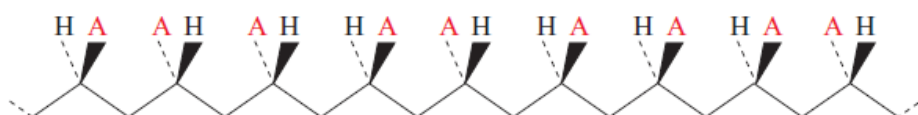
► Polymères *isotactiques*, où les groupes A sont tous « du même côté » :



► Polymères *syndiotactiques*, où les groupes A sont alternativement d'un côté et de l'autre :

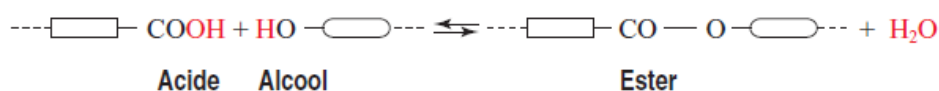


► Polymères *atactiques*, où les groupes A se trouvent distribués au hasard entre les deux côtés :



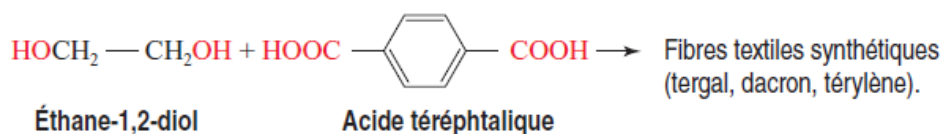
a) Polyesters

Ils résultent de la réaction entre un diacide et un di (ou tri) alcool, de sorte que les motifs monomères sont réunis par des fonctions ester :



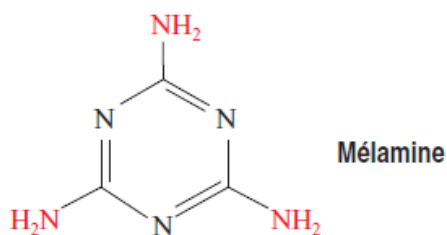
Exemples

- Condensation d'un dialcool et d'un diacide :



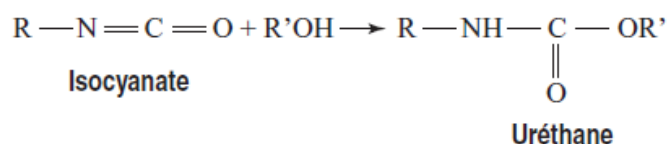
Monomère	Polymère	Production française (2003)	Applications
Ethylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyéthylènes Basse densité	1 232 000 t	Films, feuilles, (emballage, agriculture), objets ménagers, câbles.
	Haute densité	505 000 t	Objets moulés, bouteilles, corps creux.
Propène $\text{CH}_3\text{---CH}=\text{CH}_2$	Polypropylènes	139 000 t	Articles moulés (automobile), mobilier, sanitaire, câbles.
Chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Polychlorure de vinyle	1 212 000 t	Rigide : tuyaux, gaines électriques, bouteilles, corps creux Souple (plastifié) : films et feuilles, revêtements de sol, câbles, chaussures, jouets.
Styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{CH}_2$	Polystyrènes	415 000 t	Bacs et cuves, ameublement, jouets. Expansé (98 % d'air) : emballages antichoc, isolation thermique et phonique.
Acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CH---C}\equiv\text{N}$	Polyacrylonitrile		Fibres textiles « acryliques » (Orlon)
Méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	Polyméth/acrylique	176 000 t	Verres organiques (Plexiglas, Altuglas).
Tétrafluoro-éthylène $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Polytétrafluoro-éthylène (Téflon)		Revêtements thermo-résistants, pièces mécaniques, matériel à haute résistance chimique
Butadiène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH---CH}=\text{CH}_2$ Isoprène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{---H}=\text{CH}_2$ Chloroprène $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl---CH}=\text{CH}_2$	Elastomères divers (souvent copolymères, ex : butadiène-styrène)		Pneumatiques, chambres à air, tuyaux ; applications diverses du caoutchouc.

Un autre composé azoté est également utilisé, la mélamine, qui possède six hydrogènes labiles (colles « à durcisseur », vaisselle en « plastique », etc.).



d) Polyuréthanes

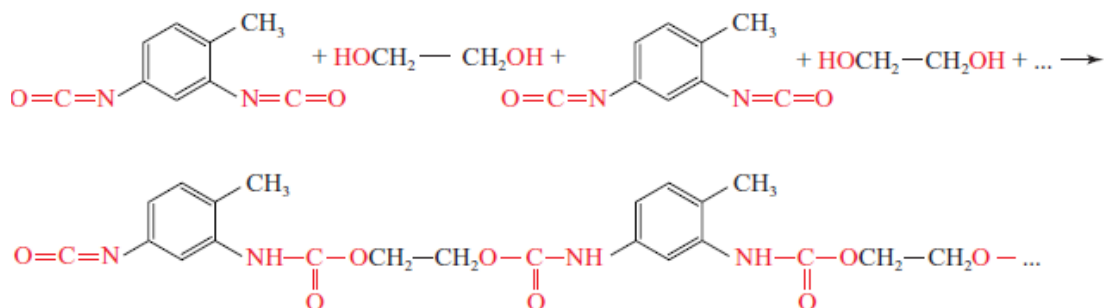
La synthèse des polyuréthanes repose sur la réaction entre une fonction alcool et une fonction isocyanate, pour former un *uréthane* :



Avec un *dialcool* et un *diisocyanate*, une polycondensation est possible.

Exemple

Le toluène-2,4-*diisocyanate* et l'éthane-1,2-diol réagissent ainsi :



27.3.1 Éthylène et autres alcènes

Les principales transformations effectuées à partir des alcènes sont les suivantes :

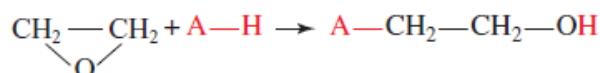
a) Hydratation en alcool

On prépare ainsi les alcools éthylique, isopropylique, butyliques secondaire et tertiaire, à partir de l'éthylène, du propène, des but-1-ène et but-2-ène, et de l'isobutène.

b) Oxydation

Cette réaction est particulièrement importante pour la formation de l'oxyde d'éthylène, CH_2-CH_2 , qui est un intermédiaire de nombreuses synthèses. Il réagit en

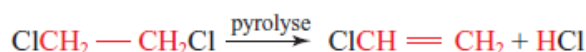
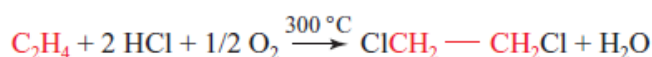
effet facilement [p. 372] avec les composés à hydrogène labile :



En particulier son hydrolyse donne le « glycol éthylénique » (éthane-1,2-diol) dont 50 % est utilisé à la fabrication des textiles polyesters. L'oxyde de propène (également appelé « oxyde de propylène ») présente des possibilités analogues.

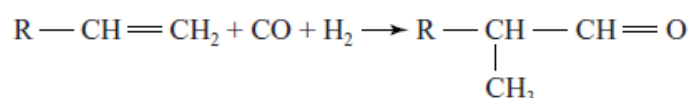
c) Chloration

Elle fournit, par addition, substitution et éventuellement craquage simultané, de nombreux dérivés. A partir de l'éthylène on obtient principalement des solvants, comme le trichloréthylène $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ et le trichloréthane $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}_2$, ainsi que le chlorure de vinyle monomère. Cette dernière fabrication, antérieurement réalisée à partir de l'acétylène (addition de HCl) est possible dans des conditions plus économiques au départ de l'éthylène :



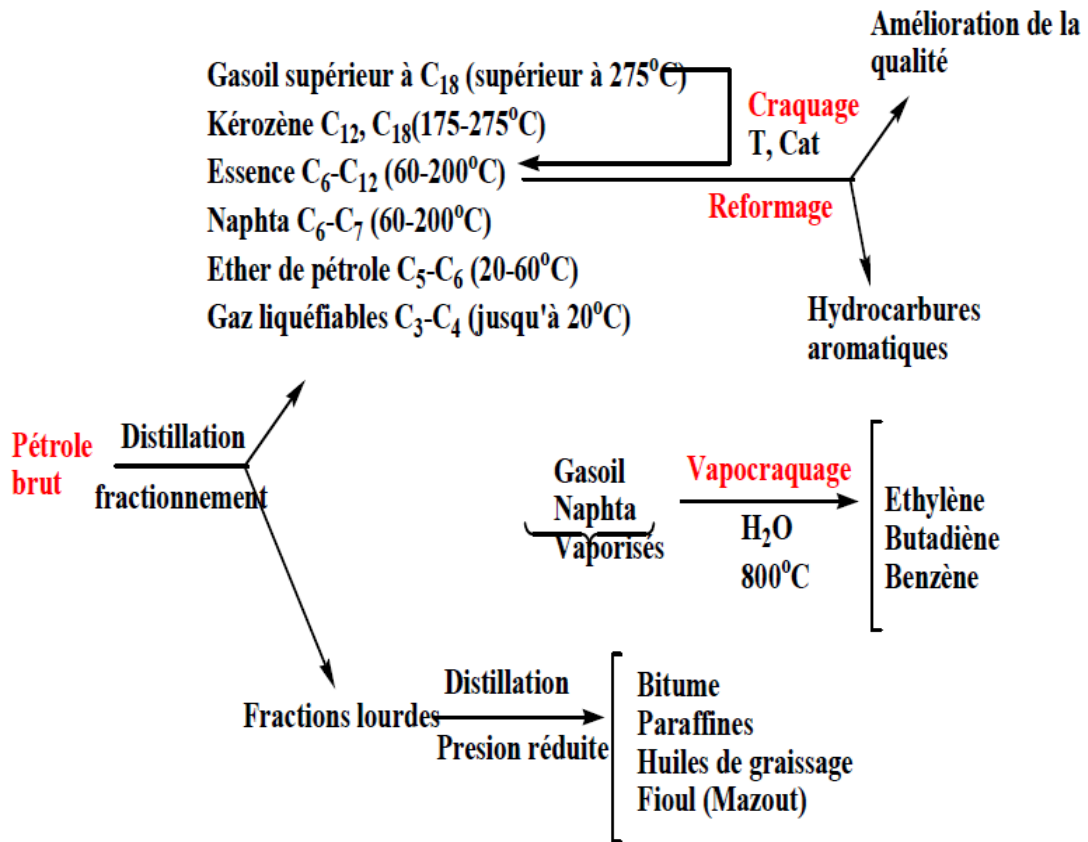
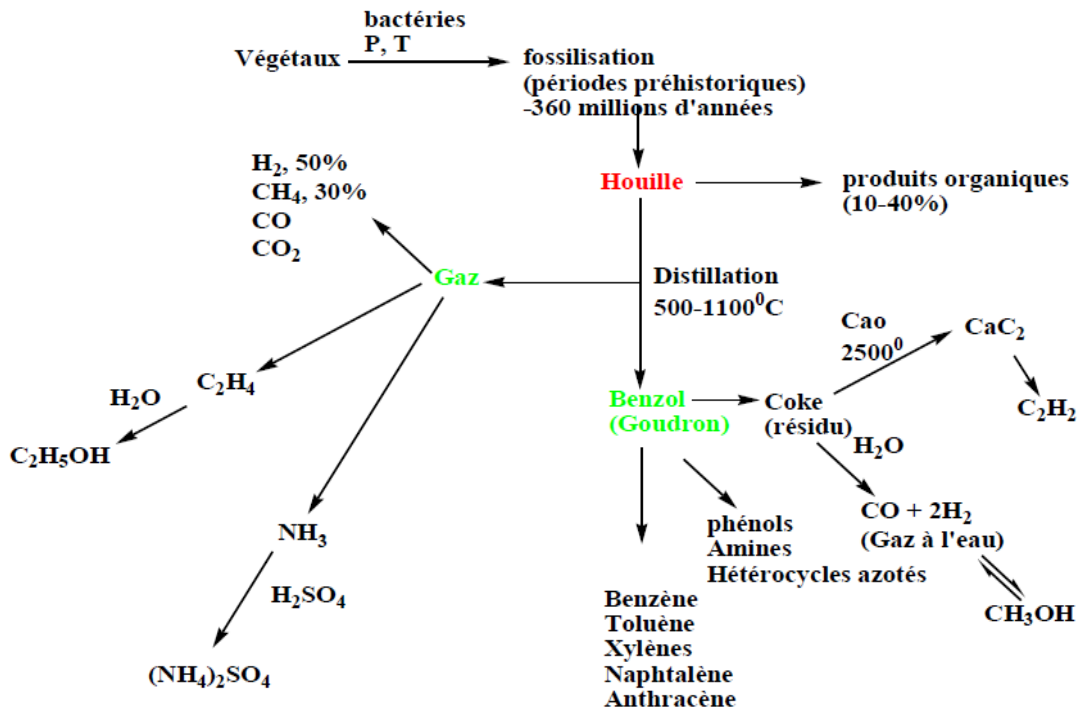
La chloration à haute température du propène permet d'obtenir le chlorure d'allyle $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ intermédiaire dans la préparation du glycérol.

- *Polymérisation.* — Elle concerne principalement l'éthylène, le propène, l'isobutène et le buta-1,3-diène ; sources des principaux polymères d'usage courant (matières plastiques et caoutchoucs synthétiques), ces réactions sont d'une grande importance et seront reconsidérées plus loin.
- *Condensation avec le benzène :* cf. transformation et débouchés du benzène.
- *Oxo-synthèse :*



permettant d'obtenir des aldéhydes et, par hydrogénation ultérieure, des alcools primaires.

• Origine et principaux produits issus de la houille



✓ BIOMASSE

Le terme de biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique (champignons) pouvant devenir source d'énergie par combustion (ex : bois énergie), après méthanisation (biogaz) ou après de nouvelles transformations chimiques (agrocarburant). C'est une source d'énergie renouvelable.



Briquettes de paille



Bûches de bois

On distingue 3 principaux constituants de la biomasse :

➤ La biomasse lignocellulosique

- le bois et les résidus verts,
- la paille,
- la bagasse de canne à sucre,
- le fourrage.

➤ La biomasse à glucide, riche en substances glucidiques facilement hydrolysables :

- les céréales,
- les betteraves sucrières,
- les cannes à sucre,

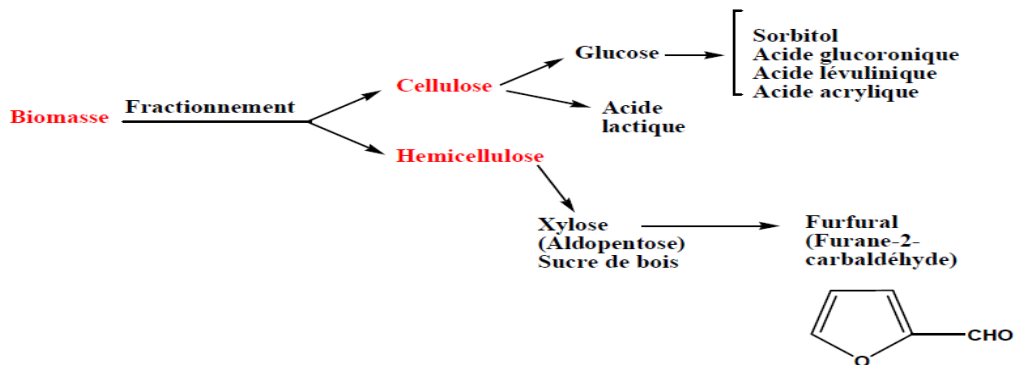
La valorisation se fait plutôt par fermentation ou par distillation dits conversions biologiques.

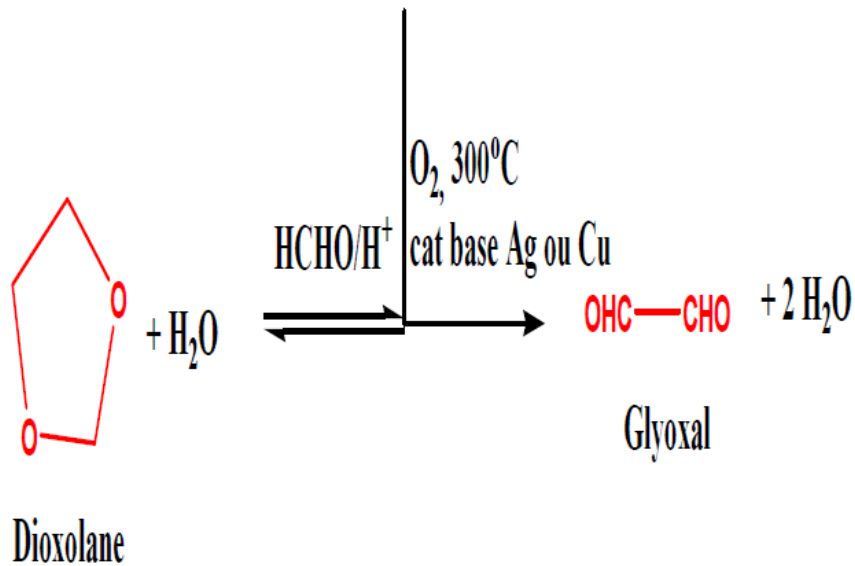
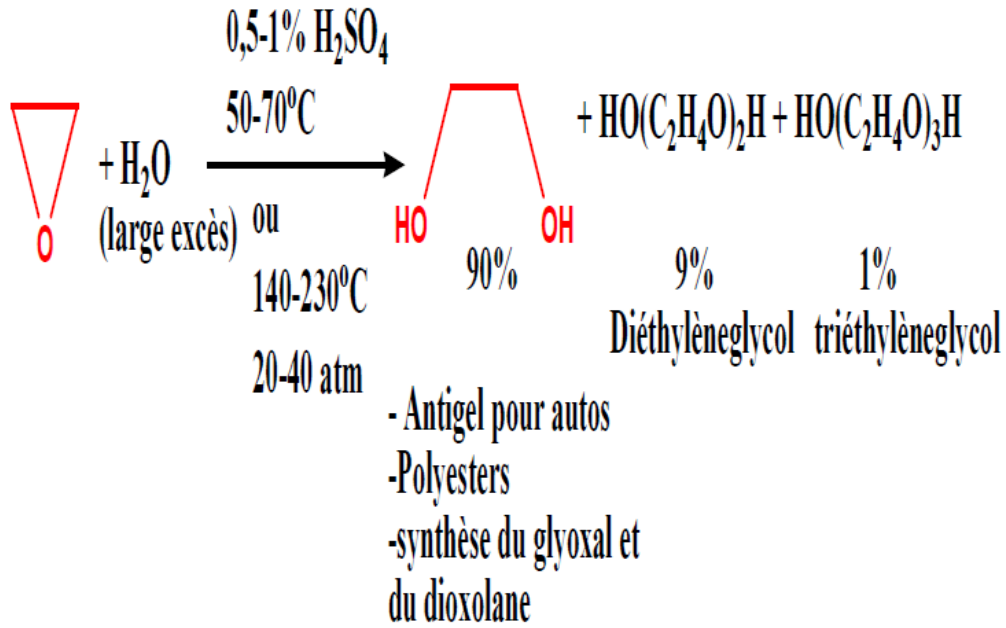
➤ La biomasse oléagineuse, riche en lipides :

- Colza,
- Palmier à huile, etc.

Elle peut être utilisée comme carburant. Il y a deux familles de biocarburants : les esters d'huiles végétales (colza) et l'éthanol, produit à partir de blé et de betterave, incorporable dans le super sans plomb sous forme d'Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE, voir bioéthanol).

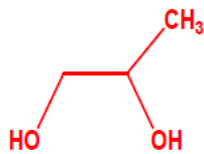
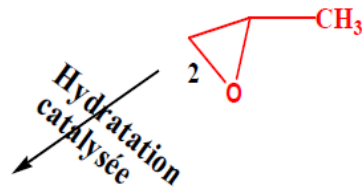
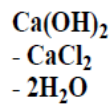
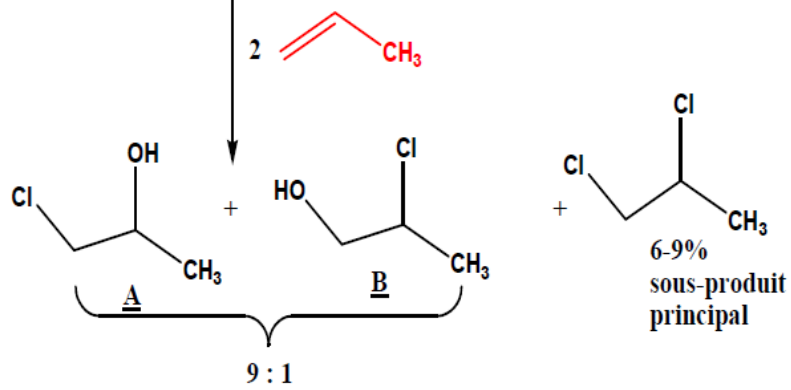
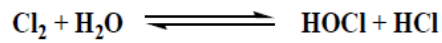
Quelques transformations





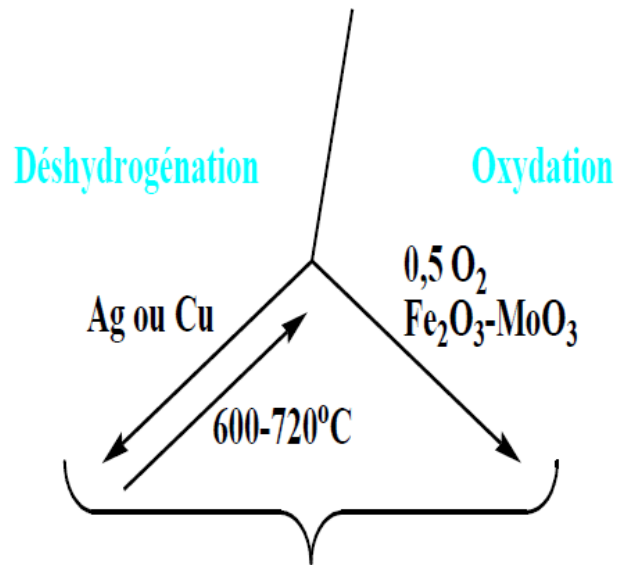
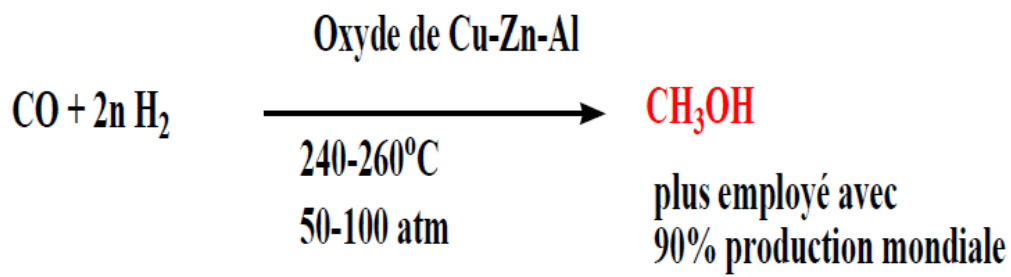
NB : Dioxolane et le glyoxal sont utilisés en chimie des polymères.

Autre voie : préparation via une chlorydrine



Propane-1,2-diol
(Propylèneglycol)

- Antigel
- Liquide de frien
- Produits cosmétiques et pharceutiques



Formaldéhyde

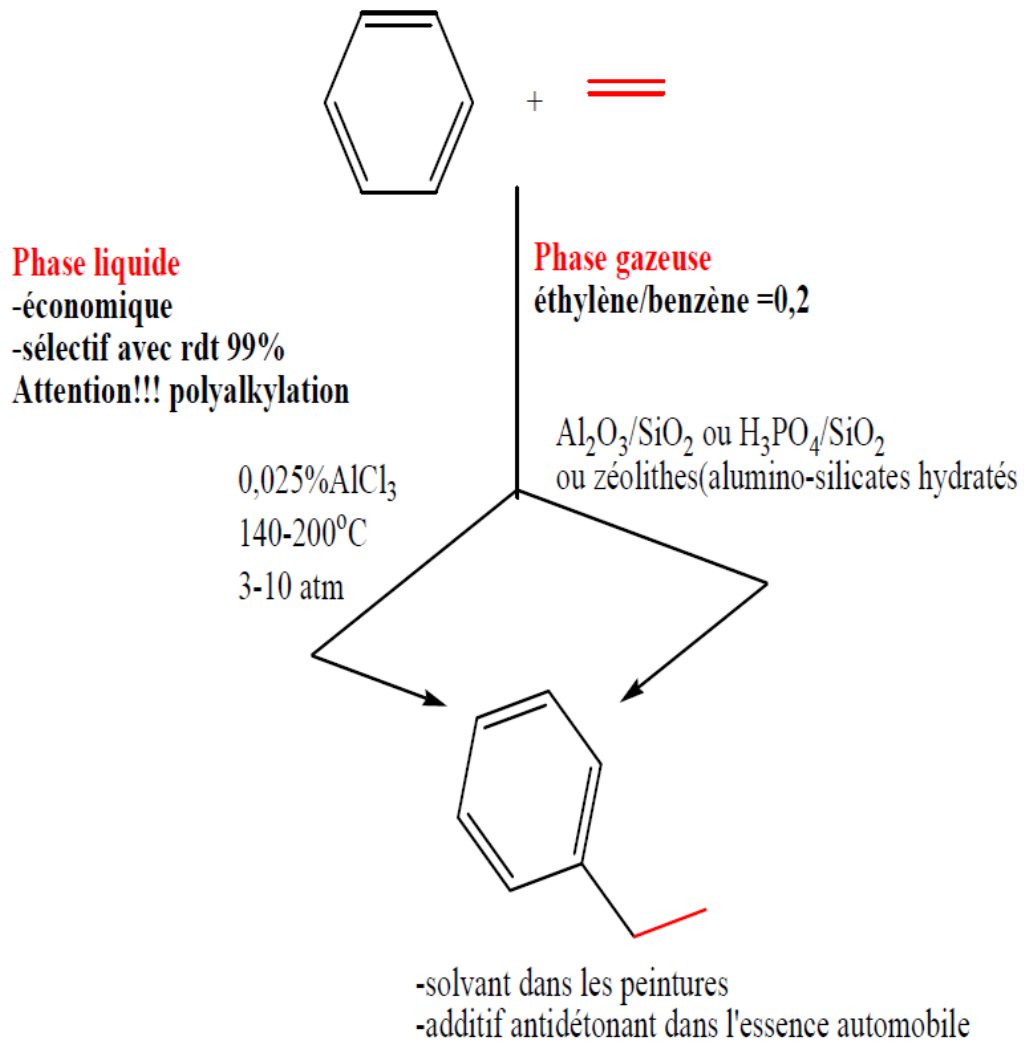
-Désinfectant

-Formol (conservateur)

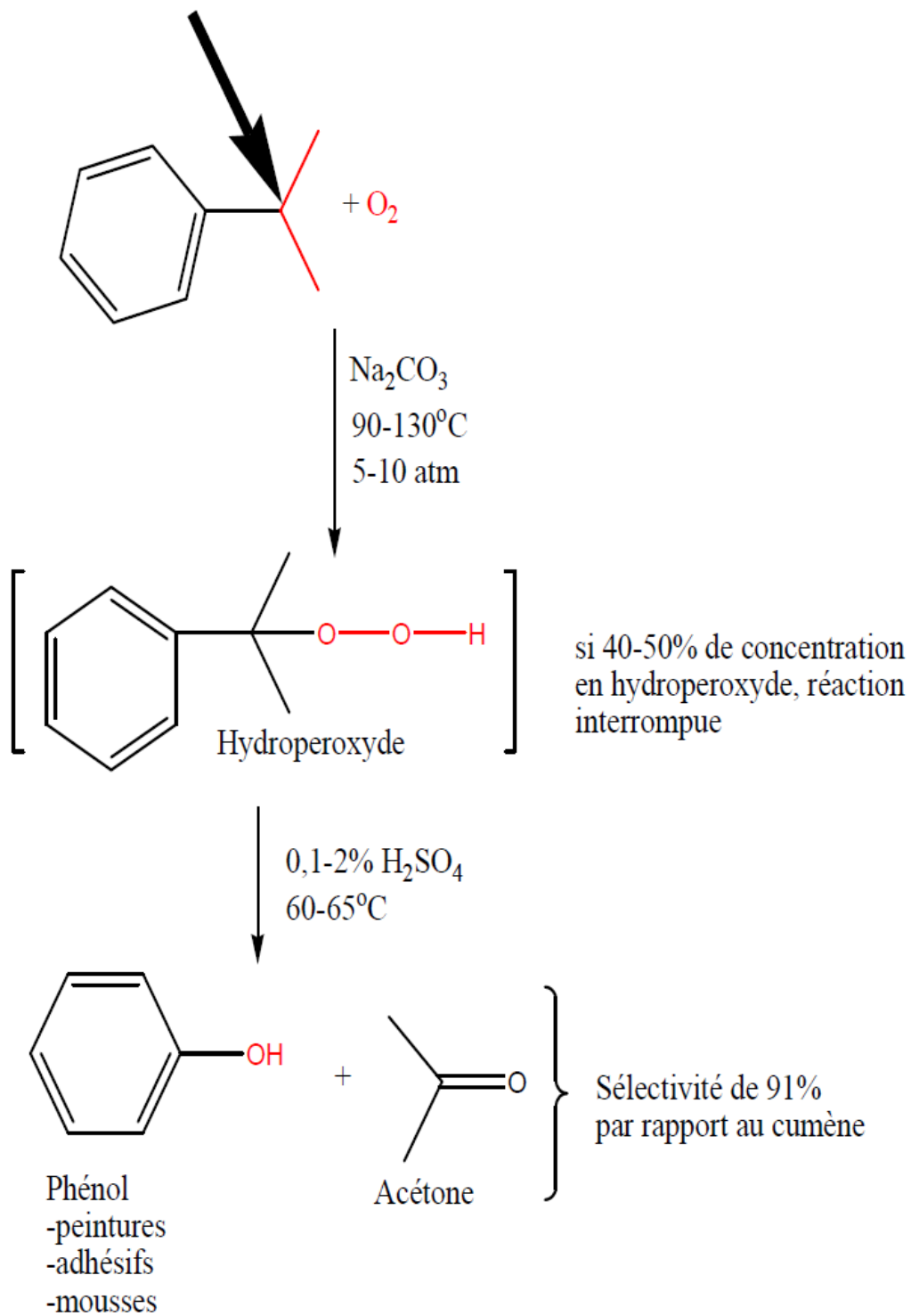
-Résines thermodurcissables

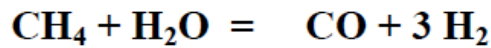
Hydroformylation (ou synthèse oxo) des alcènes en aldéhydes

Préparation de l'éthylbenzène

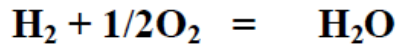
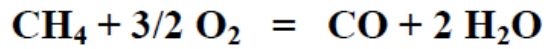


Préparation du phénol : procédé de HOCK (plus répandu)





✚ le reformage secondaire (ou postcombustion) qui a lieu en présence d'

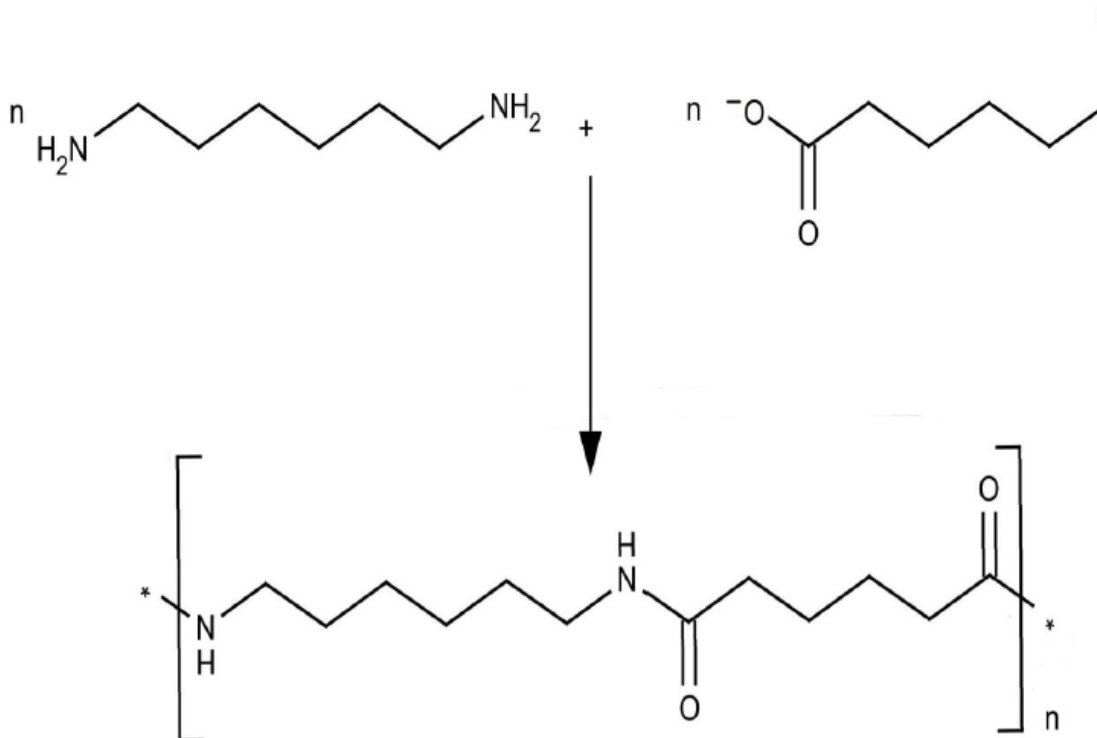


Il permet par élimination du dioxygène qui réagit, de récupérer le diazote de l'air, réactif dans la réaction de synthèse.

Amines et polyamides

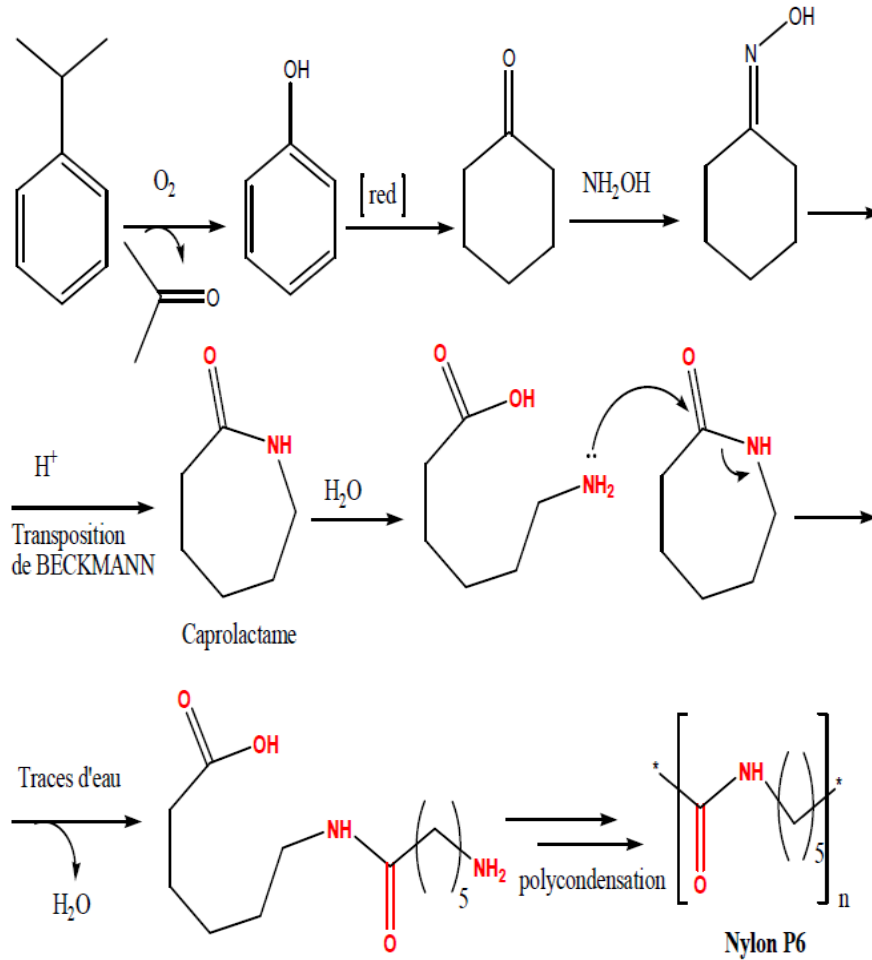
Les amines servent à fabrication de polymères très importants, notamment dans l'industrie textile.

- Le nylon-6,6 (employé comme fibre textile) premier polyamide synthétisé est issu de la polycondensation de l'acide adipique (acide hexanedioïque) et de la hexane-1,6-diamine.

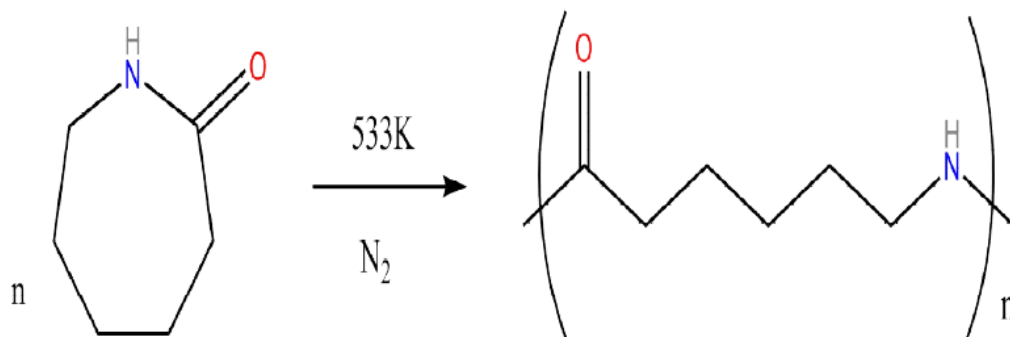


Un des Polyamides les plus connus. Le chiffre indique le nombre d'atomes de carbone constituant l'unité monomérique soit 6 pour le caprolactame.

Processus industriel 1

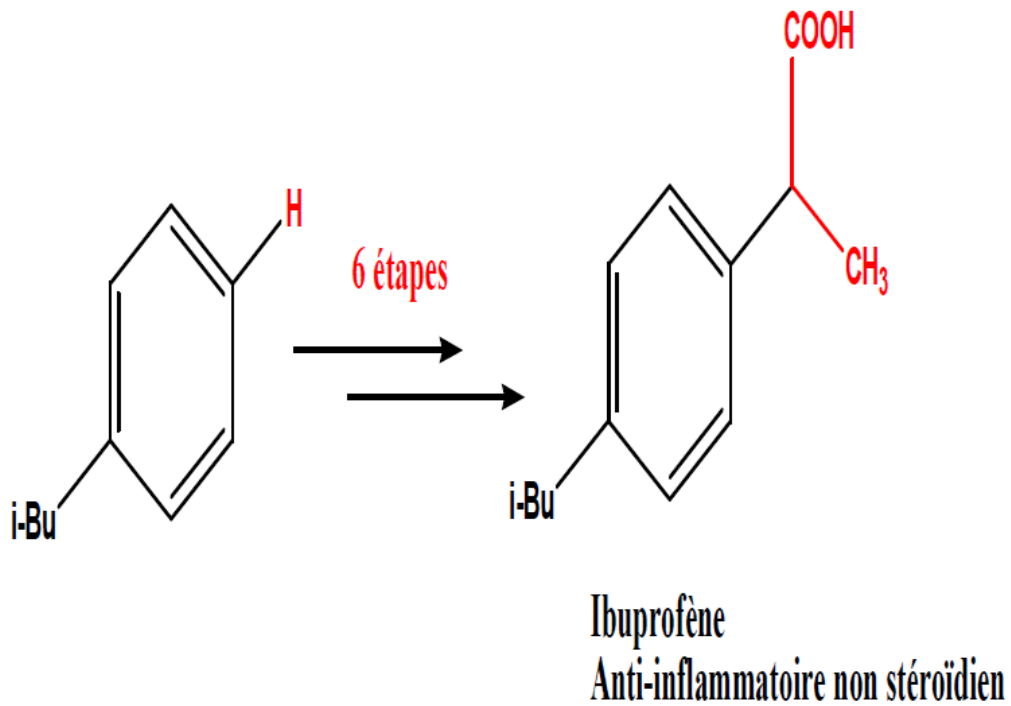


Processus industriel 2

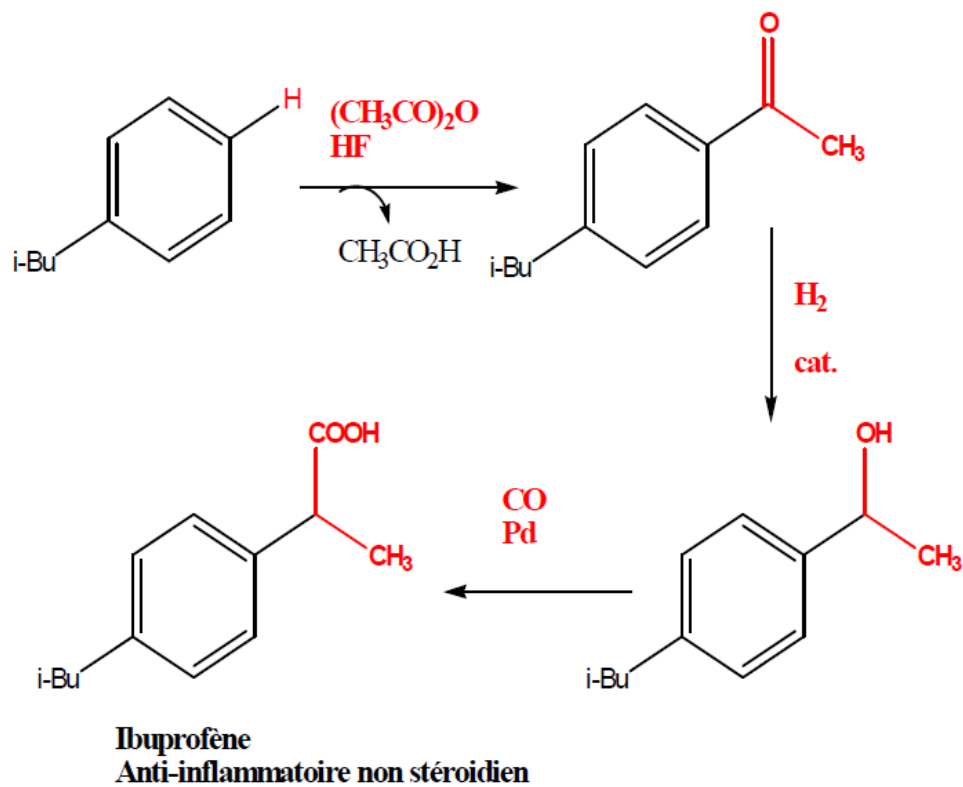


Exemple représentatif: Synthèse industrielle de l'**Ibuprofène** (AINS, analgésique, antipyrétique).

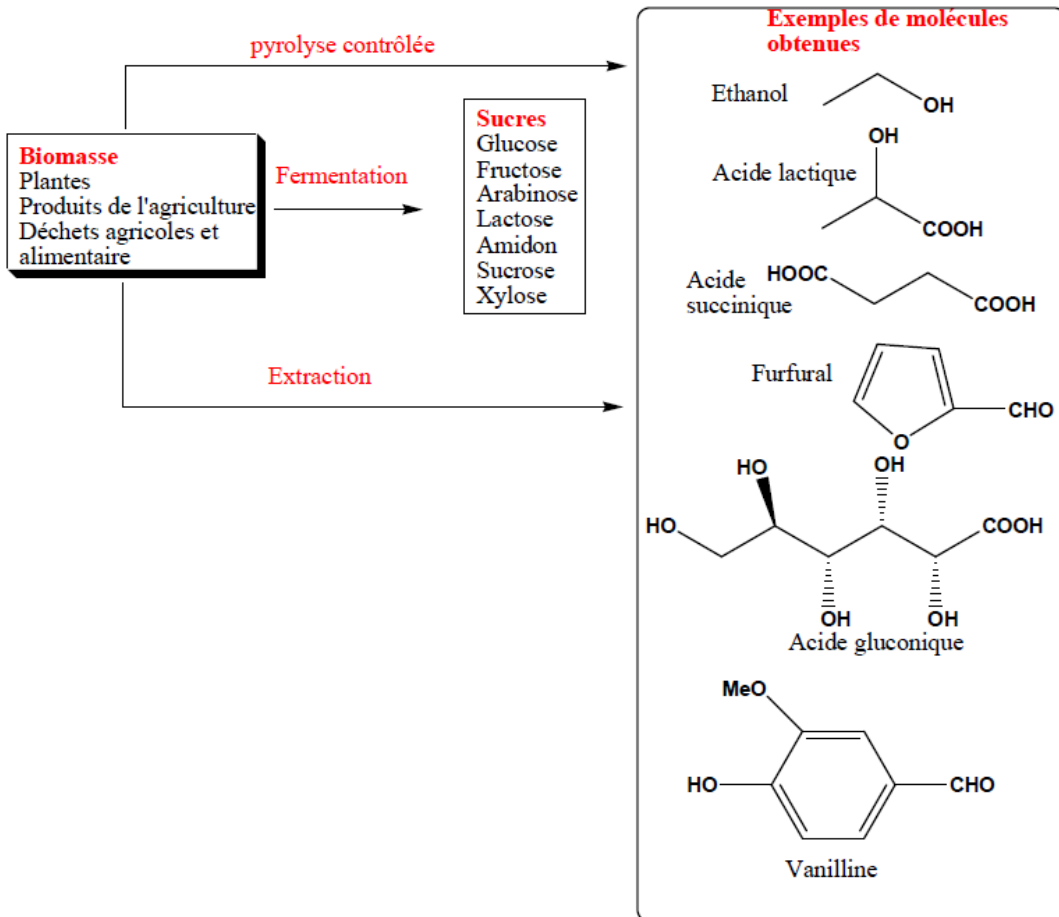
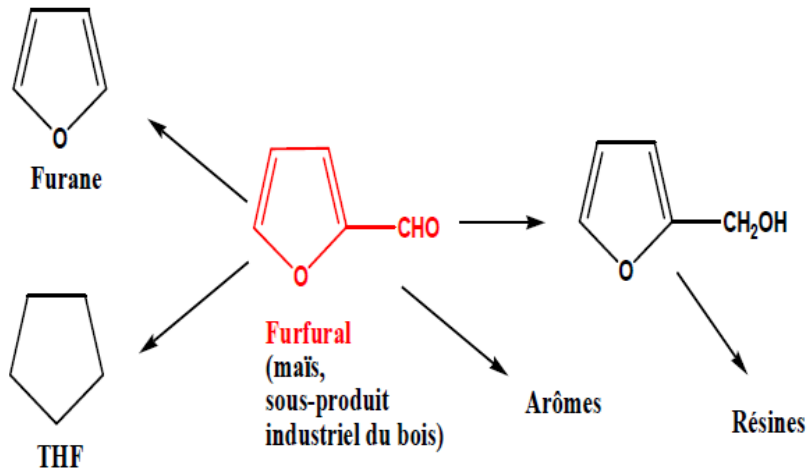
Avant



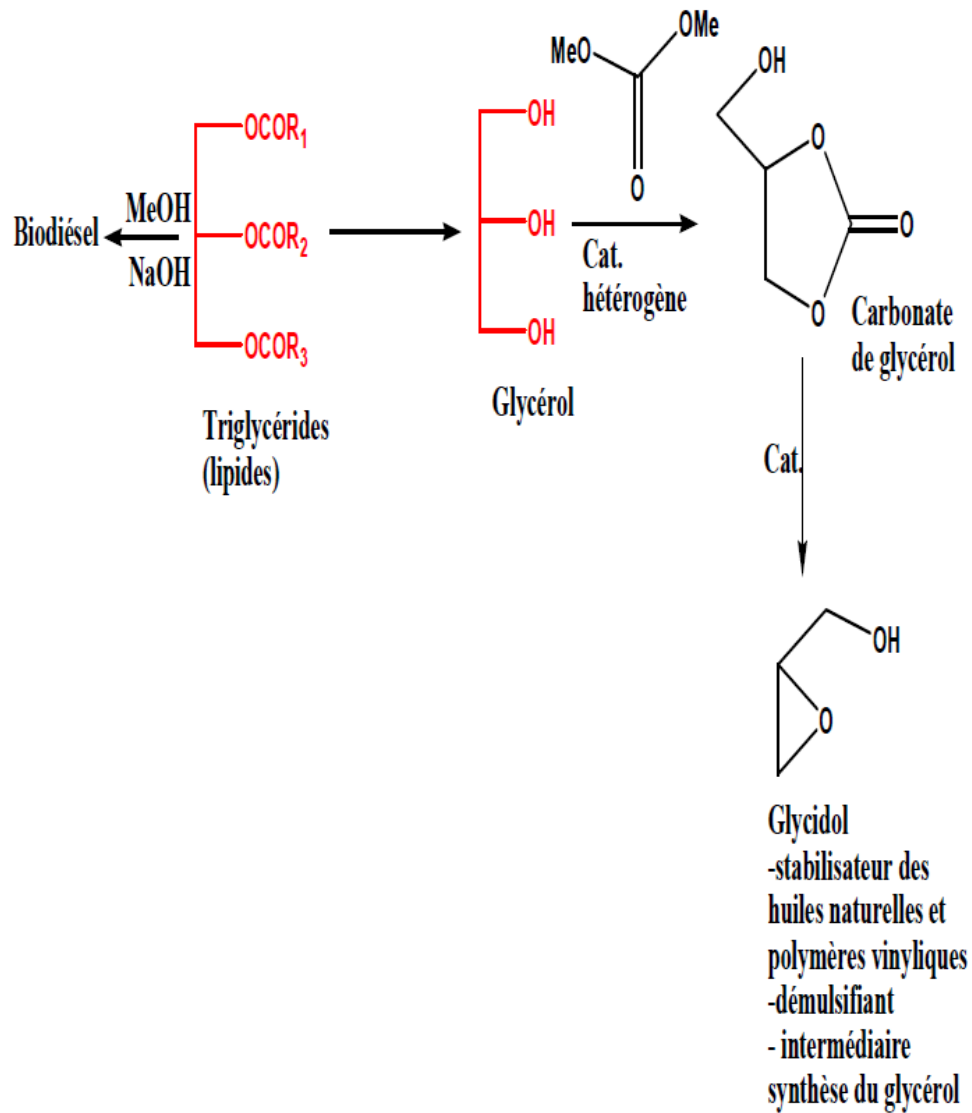
Mise au point d'un procédé catalytique en 3 étapes.



De la biomasse aux molécules

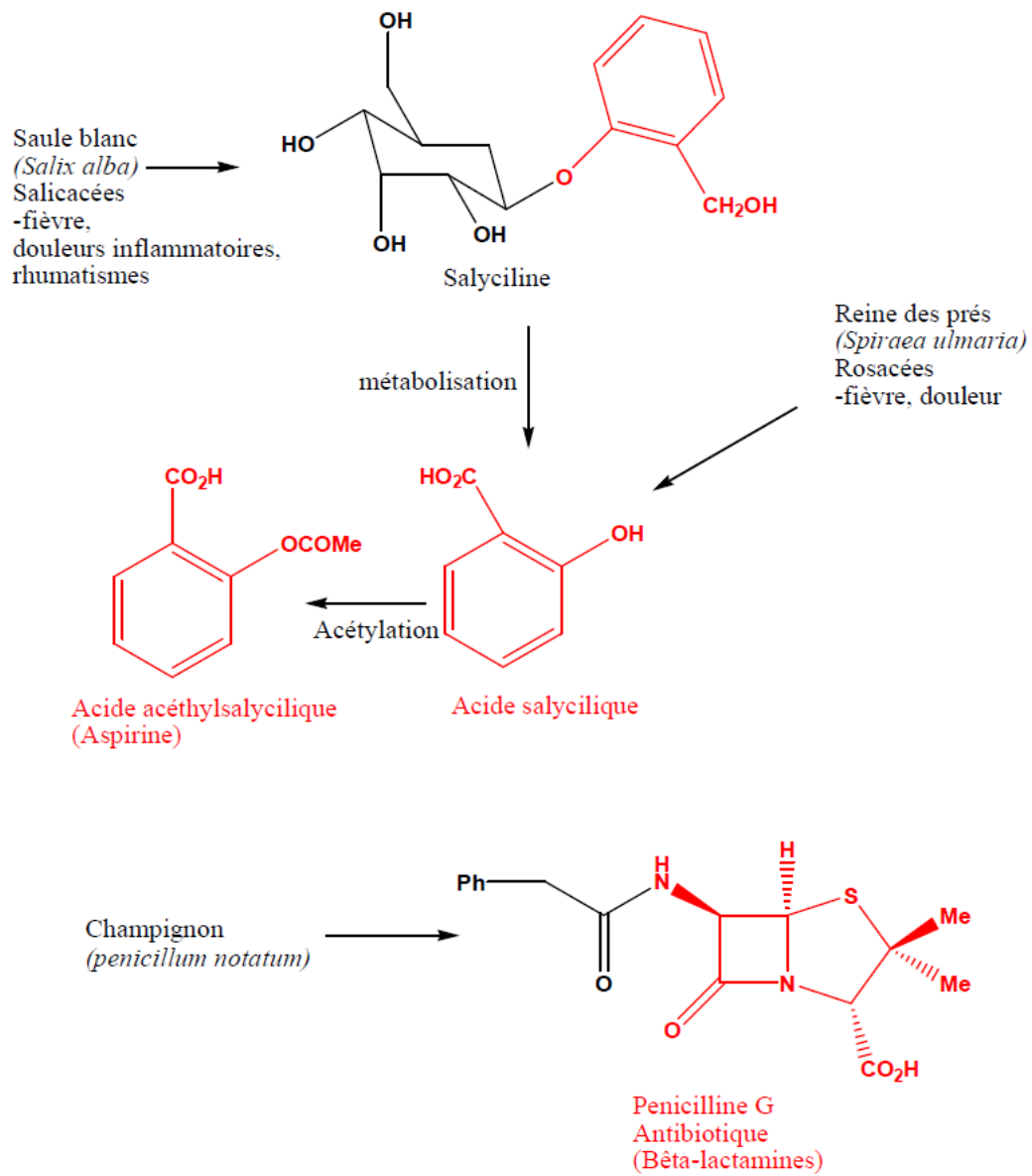


Les triglycérides, principaux composants de l'huile végétale (colza, tournesol, soja, palmier à huile) et des graisses animales peuvent être transformés en carburant et petites molécules.



🌿 Ressources renouvelables et principes actifs

Substances naturelles (origine végétale ou animale) = sources importantes de principes actifs et d'huiles essentielles employés en pharmacie et cosmétique.

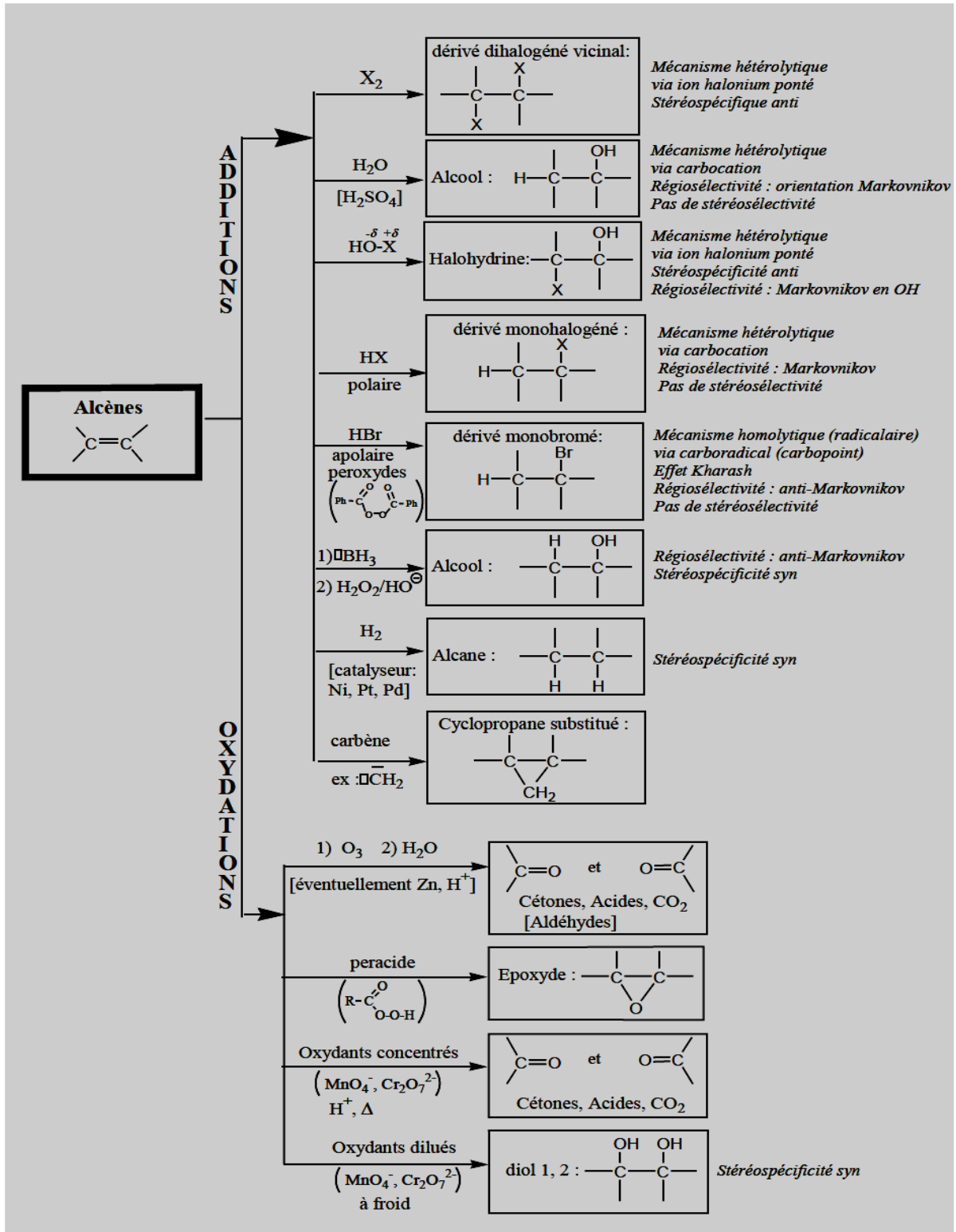


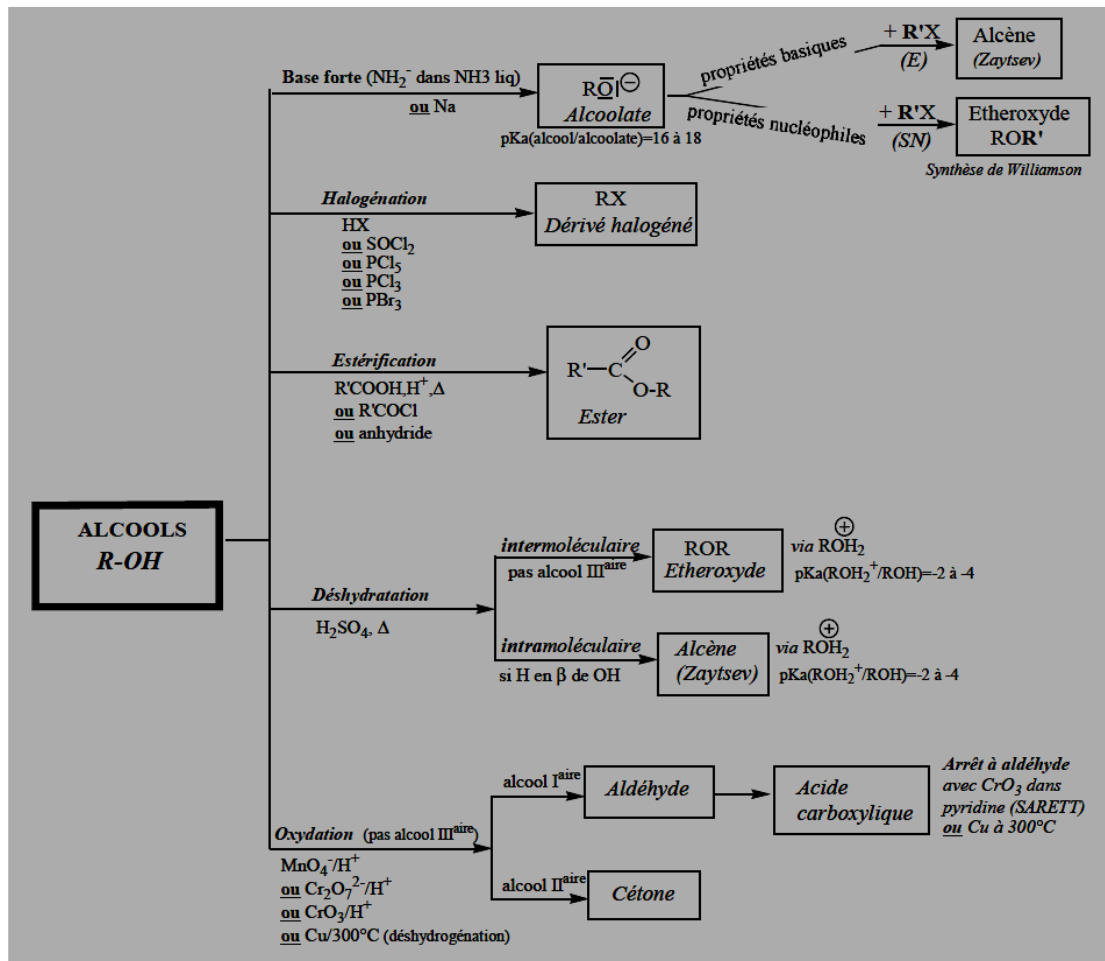
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE VOIR COURS

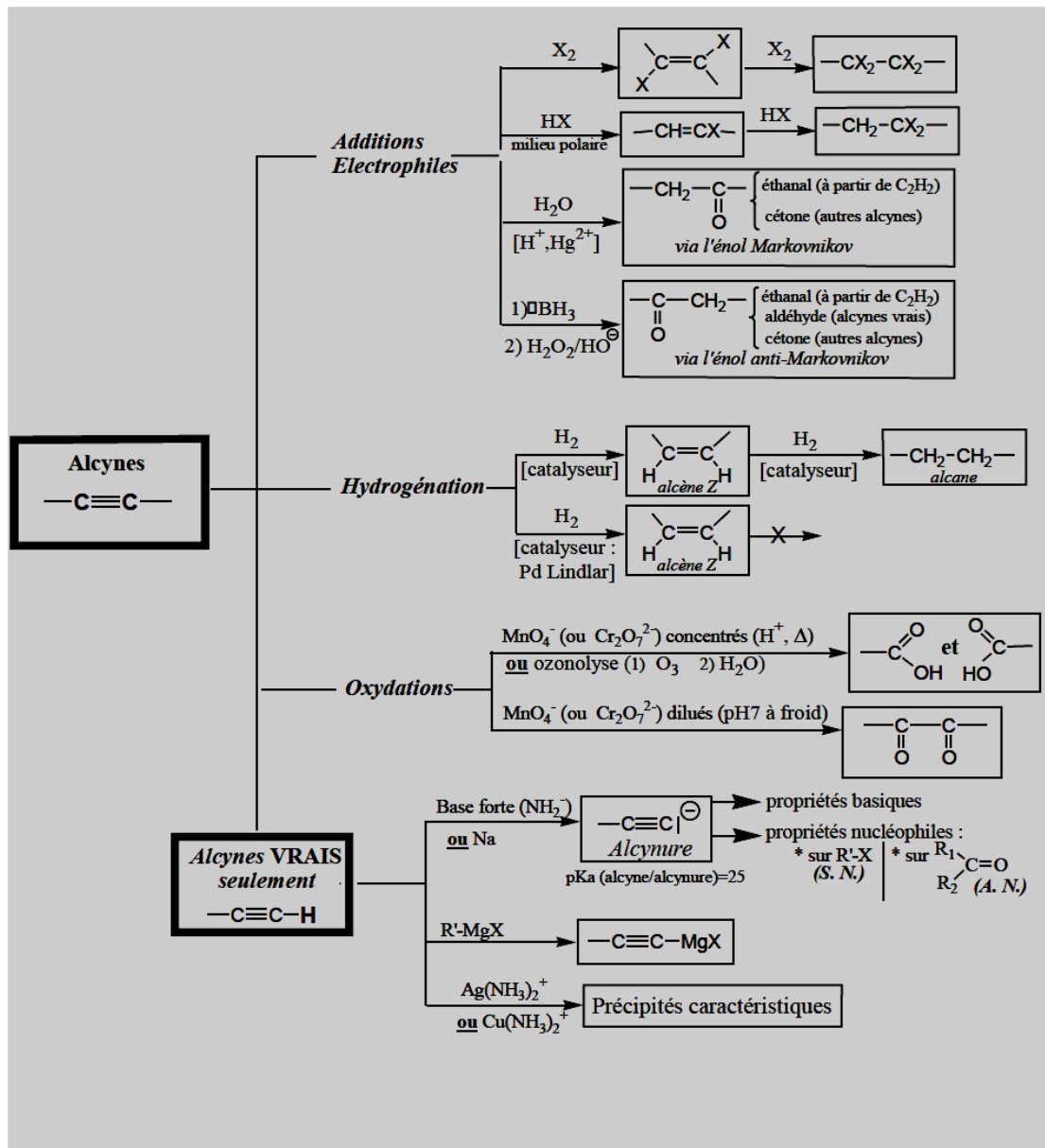
Prof. BEKRO Y. A./ Prof. MAMYRBEKOVA-BEKRO J. A

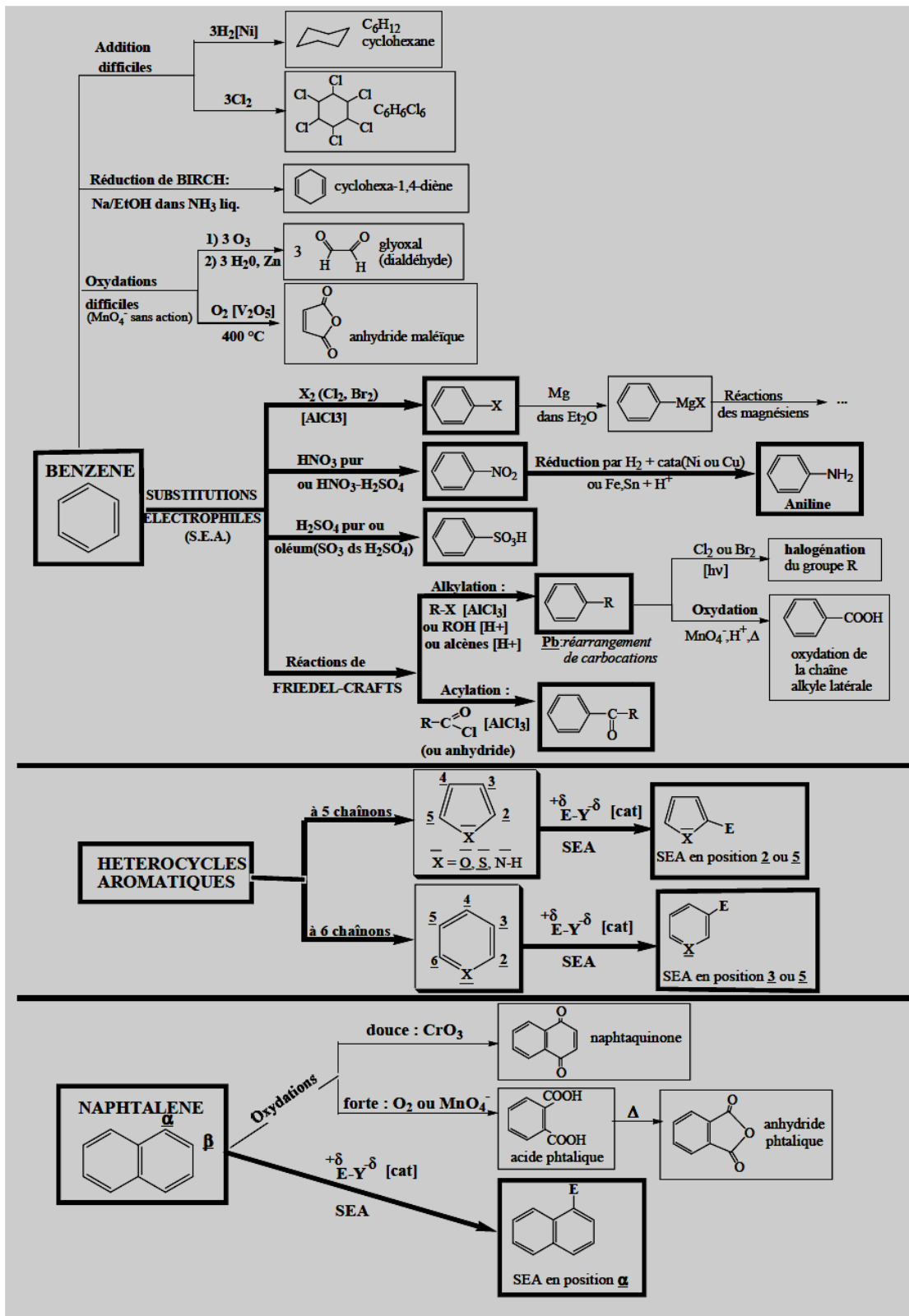
Master 1 UFR-SFA/UNA

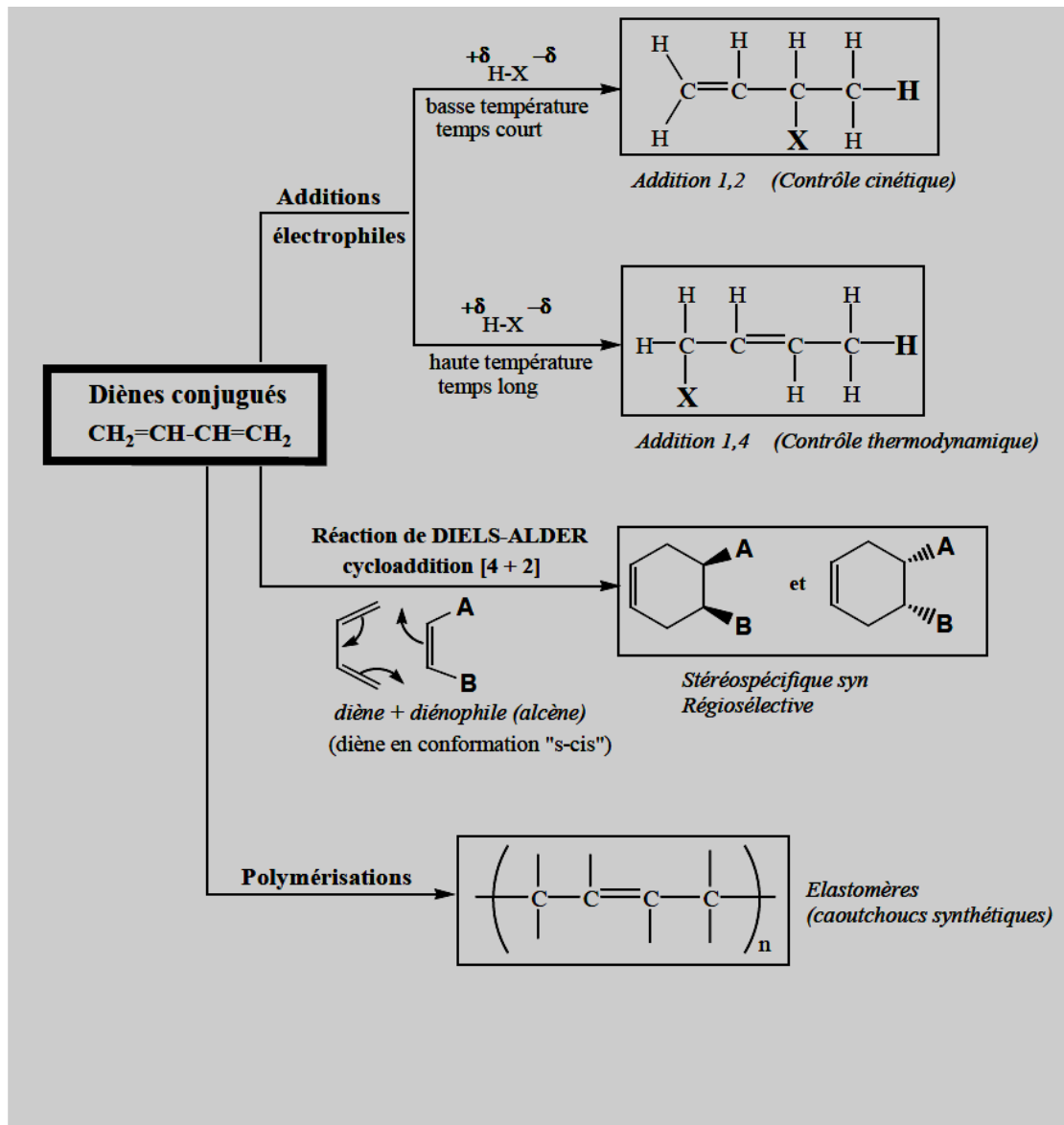


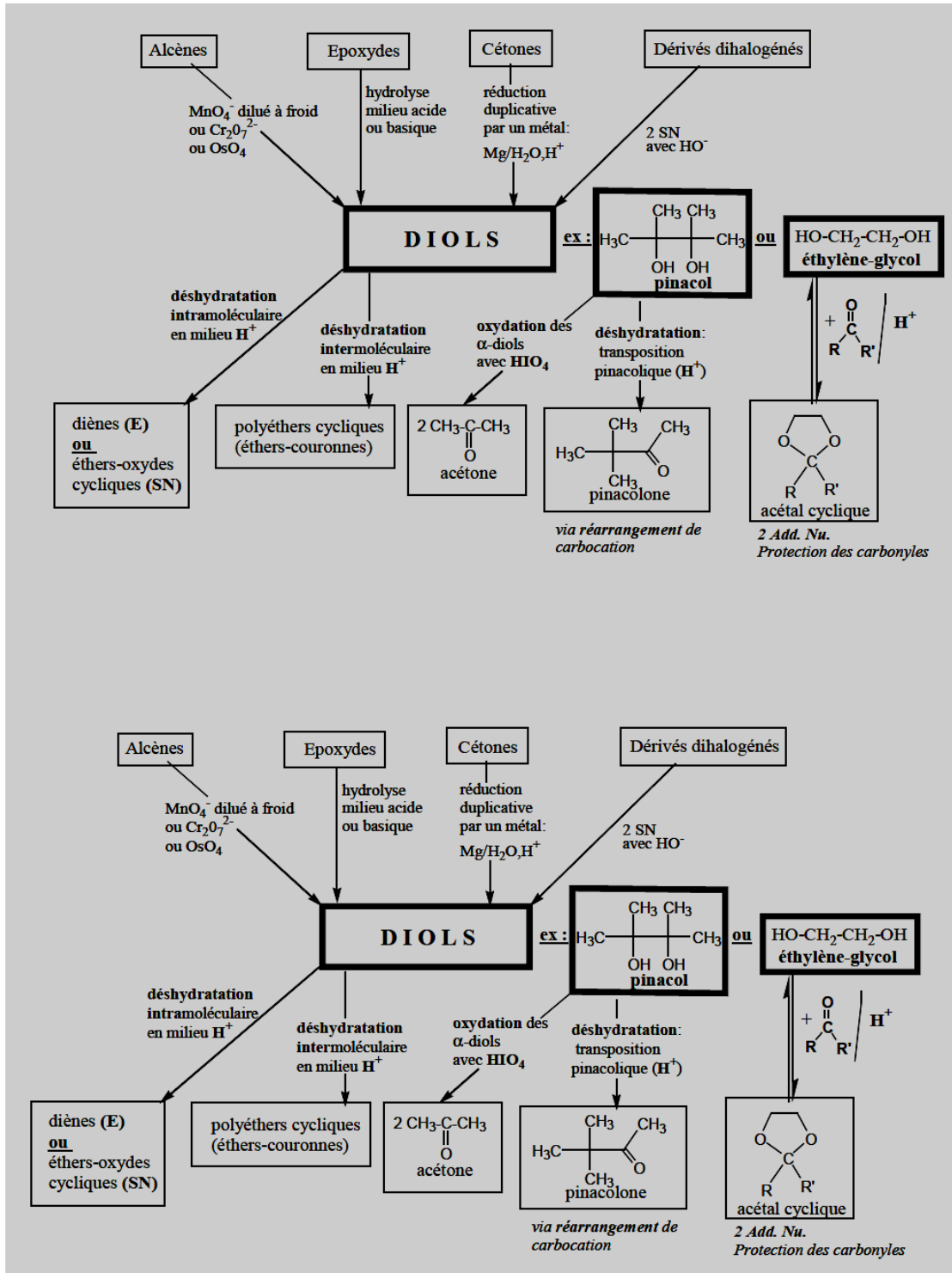












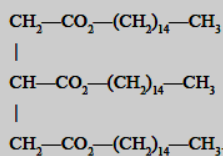
► Exercice n°1

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de synthèse du butanoate de méthyle avec un acide carboxylique puis avec un anhydride d'acide.
- 2) Quelles sont les différences entre les deux transformations ?
- 3) On mélange 20,0 mL de méthanol avec 30,0 g d'acide butanoïque et on obtient 20,4 g d'ester. Calculer le rendement de la transformation.
- 4) Par quelle masse d'anhydride butanoïque faut-il remplacer l'acide butanoïque pour avoir la même quantité de matière ?
- 5) On obtient 33 g d'ester par la transformation avec l'anhydride butanoïque. Calculer le rendement et conclure.

Donnée : masse volumique du méthanol, $\rho_{\text{alcool}} = 0,800 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

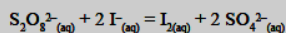
► Exercice n°2

On utilise de l'huile de palme pour fabriquer certains savons. Cette huile contient principalement de la palmitine de formule :



- 1) Ecrire l'équation de saponification de la palmitine et donner les caractéristiques intéressantes de cette réaction.
- 2) Comment le savon solide est-il obtenu ?
- 3) On introduit 80,6 g de palmitine et de la soude en excès. Après divers traitements dont la purification, on obtient une masse sèche de savon de 69,5 g. Calculer le rendement de la transformation. Commenter.

► Exercice n°3



Cette transformation est lente et peut être catalysée par les ions fer (II). C'est une réaction d'oxydoréduction.

- 1) De quel type de catalyse s'agit-il ?
- 2) Sachant que l'ion fer (II) intervient par le couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ suivant deux réactions d'oxydoréductions successives sur l'un puis l'autre des réactifs, donner un argument qui explique la lenteur de la transformation sans catalyseur. Ecrire les deux réactions d'oxydoréductions où intervient le catalyseur.
- 3) Justifier que l'ion fer (III) peut aussi catalyser cette transformation.

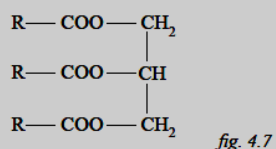
► Exercice n°4

Un procédé discontinu de fabrication du savon

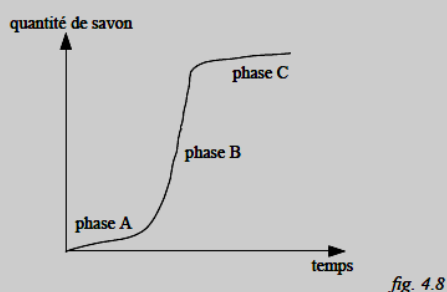
Annales zéro du ministère

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

Depuis très longtemps, la réaction de saponification des triglycérides (triesters du glycérol) par la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) permet la fabrication du savon, les triglycérides utilisés étant des mélanges de graisses et d'huiles. Ce procédé est encore utilisé et 90.000 tonnes de savon sont ainsi fabriqués en France chaque année. Les triglycérides ont une formule développée de la forme :



☞ Lascaray a obtenu l'allure de la courbe donnant la quantité de savon fabriqué en fonction du temps.



On peut distinguer trois phases :

- Phase A : démarrage de la saponification. La qualité et la finesse de l'émulsion (mélange forcé de deux liquides non miscibles) produite lors de l'agitation du mélange réactionnel des réactifs influe sur la vitesse de démarrage de la réaction.
- Phase B : saponification. Les ions carboxylate formés au cours de la première phase facilitent la dispersion de la graisse dans l'eau grâce à la formation de micelles.
- Phase C : fin de la saponification.

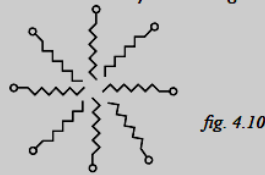
D'après *Techniques de l'ingénieur, traité Génie et procédés chimiques*.

On rappelle pour la compréhension de ces trois phases :

- que les graisses et les huiles sont non miscibles (insolubles) dans l'eau ;
- que l'ion carboxylate peut être schématisé de la façon suivante :



- que dans l'eau, les micelles sont des agglomérats d'ions carboxylate voir figure ci-dessous :



A. Interprétation des propriétés du savon

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de saponification d'un triglycéride par la soude.
- 2) Indiquer quelles sont les parties hydrophile et hydrophobe de l'ion carboxylate.

B. Interprétation de la courbe

- 1) Décrire l'évolution de la vitesse de saponification au cours de chacune des trois phases.
- 2) Phase A.
 - a) Expliquer pourquoi lors de la phase A, l'émulsion n'est pas de bonne qualité.
 - b) Quel est alors l'intérêt d'agiter ?
- 3) Phase B.
 - a) Expliquer l'expression du texte : « Les ions carboxylate formés au cours de la première phase facilitent la dispersion de la graisse dans l'eau grâce à la formation de micelles ». Faire un schéma.
 - b) Quel intérêt y a-t-il à disperser la graisse dans l'eau ?
- 4) Citer le facteur cinétique qui explique que, lors de la phase C de fin de saponification, la vitesse de la réaction diminue. Justifier la réponse.

C. Un procédé discontinu de fabrication du savon : le procédé marseillais

Ce procédé très ancien a été amélioré au cours du temps, particulièrement à Marseille d'où le nom de procédé marseillais qui lui est souvent donné.

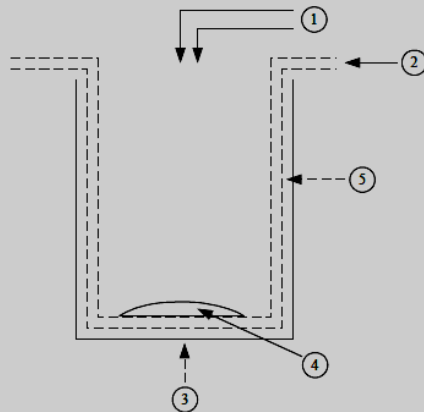


fig. 4.11

Sur un fond de savon provenant d'une cuve précédente et à ébullition, on envoie en même temps et à débit mesuré la graisse et la soude de telle façon que la réaction de saponification se fasse au fur et à mesure.

On fait bouillir le mélange grâce à la vapeur d'eau qui circule au fond de la cuve dans un serpentin. Ce procédé est qualifié de « discontinu » car on vide la cuve périodiquement pour récupérer le savon.

- 1) En s'appuyant sur le texte, compléter la légende du schéma en associant à chaque numéro un terme (matériel, substances chimiques). Les flèches en trait pointillé représentent du matériel alors que les flèches en trait plein représentent ce qui est introduit.
- 2) Etant donné ce qui a été vu en première partie, pourquoi introduit-on « un fond de savon » dans la cuve ?
- 3) Par quel moyen le mélange est-il porté à ébullition ? Quel est l'intérêt de faire bouillir le mélange ?

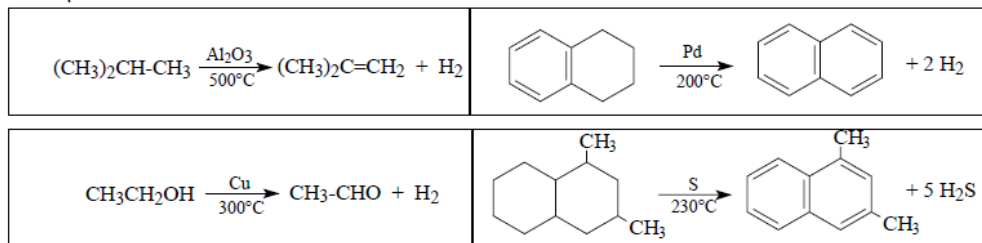
OXYDATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

DESHYDROGENATION

Utilisation de catalyseurs à chaud :

- métaux : Ni , Pd , Pt ;
- oxydes métalliques : CrO₃ , Al₂O₃ ;
- non métaux : S , Se.

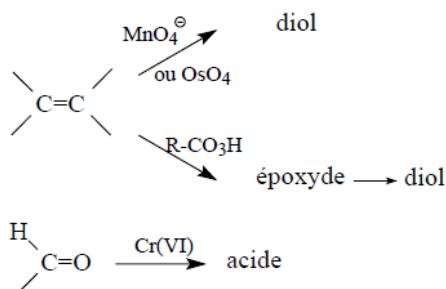
Exemples :



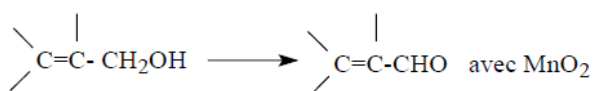
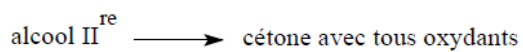
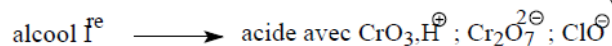
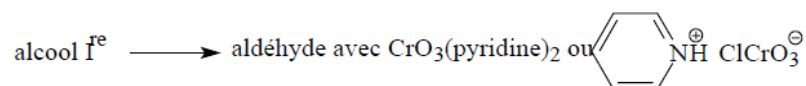
EMPLOI D'OXYDANTS

SANS COUPURE

- *liaisons multiples* :

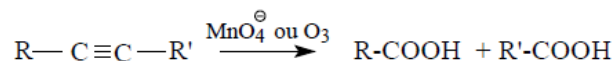
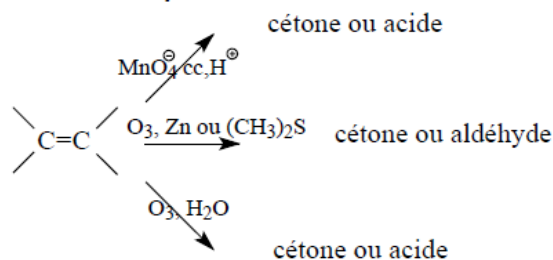


- *liaisons simples C-O* :

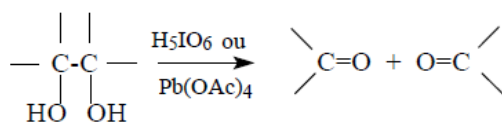
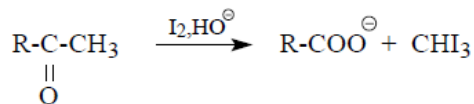
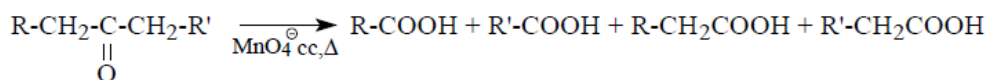


AVEC COUPURE

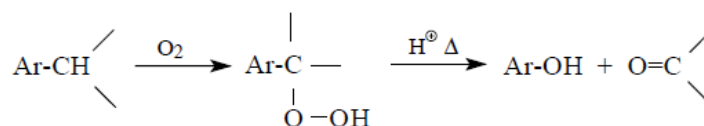
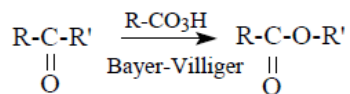
- *de liaisons multiples :*



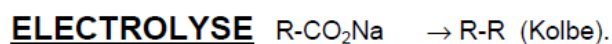
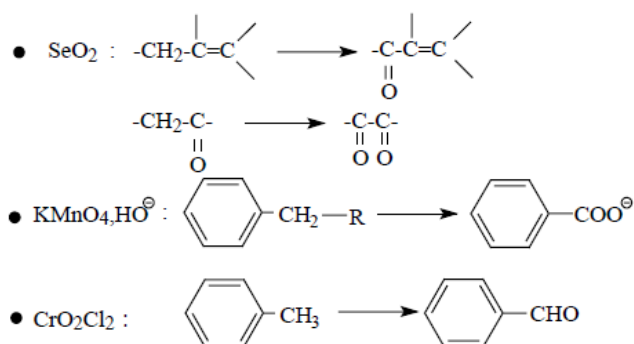
- *de liaisons simples :*

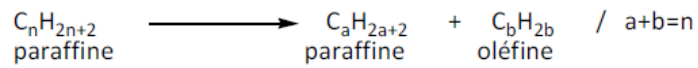


- *avec transposition :*

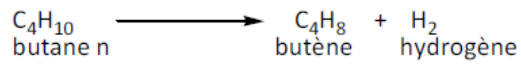
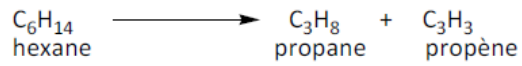


EN α D'UNE LIAISON MULTIPLE

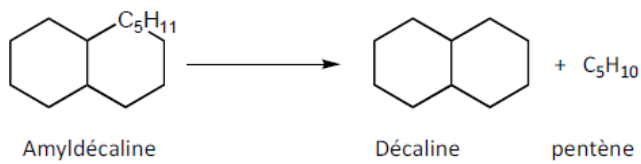
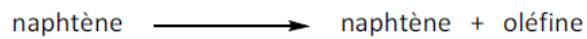




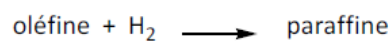
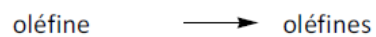
Exemples :



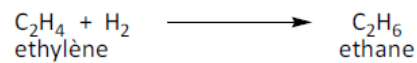
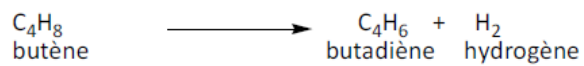
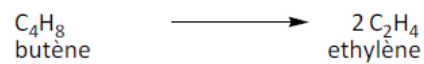
- Les naphènes : en craquant, ils commencent par se désalkyler. La chaîne droite obtenue peut craquer à son tour.



- les oléfines :

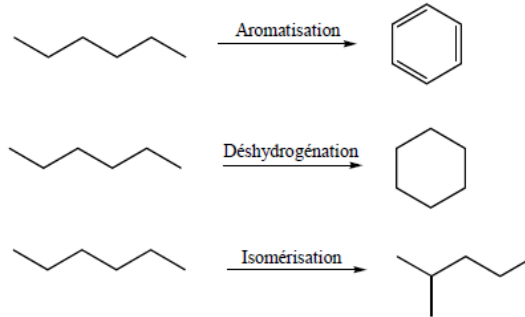


Exemple



7.1.2. Reformage

L'objectif est d'augmenter l'indice d'octane des essences. Le reformage accomplit principalement trois types de réactions :



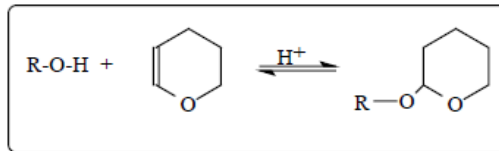
-Reformage thermique : $T=550^{\circ}\text{C}$, $P=40-50$ bars, il y a formation d'aromatiques, les hydrocarbures paraffiniques s'isomérisent.

- Reformage catalytique : une des réactions essentielles du reformage catalytique est la déshydrogénation des naphènes en aromatique, en utilisant le platine comme catalyseur.

PROTECTION DES FONCTIONS

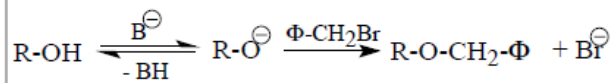
1. Fonction alcool :

- formation d'acétal avec le dihydropyrane (DHP).



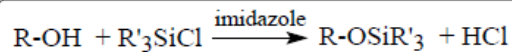
L'alcool est régénéré par hydrolyse acide.

- Formation d'éther benzylique :



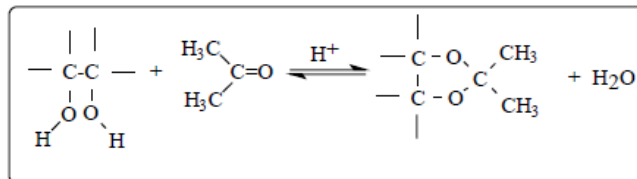
Régénération par action de H_2 sur Pd, $\text{C} \rightarrow \Phi\text{-CH}_3 + \text{R-OH}$

- Par silylation :



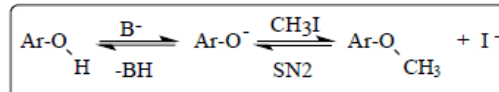
Déprotection par action de HF(aq) .

2. Fonction α -diol : formation d'acétal cyclique avec la propanone.



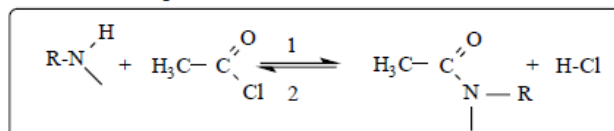
Le diol est régénéré par hydrolyse acide.

3. Fonction phénol : formation d'un éther méthylique avec CH_3I .



Le phénol est régénéré par action de l'acide iodhydrique HIcc et chaud.

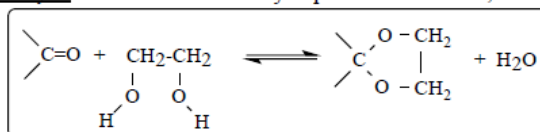
4. Fonction amine : formation d'amide par action d'un dérivé d'acide.



sens 1 : milieu pyridine

Régénération par hydrolyse basique (saponification) ou acide, à chaud.

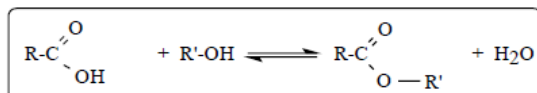
5. **Fonctions cétone et aldéhyde** : formation d'acétal cyclique avec l'éthane-1,2-diol.



La formation de l'acétal est favorisée avec élimination d'eau, par distillation d'un hétéroazéotrope avec le toluène.

Le carbonyle est régénéré par hydrolyse acide.

6. **Fonction acide** : formation d'ester.



Régénération de la fonction acide par saponification en milieu basique \rightarrow R-COO⁻ puis hydrolyse acide.

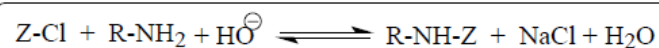
7. **Les acides α -aminés** :

- Protection fonction acide : estérification par Φ -CH₂OH, catalyse par APTS et emploi de Dean-Stark pour éliminer l'eau.

Déprotection par saponification

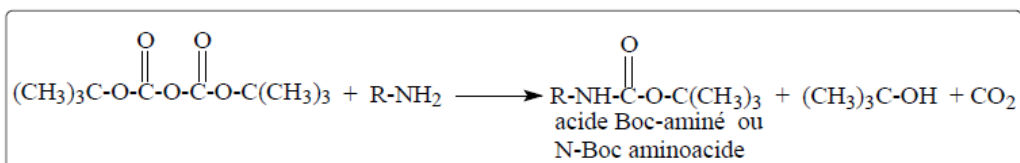
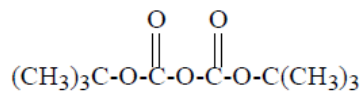
- Protection fonction amine :

Par le chlorométhanoate de méthylphényl (ou chloroformiate de benzyle) :
 Φ -CH₂-O-CO-Cl ou Z-Cl



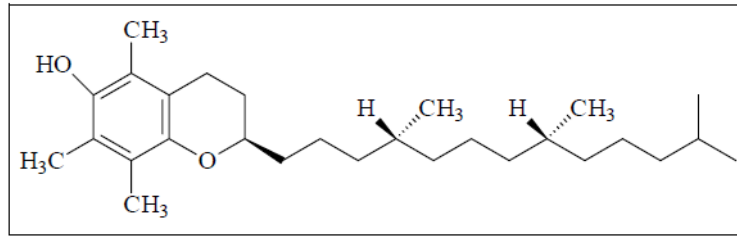
Déprotection par H₂ sur Pd,C \rightarrow Φ -CH₃ + CO₂ + R-NH₂

Par le dicarbonate de bis(1,1-diméthyléthyle) (ou tertibutoxycarbonyl ou dicarbonate de ditertiobutyle) ou Boc :



Déprotection par action de CF₃CO₂H à 25°C dans le dioxane ou CH₂Cl₂ ; formation de R-NH₂ + CO₂ + CH₂=C(CH₃)₂.

Synthèse de la vitamine E



On condense une partie aromatique **A** et la chaîne latérale **B**.

