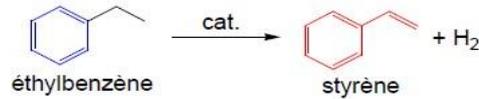


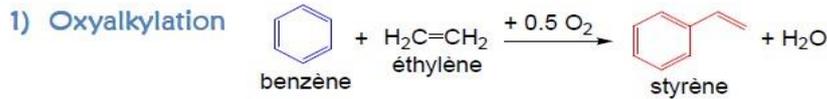
2.12. Composés aromatiques

❖ Styrène

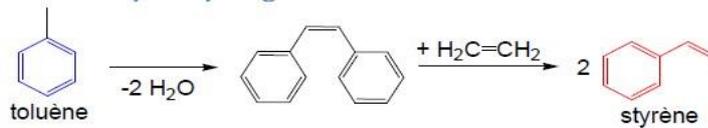
- Principale voie d'accès: **déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène**



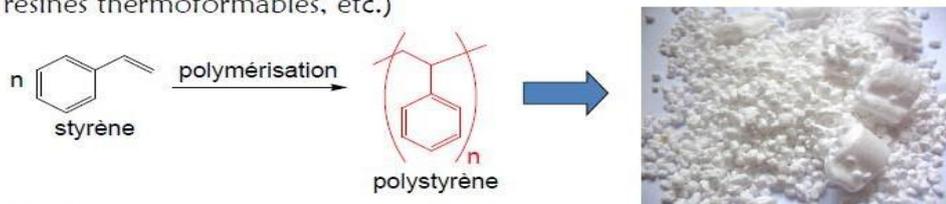
- Autres voies industrielles:



- 2) **Dimérisation oxydeshydrogénante du toluène suivie d'une métathèse**

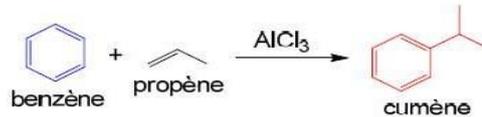


- Principale utilisation du styrène: **polystyrène** (thermoplastiques, élastomères, résines thermoformables, etc.)



❖ Cumène

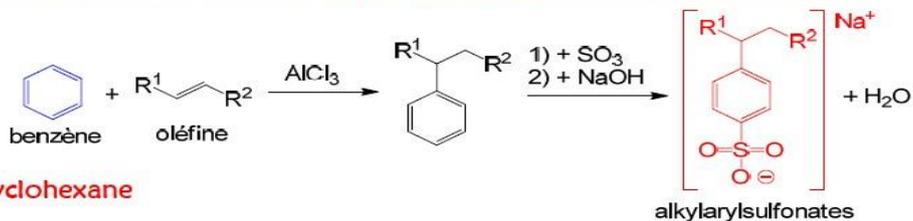
- Synthèse du cumène ou isopropylbenzène (IDEM à l'éthylbenzène):



- Utilisations du cumène: **synthèse du phénol** (procédé Hock), mélange avec l'essence pour **augmenter l'indice d'octane**

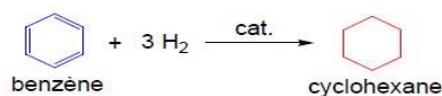
❖ Alkylbenzènes supérieurs

- Servent à la fabrication des **alkylarylsulfonates** (détergents anioniques)



❖ Cyclohexane

- Synthèse par hydrogénation du benzène

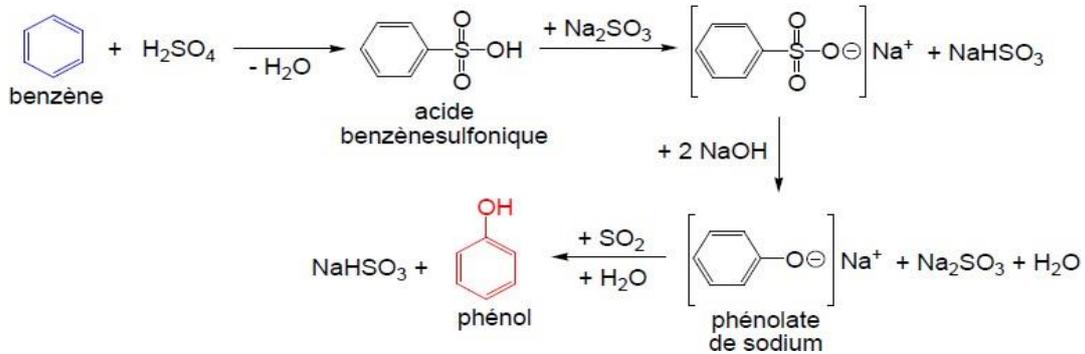


- Utilisations du cyclohexane: **précurseur du mélange one/ol**, HMDA et acide adipique

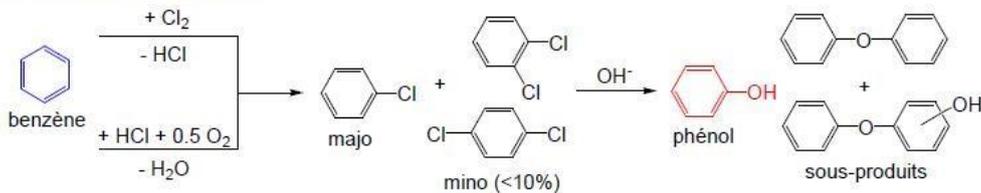
❖ Phénol

- Second produit issu du benzène (30% production)
- Synthèse industrielle à partir du benzène (2)

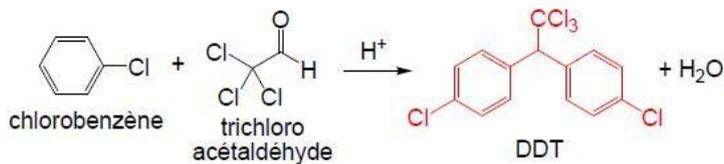
1) Voie acide benzènesulfonique (procédé classique)



2) Voie chlorobenzène

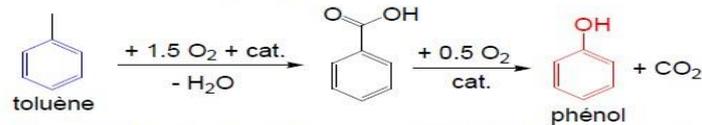


- Procédé Raschig-Hooker (HCl) avantage économique Dow et Bayer (Cl₂)
- Synthèse du DDT, *i.e.* 1,1-bis(4-chlorophényl)-2,2,2-trichloroéthane, par condensation du chlorobenzène avec le trichloroacétaldéhyde

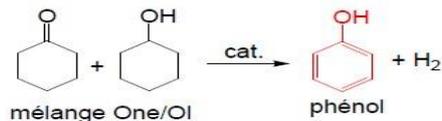


- Insecticide interdit dans de nombreux pays (mutagène...)

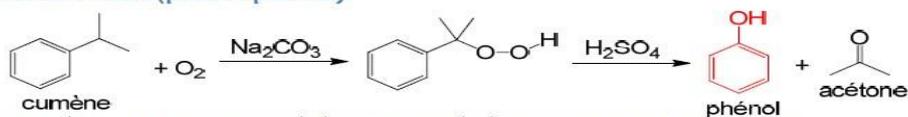
3) Voie toluène-acide benzoïque (procédé Dow et California Research)



4) Voie one/ol par déshydrogénation (procédé Scientific Design)

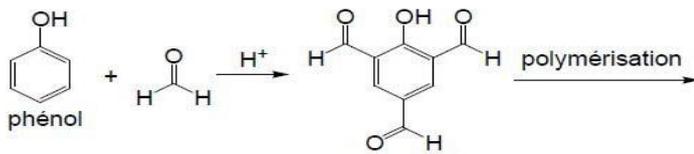


5) Procédé Hock (plus répandu)



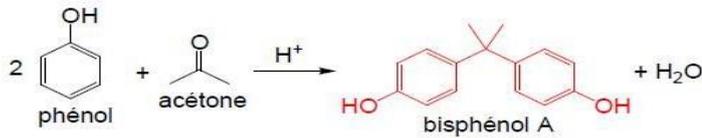
- Oxydation du cumène suivie d'une scission en phénol et acétone

- Utilisations du phénol: **résines phénoliques** (bakélite, novolacs)



Carrosserie en bakélite

- Fabrication du bisphénol A

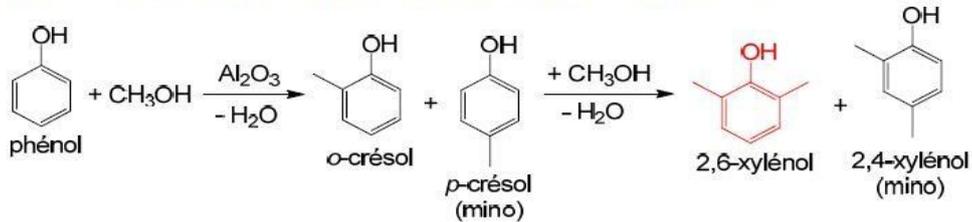


Plastiques alimentaires

- Largement utilisé dans résines et thermoplastiques

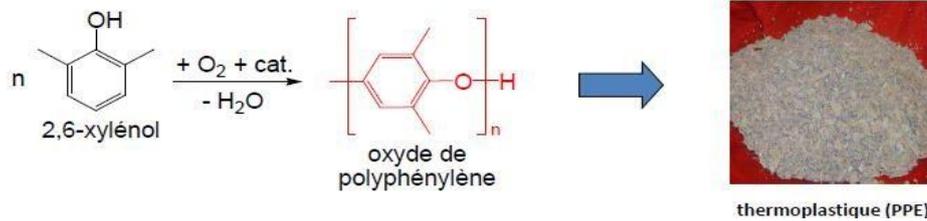
* **Effets toxiques potentiels** sur le cerveau et prostate des bébés et fœtus!

- Synthèse des crésols et xylénols par méthylation du phénol



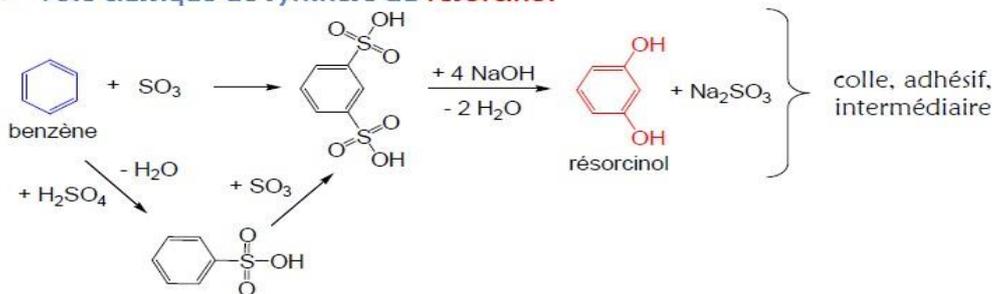
- O*-Crésol utilisé comme précurseur d'herbicides et d'insecticides

- Xylénol dans la fabrication de l'oxyde de polyphénylène (PPE)



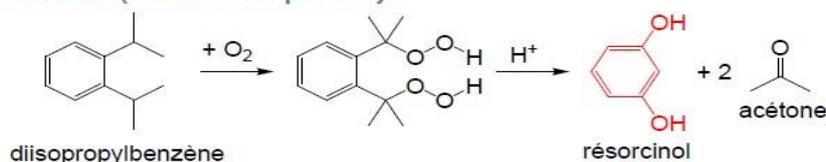
❖ Dihydroxybenzènes

- Voie classique de synthèse du **résorcinol**

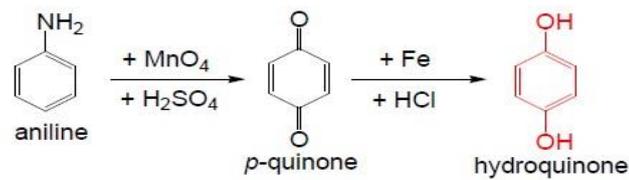


colle, adhésif, intermédiaire

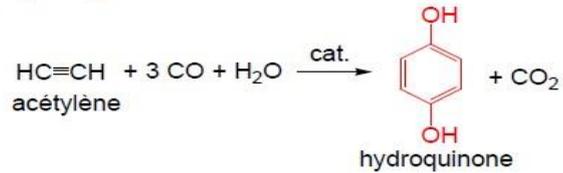
- Procédé Hock (similaire au phénol)



- Synthèse de l'hydroquinone par oxydation/réduction de l'aniline



- Procédé Reppe par cyclocarbonation de l'acétylène

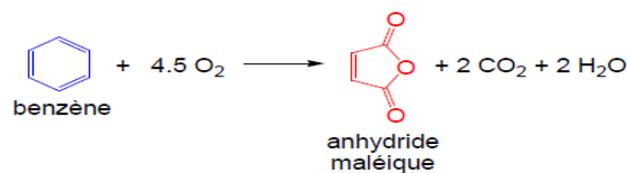


- Utilisations de l'hydroquinone: agent de blanchiment pour la peau, développement photographique

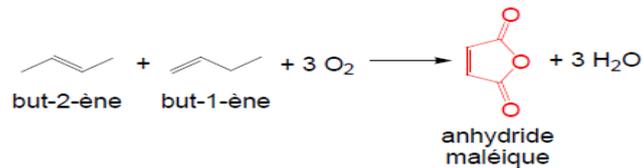
❖ Anhydride maléique

- Voie de synthèse industrielle de l'anhydride maléique (2):

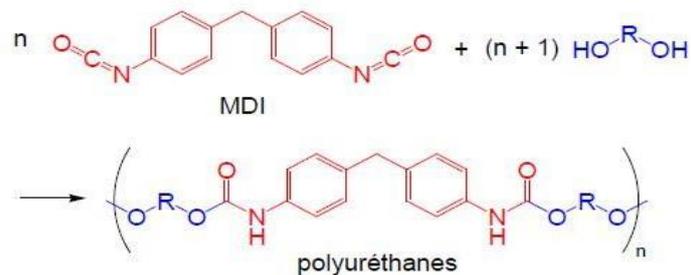
1) Oxydation du benzène (catalysée par V_2O_5)



2) Oxydation du butène (catalysée par V_2O_5)



❖ Diisocyanates

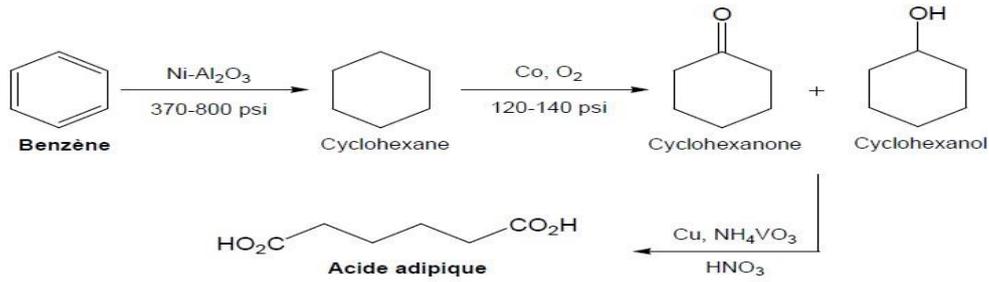


- Polyuréthanes: mousses souple et rigide, enduits, fibres Spandex®, cuir synthétique, caoutchouc synthétique, colorants, peintures, colles



- Synthèse industrielle de l'acide adipique -

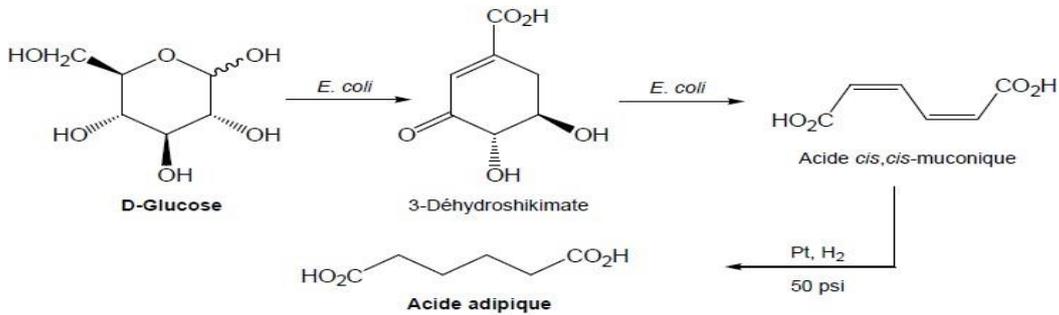
1) Procédé classique: matière première non-renouvelable (**benzène**)



- **Benzone**: solvant organique hautement toxique et cancérogène!

- Synthèse industrielle de l'acide adipique -

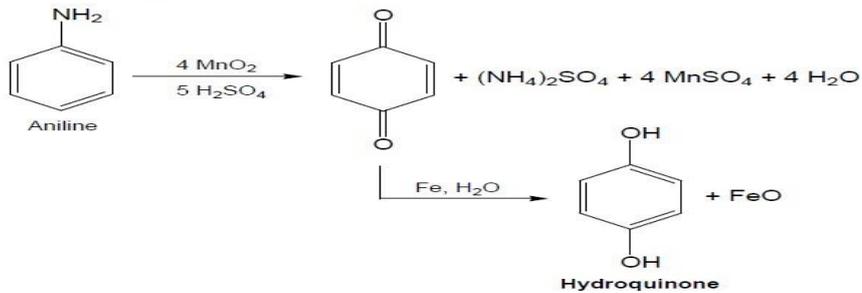
1) Procédé alternatif: matière première renouvelable (**glucose**)



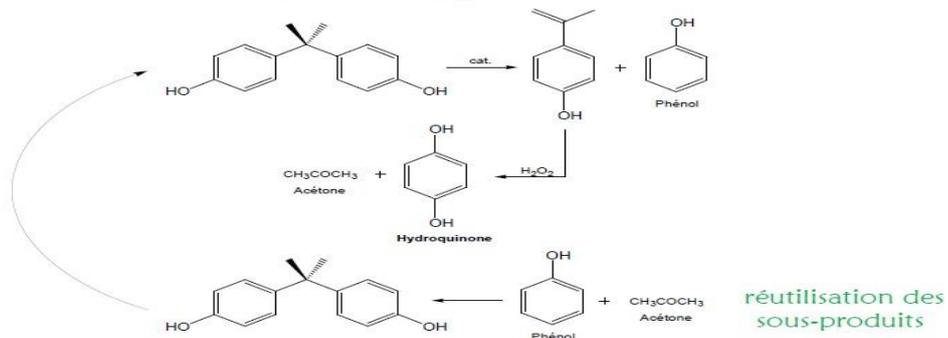
- **Glucose**: Substance naturelle non-toxique

- Synthèse industrielle de l'hydroquinone -

1) Procédé classique: **Facteur E élevé, faible économie d'atomes**



1) Procédé alternatif: **Facteur E faible, grande économie d'atomes**



✓ 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 (agrocaburant). 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 :

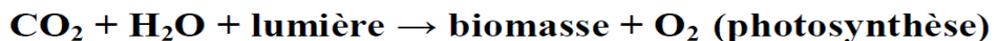
- les céréales,
- les betteraves sucrières,
- les cannes à sucre,

➤ La 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).

Biomasse



Composants organiques principaux

Cellulose et amidon $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)]_n$
Hémicellulose $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)]_n$

Lignine $[(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3)]_n$

Autres composés

Terpènes
Triglycérides

Nucléotides, phospholipides

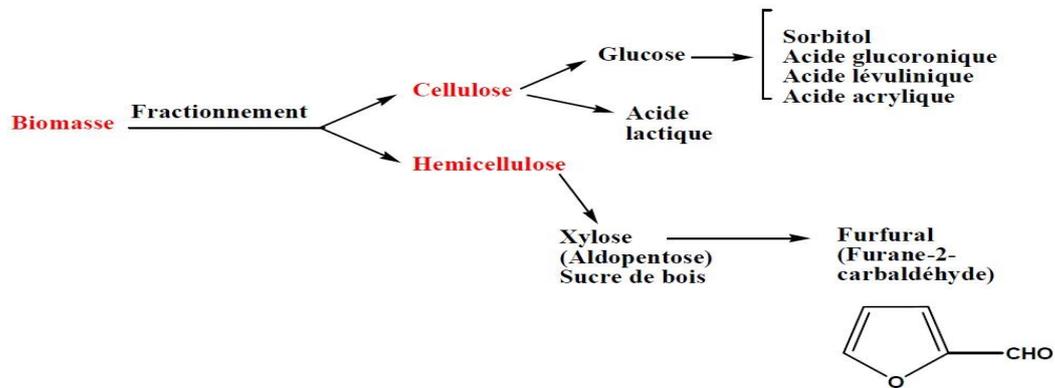
2 sources principales de biomasse :

- ✓ déchets organiques issus des ménages, de l'industrie ou de l'agriculture ;
- ✓ plantes agricoles ou forestières pour produire de l'énergie (chaleur, électricité, etc.)

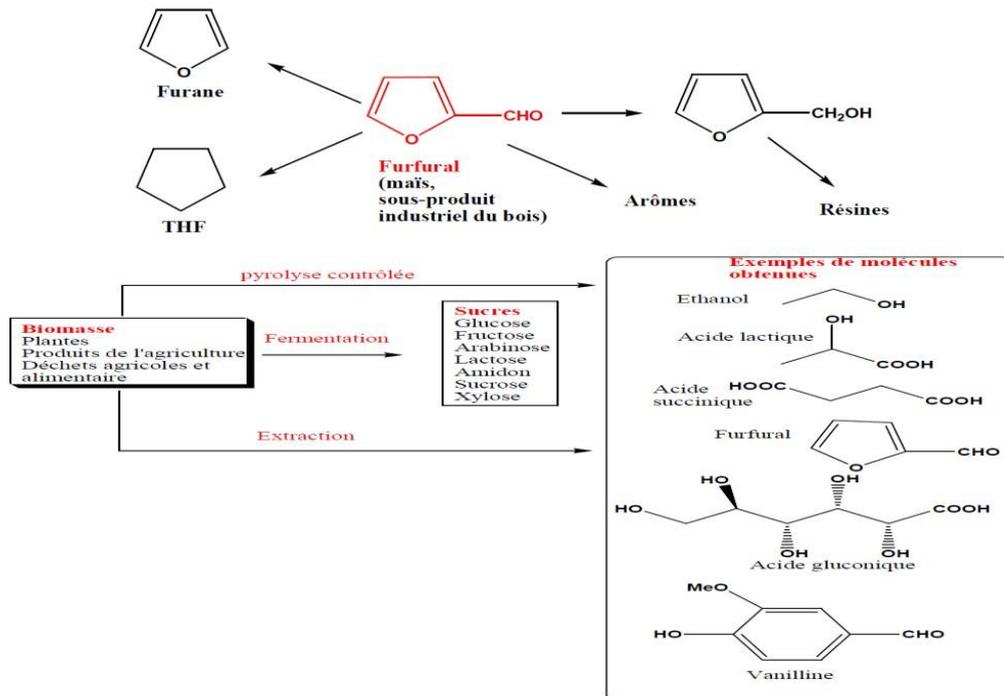
✚ Biomasse comme matière première de la chimie

Plantes		Produits	Applications
Colza, Tournesol, Graines		Huile Tourteau	Biodiésel, solvants, cosmétiques
Blé, maïs	Graines	Amidon	Bioéthanol, bioplastiques, colles
Blé	Pailles	Celluloses	Bioéthanol(2è génération)
Betteraves	Racines	Saccharose	Bioéthanol
Bois		Gluten	Résines
Hévéa	Latex	Caoutchouc	Pneumatiques, habillement,

Quelques transformations



✚ De la biomasse aux molécules



Exemple de matières organiques issues de la biomasse (coquille d'amande)

Table 3. Compound shell containing extracts of almond shells.

Chemical Compound	Molecular Formula	Structural Formula	Chemical Compound	Molecular Formula	Structural Formula
Cyclopentane, ethyl-	C ₇ H ₁₄		Cyclohexane, 1, 2-dimethyl-, <i>cis</i> -	C ₈ H ₁₆	
Toluene	C ₇ H ₈		Cyclohexane, ethyl-	C ₈ H ₁₆	
Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, <i>cis</i> -	C ₈ H ₁₆		Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl	C ₉ H ₁₈	
Cyclohexane, 1,1-dimethyl-	C ₈ H ₁₆		Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	
Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	C ₈ H ₁₆		<i>Cis</i> -bicyclo[4.2.0]octane	C ₈ H ₁₄	
(<i>Z</i>)-Hex-3-enyl(<i>E</i>)-2-methylbut-2-enoate	C ₁₁ H ₁₈ O ₂		Hexane, 3-methyl-4-methylene-	C ₈ H ₁₆	
Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, <i>cis</i> -	C ₈ H ₁₆		Cyclohexane, ethenyl-	C ₈ H ₁₄	
Butanoic acid, 2-methyl-, 1,2-dimethylpropyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂		Cyclopentane, (1-methylethyl)-	C ₈ H ₁₆	
Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₆				

27.3.1 Éthylène et autres alcènes

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

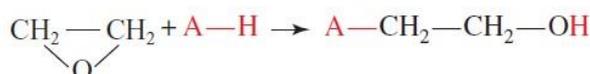
a) Hydratation en alcool

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, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, qui est un intermédiaire de nombreuses synthèses. Il réagit en

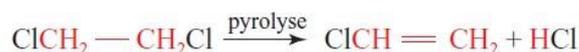
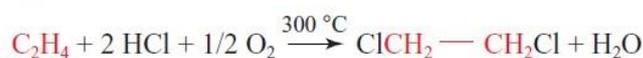
effet facilement [p. 372] avec les composés à hydrogène labile :



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.

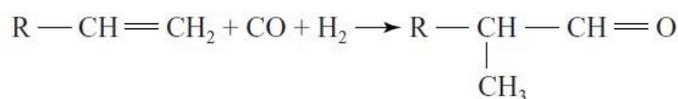
c) Chloration

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* :

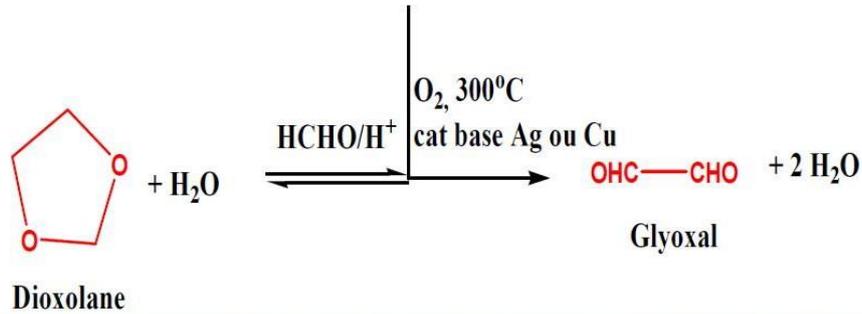
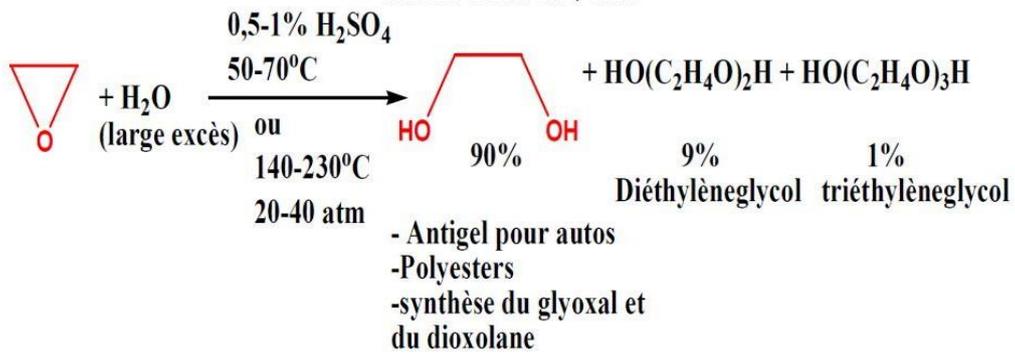


permettant d'obtenir des aldéhydes et, par hydrogénation ultérieure, des alcools primaires.

Tableau 27.3

Principaux dérivés de l'éthylène et du propène

Matière de base	Intermédiaires	Produits finis. Utilisations	
<p>ÉTHYLÈNE 3 400 000 t/an(*)</p>	<ul style="list-style-type: none"> → Oxyde d'éthylène <ul style="list-style-type: none"> → Glycol (Ethane-1,2-diol) → Ethers de glycol → Ethanolamines → Polyéthers → Éthanol → Éthanal <ul style="list-style-type: none"> → Chloral → Acide acétique → Aldol, butadiène → Dérivés chlorés → Chlorure de vinyle → Acétate de vinyle → (Polymérisation) → Éthylbenzène → Styène 	<p><i>Textiles polyesters, antigels, explosifs.</i></p> <p><i>Solvants, peintures, vernis, liquides hydrauliques.</i></p> <p><i>Agents tensioactifs, cosmétiques.</i></p> <p><i>Pharmacie, cosmétiques, détergents.</i></p> <p><i>Solvants, synthèse.</i></p> <p><i>Colorants, insecticides, (DDT).</i></p> <p><i>Rayonne, insecticides, rhodoid.</i></p> <p><i>Élastomères.</i></p> <p><i>Solvants dégraissants.</i></p> <p><i>Chlorure de polyvinyle, objets moulés, feuilles.</i></p> <p><i>Acétate de polyvinyle, peinture, adhésifs.</i></p> <p><i>Polyéthylènes, objets moulés, feuilles, films.</i></p> <p><i>(voir dérivés du benzène).</i></p>	
	<p>PROPYLÈNE ou PROPÈNE 2 400 000 t/an(*)</p>	<ul style="list-style-type: none"> → Oxyde de propylène → Propylèneglycol (Propane-1,2-diol) → Alcools « Oxo » → Propan-2-ol → Acrylonitrile → Tétrachlorométhane → Chlorure d'allyle → Glycérol → (Polymérisation) → Cumène → Phénol + Acétone 	<p><i>Solvants, antigels, fluides hydrauliques, parfumerie, détergents, polyuréthanes.</i></p> <p><i>Solvants synthèse.</i></p> <p><i>Synthèse, acétone, solvant.</i></p> <p><i>Fibres textiles, résines élastomères, peintures.</i></p> <p><i>Dérivés fluorés et chlorofluorés, solvant.</i></p> <p><i>Résines glycérophthaliques, peintures, explosifs, pharmacie.</i></p> <p><i>Polypropylène, résines thermoplastiques, plastifiants, détergents.</i></p> <p><i>(voir dérivés du benzène).</i></p>

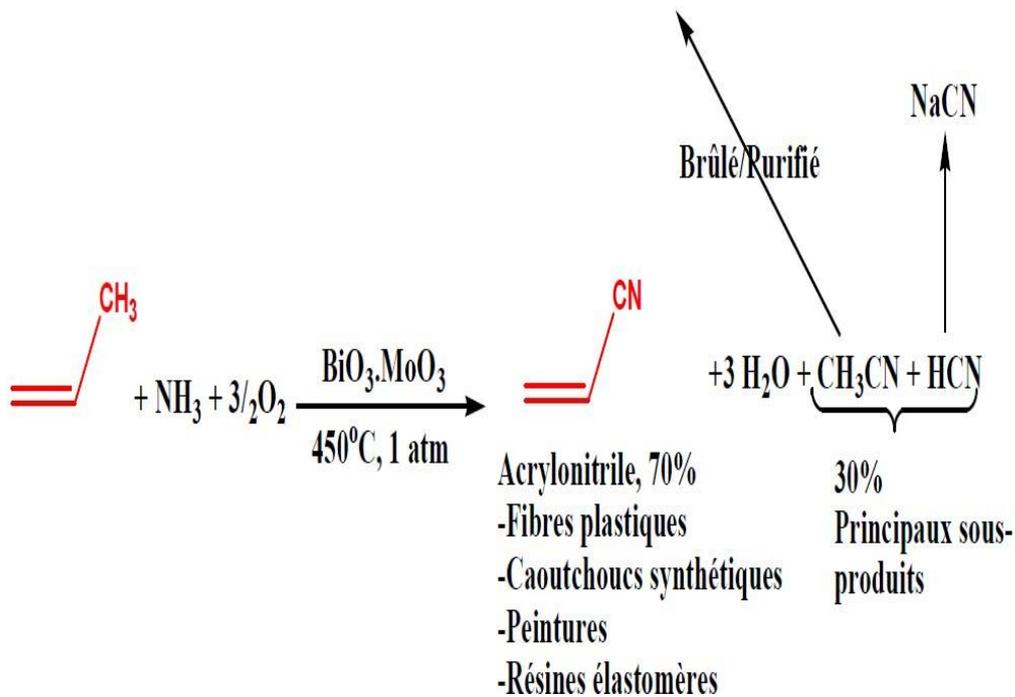


NB : Dioxolane et le glyoxal sont utilisés en chimie des polymères.

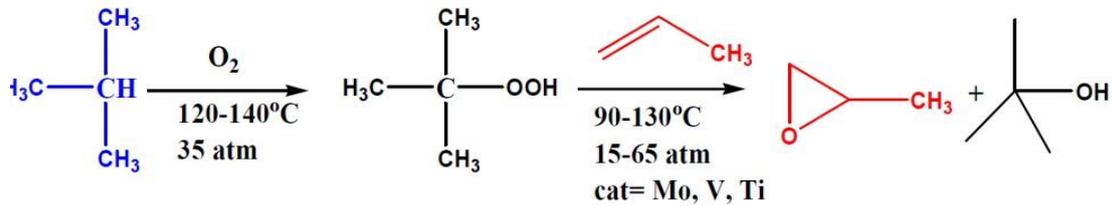
Préparation des polyéthoxylats ce sont des multiéthoxylés R(OCH₂CH₂)_nOH (tensioactifs non-ioniques, détergents spéciaux, agents mouillants et émulsifiants.)

Principale filière de transformations

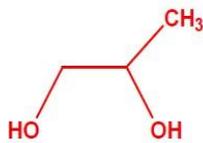
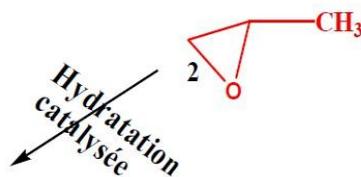
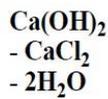
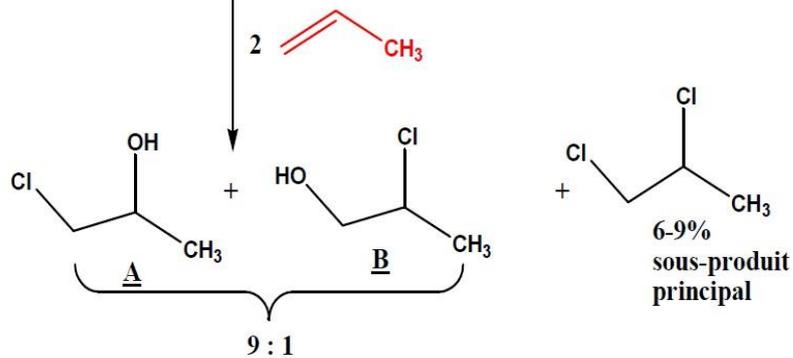
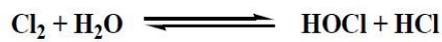
Amooxydation : acrylonitrile



✚ L'autre grande voie de synthèse de l'oxyde de propylène passe par la co-oxydation de l'éthylbenzène et de l'isobutane $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$. En présence de catalyseurs, l'oxydation par l'air se déroule comme suit :

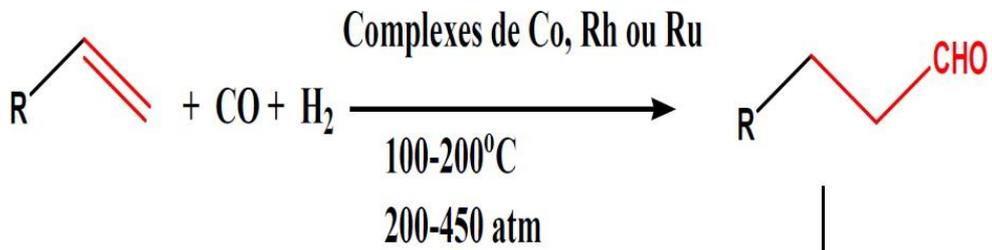
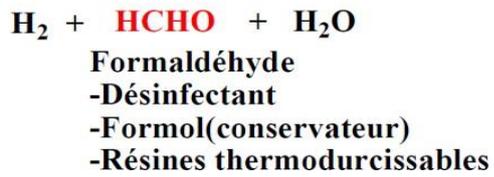
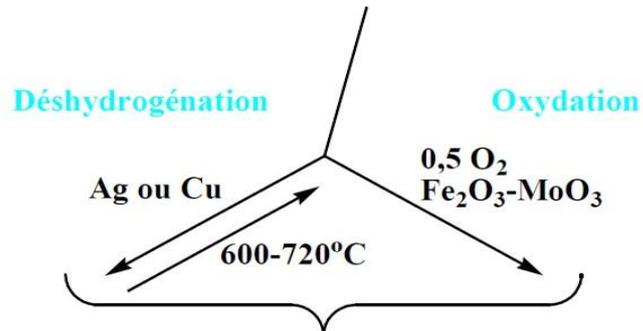
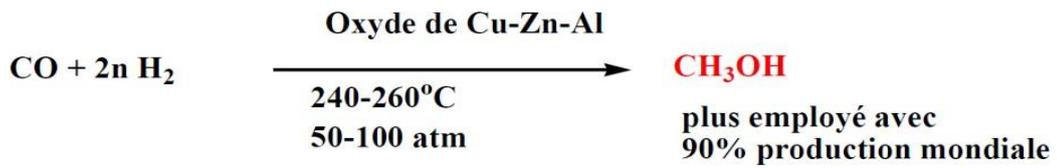


Autre voie : préparation via une chlorydrie



Propane-1,2-diol
(Propylèneglycol)

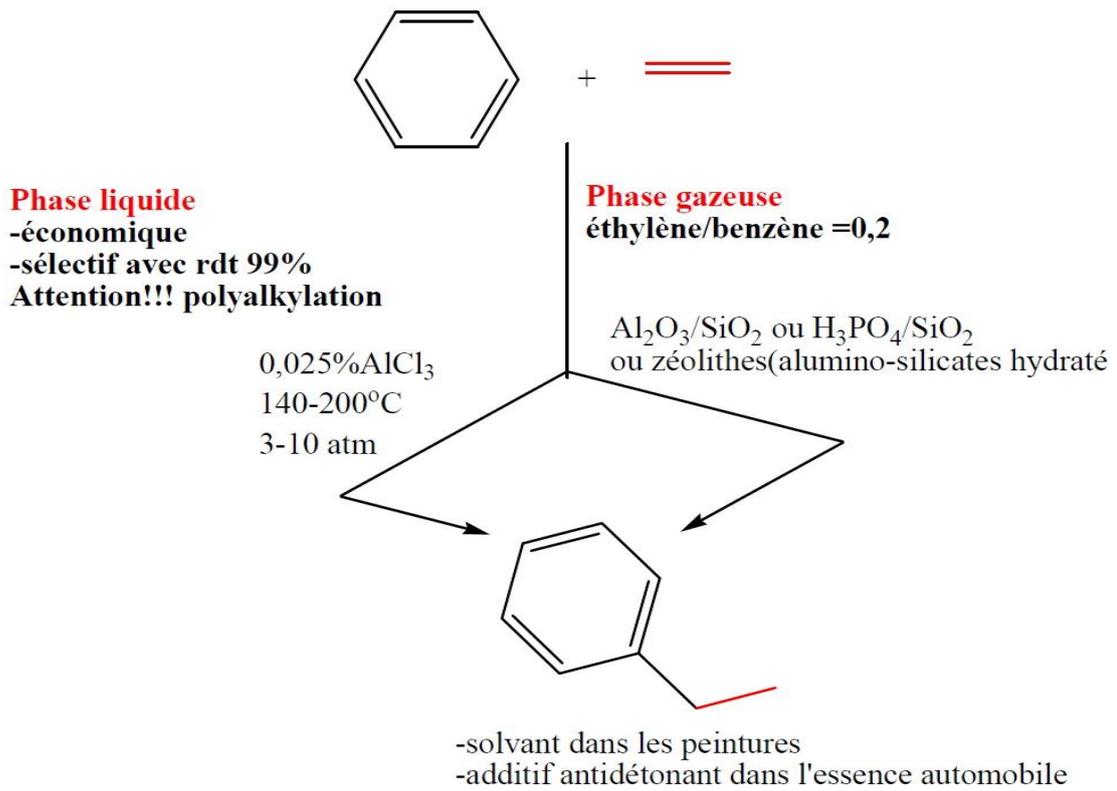
- Antigel
- Liquide de frien
- Produits cosmétiques et pharmaceutiques



Transformations

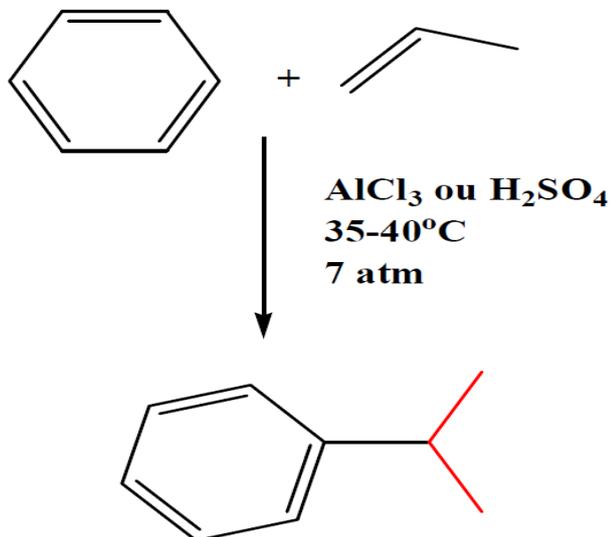
- Alcools
- Amides
- Acides carboxyliques
- Produits d'aldolisation

Préparation de l'éthylbenzène



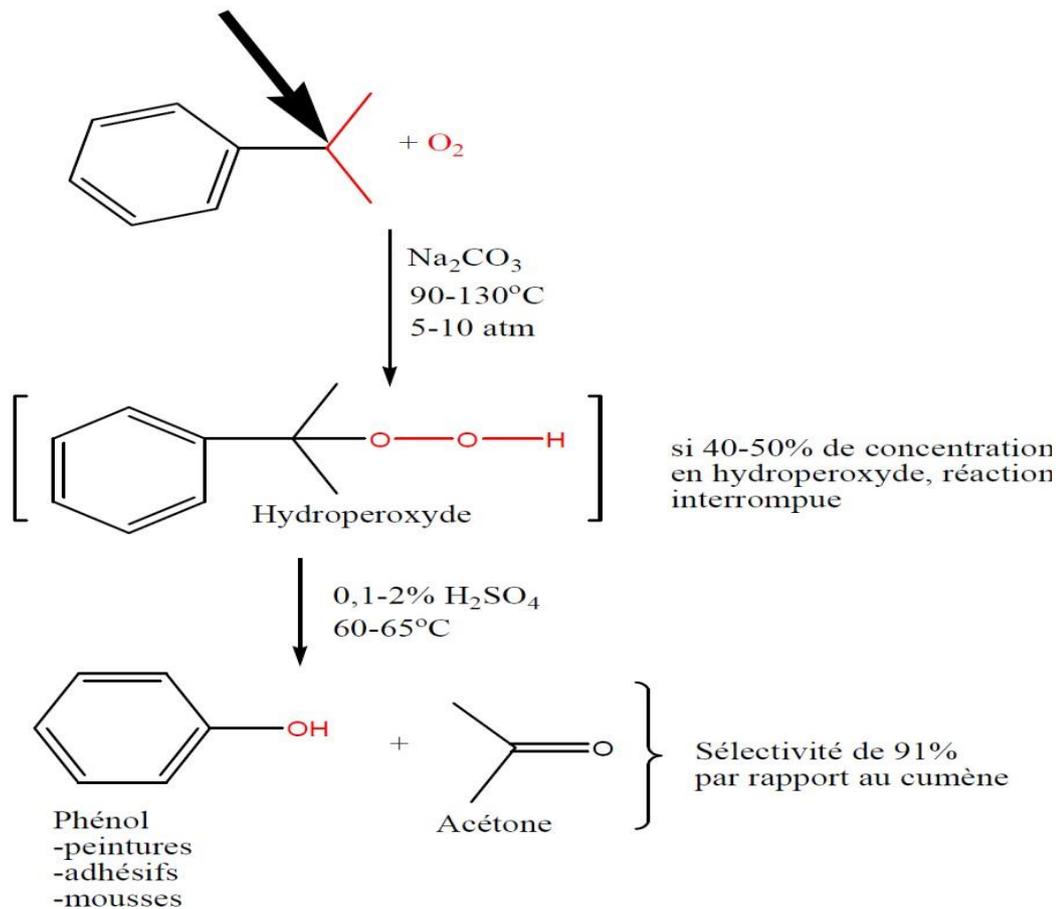
Préparation du cumène

- Phase liquide

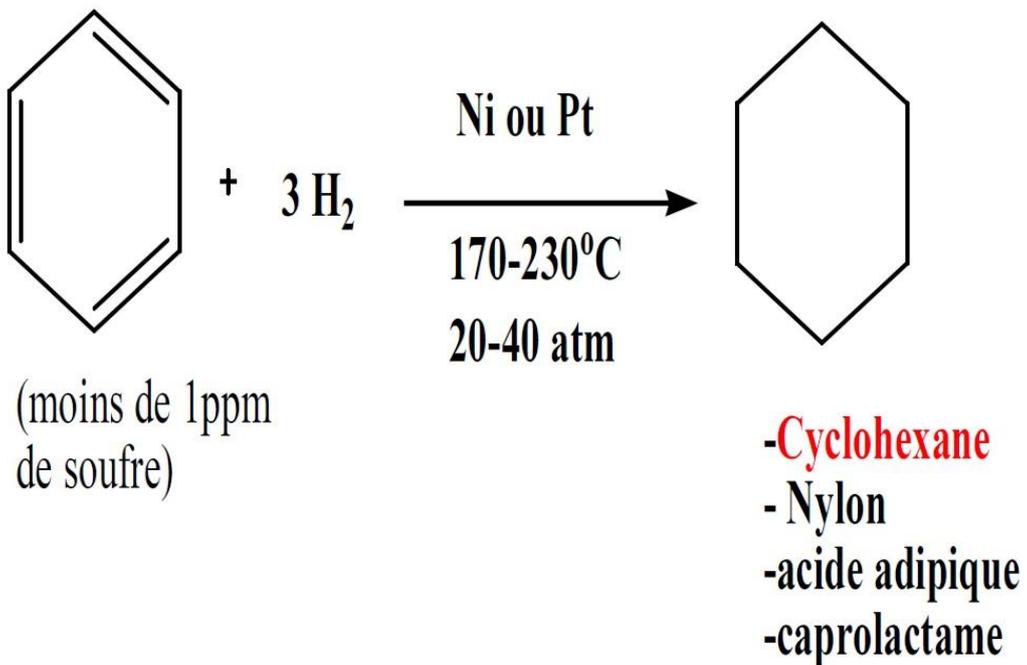


- synthèse du phénol et acétone
- solvant
- additif dans les carburants du transport aérien

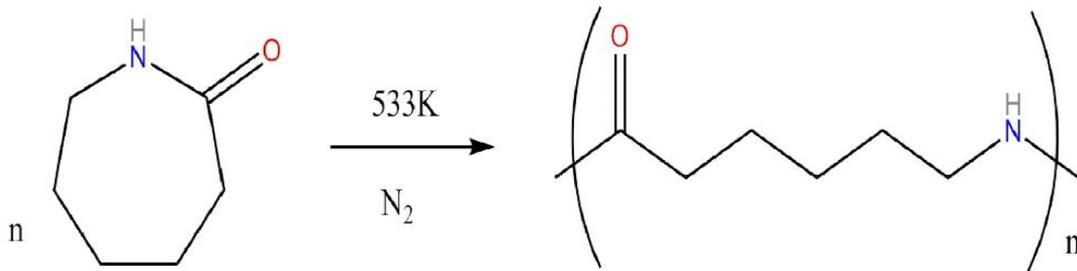
Préparation du phénol : procédé de HOCK (plus répandu)



Préparation du cyclohexane



Processus industriel 2

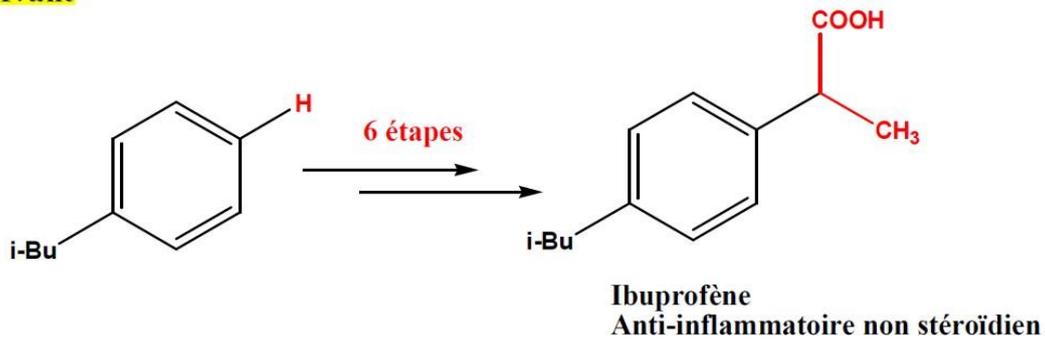


ε-caprolactame

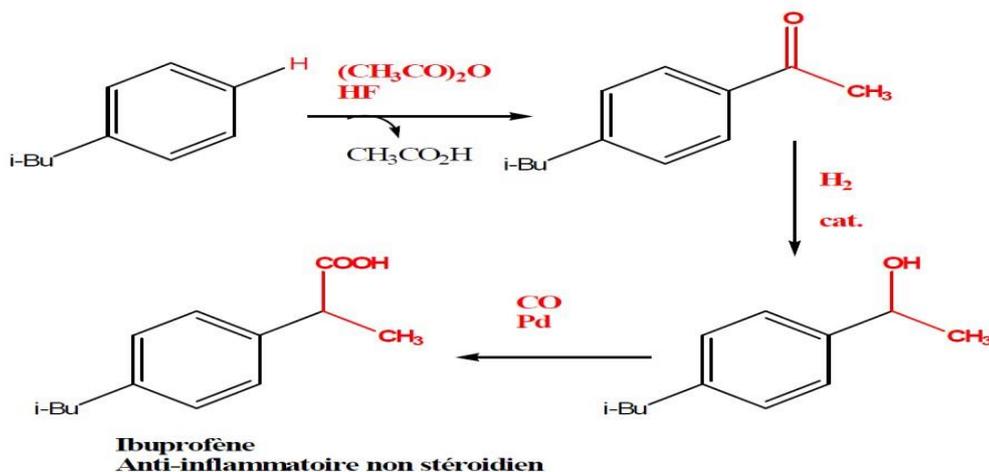
Nylon 6 trouve son application dans une large gamme de produits nécessitant des matériaux de haute résistance. Il est largement utilisé pour les engrenages, les raccords et les roulements, dans l'industrie automobile pour les sous-le-capot pièces, et comme matériau pour outils électriques boîtiers. Nylon 6 est utilisé comme fil dans soies pour brosses à dents, des sutures chirurgicales, et cordes pour instruments de musique acoustiques et classiques, y compris les guitares, sitar, violons, altos, violoncelles. Il est également utilisé dans la fabrication d'une grande variété de fils, filaments, cordes, filets, et des cordes de pneumatiques, ainsi que des articles de bonneterie, des tricots. Il peut également être utilisé dans des cadres d'armes à feu.

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

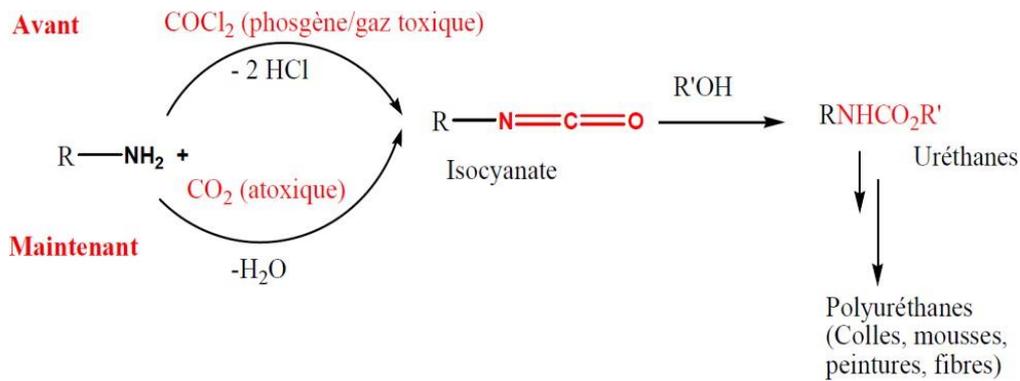
Avant



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



NB HF est à la fois le solvant et le catalyseur. CH_3COOH libéré est récupéré et réutilisé.



27.4 LES HAUTS POLYMÈRES

Les « hauts polymères » sont des *macromolécules*, c'est-à-dire des molécules de très grande masse moléculaire (pouvant atteindre un million), et comportant donc un très grand nombre d'atomes.

Il existe dans la nature des macromolécules, comme la cellulose qui est un constituant des végétaux et du bois, les protéines (par exemple, la kératine qui constitue les cheveux ou la laine), ou encore le latex qui se forme par coagulation de la sève d'hévéa. Les hommes ont d'abord cherché à modifier chimiquement ces matières naturelles, pour les adapter à des usages particuliers : la vulcanisation du caoutchouc naturel (découverte par Goodyear en 1839), la transformation de la cellulose en celluloïd (1870) ou en fibres de « soie artificielle » ou « rayonne » (1889) relèvent de cette démarche. Puis on a réalisé la synthèse de matériaux macromoléculaires nouveaux, qui sont les « hauts polymères » : bakélite (1909), caoutchouc de polychloroprène (1931), fibres de polyamide (nylon, 1935).

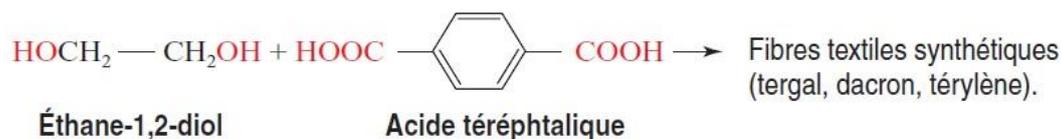
De nos jours, ces hauts polymères se sont énormément diversifiés et ils trouvent (sous le nom de « matières plastiques ») d'innombrables applications. Leur intérêt provient de la diversité de leurs propriétés et de la possibilité de préparer des matériaux adaptés à chaque usage particulier envisagé. Ils peuvent être souples ou rigides, transparents ou opaques ; ils permettent de fabriquer directement et économiquement par moulage des pièces compliquées et de grande dimension ; ils sont habituellement isolants, mais on sait préparer des polymères conducteurs ; leur résistance mécanique peut être améliorée en les associant avec des fibres (de verre, de carbone, ...) dans des matériaux composites.

Certains des produits obtenus sont liquides, mais la plupart sont solides. Ils sont « *thermoplastiques* » s'ils peuvent être ramollis par la chaleur et reprendre leur dureté normale au refroidissement (possibilité de fabriquer des objets par moulage, après l'élaboration chimique du polymère) ; ils sont « *thermodurcissables* » si la réaction qui les produit conduit à une masse solide qui ne peut plus être ramollie par la chaleur (nécessité de faire la réaction dans le moule). Enfin, certains polymères ont les propriétés élastiques du caoutchouc ; ce sont des « *élastomères* ».

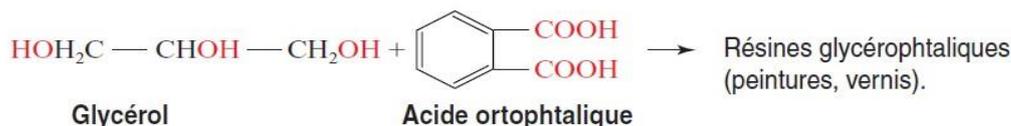
Ces molécules peuvent s'obtenir par « polymérisation » ou par « polycondensation ».

Exemples

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



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



Les matières utilisées dans ces deux exemples sont obtenues à partir de l'éthylène, du propène, de l'*ortho*- et du *para*-xylène.

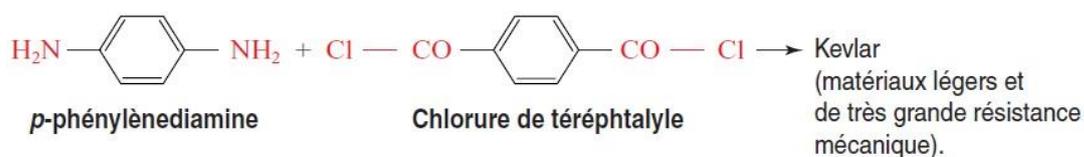
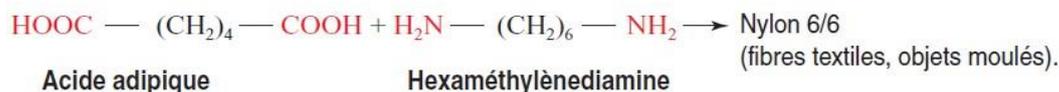
b) Polyamides

La réaction de base s'effectue entre fonctions acide et fonctions amine, et conduit à des fonctions amide :



Exemples

- Condensation d'un diacide sur une diamine :



- Condensation d'un acide aminé sur lui-même :



Remarque

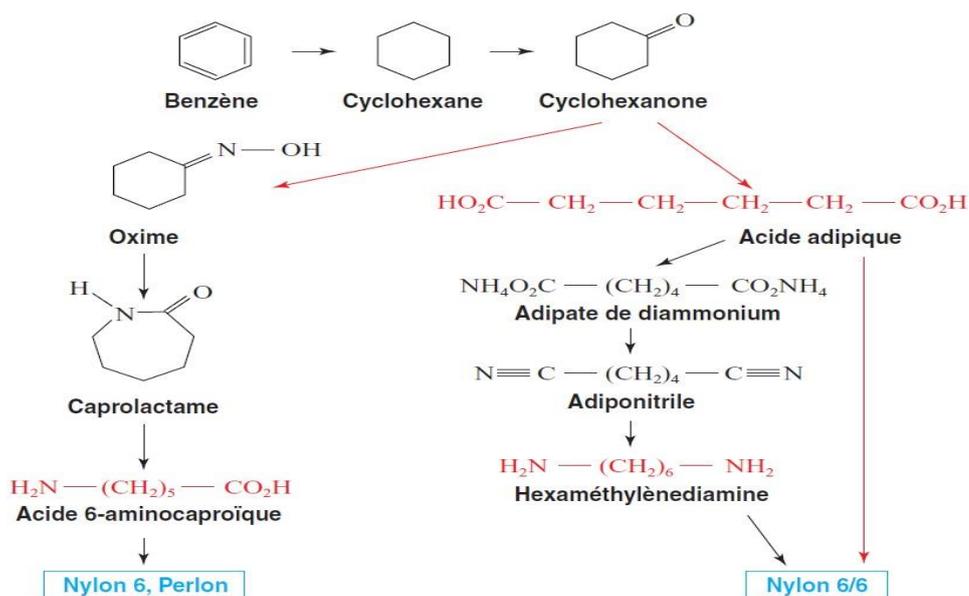
6/6 signifie « formé à partir de deux réactifs comportant chacun six carbones ». 6 signifie « formé à partir d'un seul réactif comportant six carbones ».

Tableau 27.4

Principaux dérivés du benzène

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

Parmi les assez nombreuses méthodes industrielles permettant d'obtenir les molécules nécessaires à ces condensations, seule sera mentionnée ici la « filière » qui utilise le benzène comme matière de base.



L'acide 11-aminoundécanoïque s'obtient à partir de l'acide éthylénique H₂C=CH-(CH₂)₈-COOH, qui résulte lui-même du craquage par la chaleur de l'huile de ricin.

c) Phénoplastes et aminoplastes

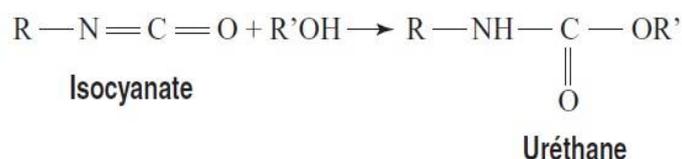
La formation de ces produits thermodurcissables met en jeu une réaction entre le formaldéhyde H₂C=O et un composé à hydrogène labile, se schématisant ainsi :



Les résines phénoplastes résultent d'une réaction de ce type réalisée avec le phénol, qui présente alors trois sites réactifs : les deux positions ortho et la position para. La production de ces résines a été d'environ 75 000 tonnes en 2003.

d) Polyuréthanes

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

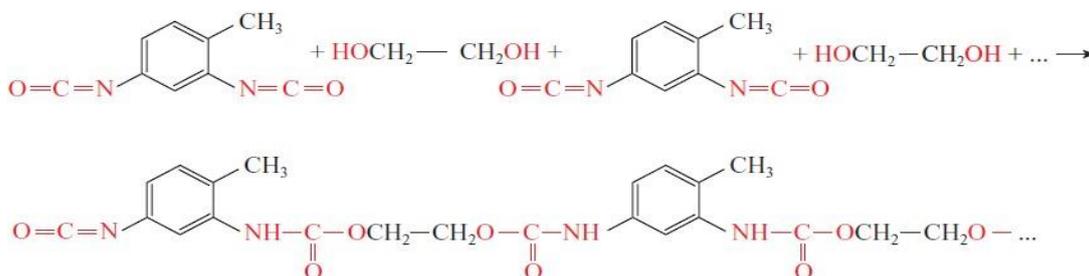


Avec un *dialcool* et un *diisocyanate*, une polycondensation est possible.

Les polyuréthanes sont des solides thermoplastiques permettant la fabrication d'objets moulés (par exemple, des chaussures de ski). Mais si l'on effectue la polycondensation en présence d'eau, qui réagit sur les isocyanates avec dégagement gazeux de dioxyde de carbone, on obtient un matériau cellulaire, soit dur, soit mou et élastique. Dans ce dernier cas, il s'agit de la « mousse plastique », largement utilisée comme isolant, ainsi que dans les sièges, matelas, etc.

Exemple

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



La synthèse des agents tensioactifs a toujours pour base des matières premières d'origine pétrochimiques (alcène, benzène, ...). On les classe en trois catégories :

a) Agents anioniques (ou « à anion actif »)

Ce sont les plus courants (74 % de la consommation) ; les savons RCOO^-Na^+ entrent dans cette catégorie et, pour les produits synthétiques, il peut s'agir de :

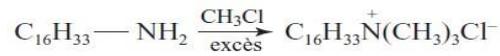
- *Sulfates d'alkyle* $\text{R}-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$, obtenus par action de l'acide sulfurique sur un alcool (estérification) ou sur un alcène (addition), puis neutralisation par la soude de la seconde fonction acide. Les alcools proviennent de la réduction d'acides gras, et les alcènes ont une origine pétrochimique.
- *Alcanesulfonates* $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, préparés à partir d'alcanes (pétrochimie) selon le schéma :



- *Alkyarènesulfonates*, comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$, obtenus par sulfonation d'un hydrocarbure benzénique comportant une longue chaîne latérale.

b) Agents cationiques (ou « à cation actifs »)

Ce sont essentiellement des chlorures d'ammonium quaternaires « grasses » ($R-NH_3^+Cl^-$) et des sels d'ammonium quaternaires obtenus en « quaternisant » une amine grasse à longue chaîne par un halogénure d'alkyle léger :

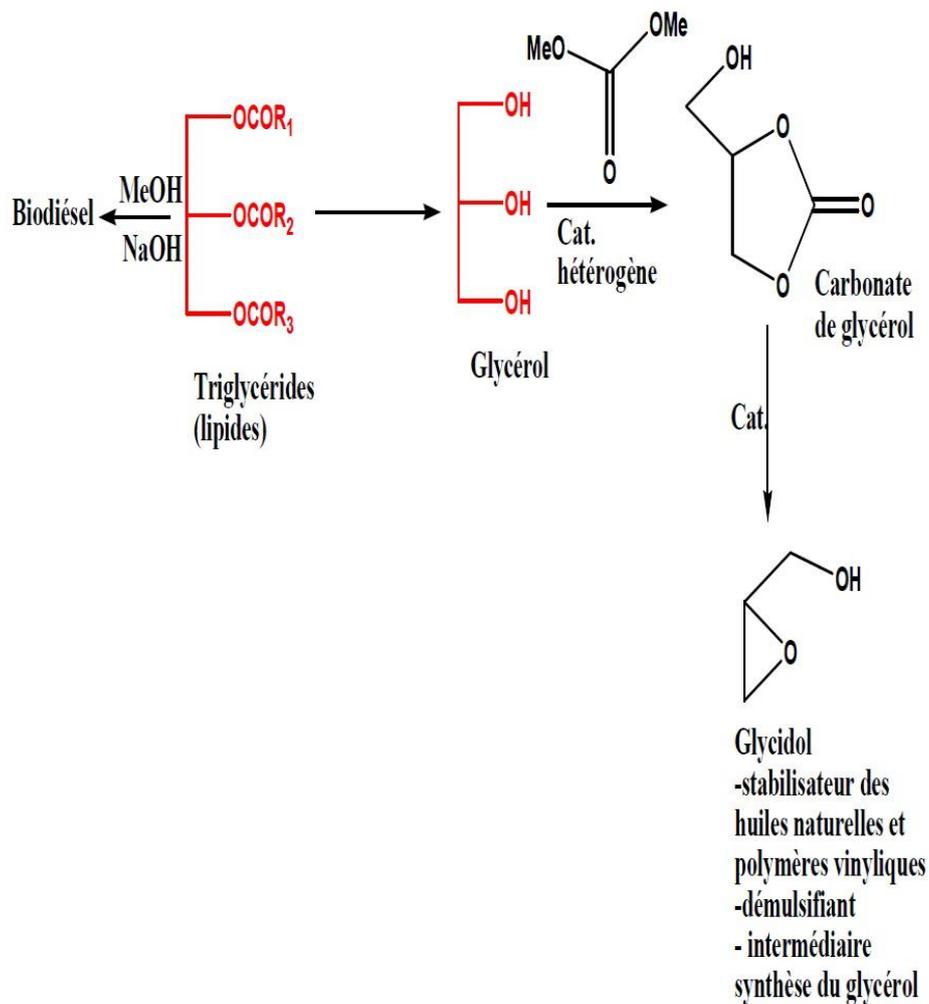


Ils sont en outre bactéricides.

c) Agents non-ioniques

Ils résultent de la condensation (polyaddition) de l'oxyde d'éthylène et d'un alcool, d'un phénol ou d'une autre molécule à hydrogène labile ; les « éthers de polyéthylène-glycols » $R(OCH_2CH_2)_nOH$ en sont l'exemple le plus courant.

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.



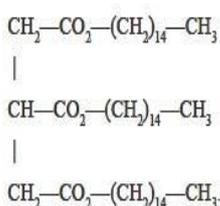
► Exercice n°1

- 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, $\rho_{\text{alcool}} = 0,800 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

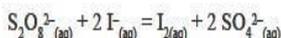
► Exercice n°2

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



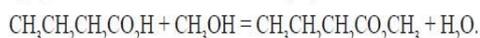
Cette transformation est lente et peut être catalysée par les ions fer (II).
C'est une réaction d'oxydoréduction.

- 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.

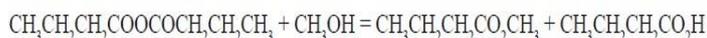
Solution des exercices sur la saponification

► Exercice n°1

1) Synthèse avec un acide carboxylique :



Synthèse avec un anhydride d'acide :



2) La première est une réaction lente et non totale et la deuxième est rapide et totale.

3) Pour déterminer la quantité maximale que l'on peut obtenir, il faut connaître le réactif limitant.

$$n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} \text{ et } m_{\text{alcool}} = \rho_{\text{alcool}} \cdot V_{\text{alcool}} \text{ donc } n_{\text{alcool}} = \frac{\rho_{\text{alcool}} \cdot V_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} \cdot n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}}$$

$$\text{A.N. : } n_{\text{alcool}} = \frac{20,0 \times 0,800}{1 \times 12,0 + 4 \times 1,0 + 1 \times 16,0} = 333 \text{ mmol et } n_{\text{acide}} = \frac{30,0}{4 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 2 \times 16,0} = 341 \text{ mmol}$$

Le réactif limitant est le méthanol ; donc avec un rendement de 100 %, on doit obtenir 333 mmol d'ester.

$$\text{En réalité, on obtient } n_{\text{ester}} = \frac{20,4}{5 \times 12,0 + 10 \times 1,0 + 2 \times 16,0} = 200 \text{ mmol}$$

$$R = \frac{200}{333} = 0,601$$

4) On veut que $n_{\text{anhydride}} = n_{\text{acide}}$ soit $\frac{m_{\text{anhydride}}}{M_{\text{anhydride}}} = n_{\text{acide}}$

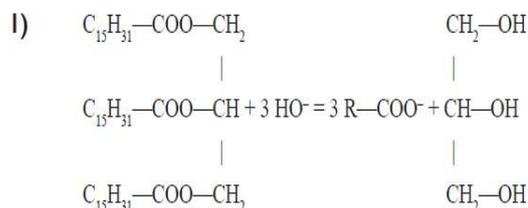
$$\text{d'où } m_{\text{anhydride}} = n_{\text{acide}} \cdot M_{\text{anhydride}}$$

$$\text{A.N. : } m_{\text{anhydride}} = 0,341 \times (8 \times 12,0 + 14 \times 1,0 + 3 \times 16,0) = 53,9 \text{ g}$$

$$5) n_{\text{ester}} = \frac{33}{5 \times 12,0 + 10 \times 1,0 + 2 \times 16,0} = 324 \text{ mmol donc } R = \frac{324}{333} = 0,973$$

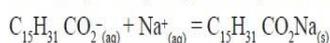
On vérifie que le rendement est bien celui d'une transformation totale.

► Exercice n°2



Cette réaction est rapide et totale.

2) Pour obtenir le savon solide, on procède au relargage en versant le milieu réactionnel dans une solution saturée en chlorure de sodium après l'hydrolyse basique de la palmitine.



$$3) R = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}} \text{ et } n_{\text{max}} = \frac{m_{\text{palmitine}}}{M_{\text{palmitine}}} \text{ et } n_{\text{obtenu}} = \frac{m_{\text{savon}}}{M_{\text{savon}}} ; M_{\text{palmitine}} = 269 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } M_{\text{savon}} = 278 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; R = \frac{69,5 \times 269}{278 \times 80,6} = 83,4 \% .$$

La réaction étant totale, ce qui baisse le rendement c'est la méthode d'extraction et de purification pour enlever toutes les traces d'hydroxyde de sodium.

► Exercice n°3

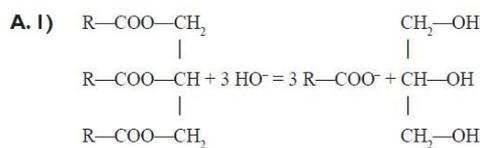
1) C'est une catalyse homogène puisque tout est en solution.

2) Les réactifs sont tous les deux chargés négativement ; or les charges négatives se repoussent, donc les réactifs ont tendance à éviter les collisions, ce qui réduit la vitesse de la réaction. L'ion fer (II) est quant à lui chargé positivement, il intervient ainsi :
 $S_2O_8^{2-} + 2 Fe^{2+} = 2 SO_4^{2-} + 2 Fe^{3+}$ puis $2 Fe^{3+} + 2 I^- = 2 Fe^{2+} + I_2$

3) En inversant l'ordre des deux réactions, on voit immédiatement que l'ion fer (III) peut aussi catalyser la réaction.

► Exercice n°4

Un procédé discontinu de fabrication du savon



2) Soit R COO⁻ l'ion carboxylate formé ; R est la partie hydrophobe et COO⁻ est la partie hydrophile.

B. 1) Au cours de la phase de démarrage, la courbe n'est pas très inclinée donc la vitesse de la réaction n'est pas très grande. Lors de la phase de saponification rapide, la courbe croît de façon beaucoup plus importante au cours du temps, on en déduit que la vitesse de réaction est plus grande. Enfin au cours de la phase de fin de saponification, la courbe tend vers une asymptote horizontale ce qui signifie que la vitesse devient nulle.

2)

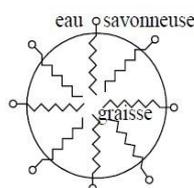
a) Il est rappelé au début du sujet que les graisses et les huiles sont insolubles dans l'eau. Or la réaction de saponification met en jeu des triglycérides et de la soude, deux substances qui ne se mélangent pas.

b) Pour maintenir l'émulsion de deux substances non miscibles, il est nécessaire d'agiter.

3)

a) Les ions carboxylates vont se lier :

- à l'eau de la soude par leur partie hydrophile ;
- aux molécules de triglycéride par leur partie hydrophobe.



Ainsi il y a formation de micelles.

fig. 4.12

b) Cela permet de faciliter la « rencontre entre les molécules de triglycéride et les ions hydroxyde ».

4) Au fur et à mesure que la réaction de saponification a lieu, les concentrations des réactifs diminuent ; ceci entraîne la diminution de la vitesse de réaction lors de la troisième phase.

C. 1) 1 : la graisse et la soude. 2 : la vapeur d'eau. 3 : la cuve. 4 : le fond de savon. 5 : le serpent.

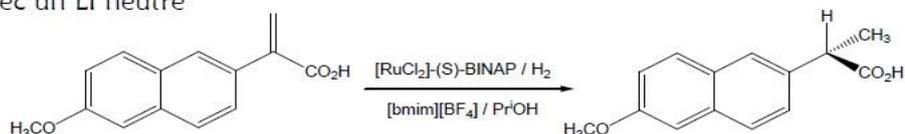
2) Le savon, en rendant miscibles les deux réactifs, augmente la vitesse de réaction.

3) La vapeur d'eau qui circule au fond de la cuve dans un serpent, permet de porter le mélange à ébullition. Une température élevée augmente la vitesse de réaction.

3.2.4. Liquides ioniques

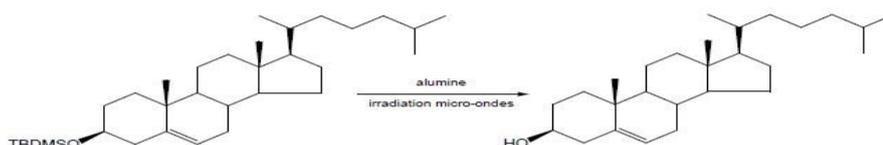
- **Liquides ioniques neutres** tels que [bmim][BF₄] (1-butyl-3-méthylimidazolium) sont utilisés extensivement dans les réactions d'hydrogénation

Exemple: **Synthèse du (S)-naproxène**, un anti-inflammatoire non-stéroïdien, avec un LI neutre



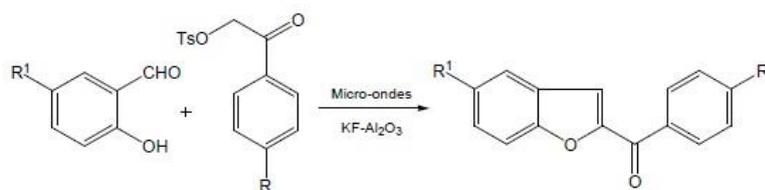
- Applications des micro-ondes -

- Régénération en alcools des dérivés éthers *tert*-butyldiméthylsilylés (TBDMS) par l'utilisation d'une surface d'alumine

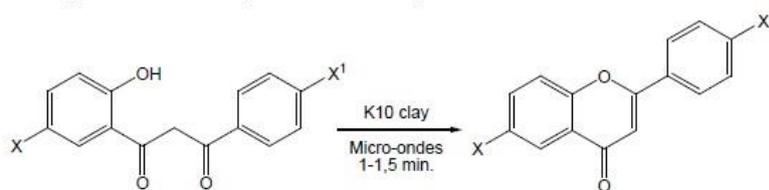


Déprotection d'un 3-O-TBDMS par irradiation micro-ondes

- Avantages?
- Eviter l'emploi d'**ions fluorures corrosifs** en conditions réactionnelles habituelles de déprotection de silylés (**TBAF**)
- Synthèse en un seul pot (*one pot*) de **molécules naturelles** à fort potentiel pharmacologique



Synthèse de 2-arylbenzofuranes par irradiation micro-ondes

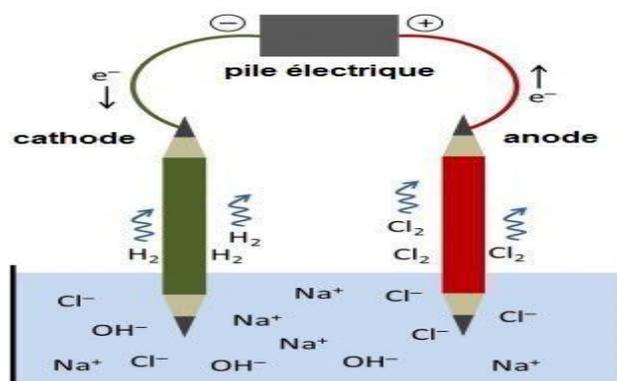


X: H; X¹: H, Me, OMe, NO₂
R: OMe; X¹: H, Me, OMe

Synthèse de flavonoïdes par irradiation micro-ondes

Obtention du Chlore utilise dans la synthèse: Cl₂

Dans la nature, on ne trouve pas de **chlore** sous une forme pure mais de grandes quantités sont fabriquées par des procédés industriels. On l'obtient par exemple à partir d'eau salée par électrolyse. Dans ce procédé, on utilise un courant électrique pour déclencher une réaction dite d'oxydo-réduction; dans la solution le courant induit un transfert d'électrons entre les ions en présence et de nouvelles molécules se créent.



On réalise une électrolyse avec de l'eau salée, une pile et deux électrodes (les crayons à papier). Au cours de cette réaction déclenchée par du courant électrique, de petites quantités de chlore et d'hydrogène gazeux sont formés. (Illustration: Rédaction SimplyScience.ch) . Voici les composés chimiques qui entrent en jeu lors de l'électrolyse de l'eau salée: 1. De l'eau: H₂O, 2. Du sel de cuisine (chlorure de sodium): NaCl, 3. De l'hydrogène (gazeux): H₂ 4. Du chlore (gazeux): Cl₂ et De l'hydroxyde de sodium (ou de la soude caustique): NaOH

Quand le sel se dissout dans l'eau, les particules de chlore et de sodium se séparent en ions de chlore (Cl⁻) chargés négativement et en ions de sodium (Na⁺) chargés positivement. Lorsqu'on branche les deux pôles de la pile à deux crayons plongés dans l'eau, ces derniers font office d'électrodes car les mines en graphite conduisent l'électricité. Dans l'eau les ions H⁺ qui acceptent des électrons, vont s'accumuler sur un des crayons, la cathode, liée au pôle négatif de la pile, et former de l'hydrogène H₂. En même temps, les ions de chlore qui s'accumulent sur l'autre électrode, l'anode, liée au pôle positif de la pile, cèdent leurs électrons et forment du chlore gazeux. Le circuit électrique est ainsi «fermé» et le courant peut circuler. Les ions sodium (Na⁺) et OH⁻ vont se concentrer et s'associer dans la solution qui, d'eau salée, se transformera petit à petit en solution de soude caustique diluée. La réaction d'électrolyse est la suivante: $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$.