

Leçon 3. Chimie durable.

PIAP09

Plan.

I. Définition et principes de la chimie durable

I.1. Définition

I.2. Les douze grands pps de la chimie durable

Je pourrais même mettre ça dans l'introduction.

II. Comment faire de la chimie durable ?

II.1. L'économie des atomes.

$$EA = \frac{\sum_i a_i M_i (\text{produit})}{\sum_i b_i M_i (\text{réactif})}$$

a_i et b_i : nombres stœch.

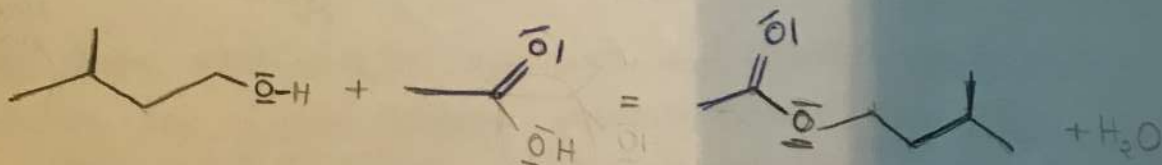
M_i : masses molaires.

→ comparaison des protocoles :

Prenons un exemple, nous allons comparer trois protocoles de synthèse de l'arôme de pêche (acétate d'isomyle).

La réaction part de l'alcool isomyle (3-méthylbutan-1-ol), que l'on fait réagir avec :

- de l'acide éthanóïque : réaction d'estérification classique



Rendement de 67%.

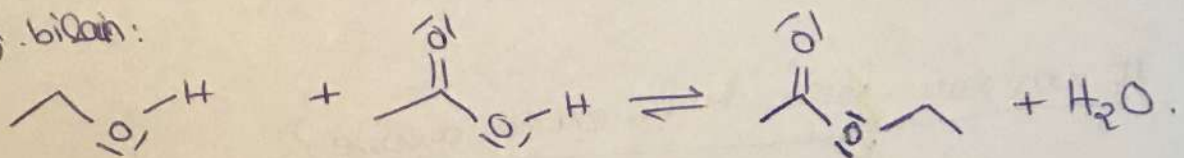
éthanoate de 3-méthylbutyle

$$EA = \frac{M(\text{acétate})}{M(\text{alcool}) + M(\text{acide})} = 0,878 \text{ soit } 87,8 \%$$

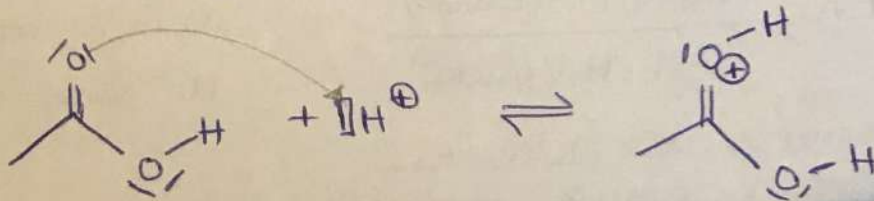
Rq: La formation d'ester par une réaction entre un acide carboxylique et un alcool est possible en milieu acide, par un mécanisme d'addition nucléophile suivie d'élimination. La réaction étant limitée, il faut utiliser un excès de réactif ou éliminer l'eau formée à l'aide d'un appareil Dean-Stark.

Rq: Mécanisme estérification: (J'ai pris d'autres molécules).

Eq. bilan:

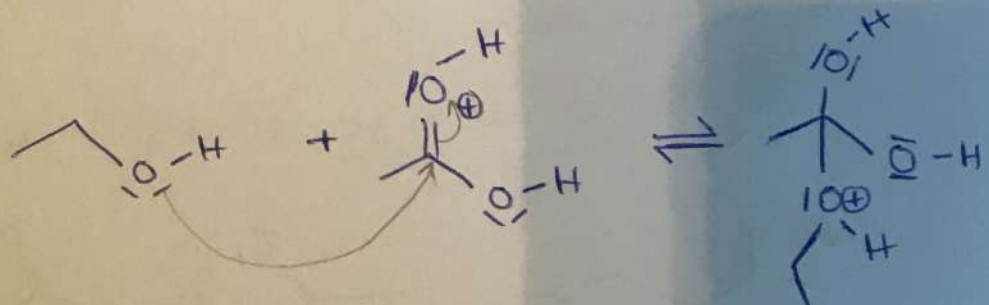


1^{ère} étape: sans catalyse acide: protonation du groupe carboxyle pour augmenter son électrophilie.



La forme protonée est suffisamment électrophile pour que l'alcool, nucléophile faible, effectue une addition nucléophile.

2^{ème} étape:

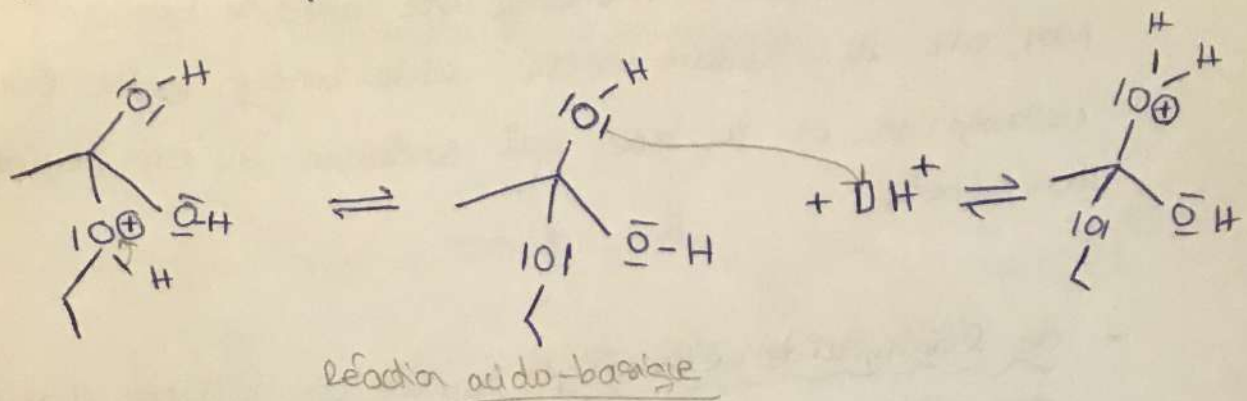


3^{ème} étape:

addition nucléophile

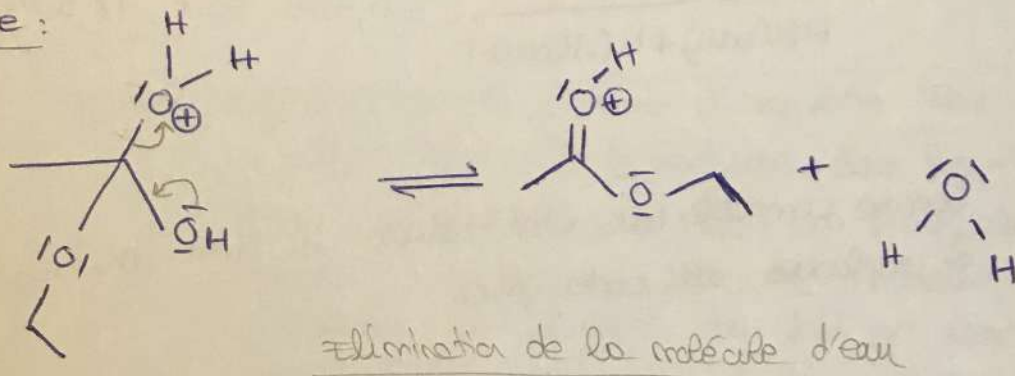
L'atome d'oxygène protoné se stabilise en libérant l'atome d'hydrogène sous la forme d'un proton. S'agissant d'une étape acido-basique on peut utiliser la double flèche.

Le proton libéré peut alors se fixer sur ^{→ on des autres} les atomes d'oxygène

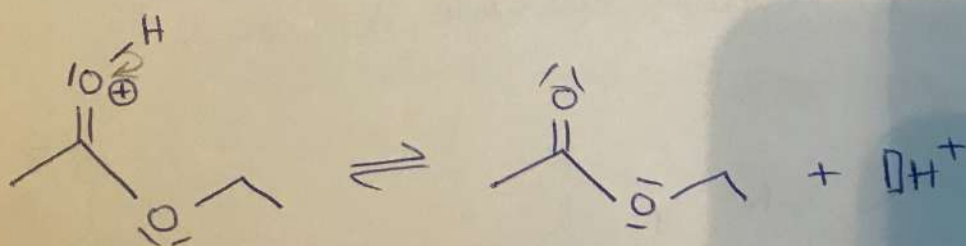


Cette étape crée la formation d'un bon groupe partant: une molécule d'eau.

4^{ème} étape:



5^{ème} étape: régénération du catalyseur acide par déprotonation.



Rq:

Ce mécanisme n'est valable que pour les alcools primaires et secondaires. Les alcools tertiaires peuvent donner lieu à un carbocation stable ce qui modifie le mécanisme.

Rq: réaction limitée. Atteint le cas les liaisons formées et rompues sont les mêmes. Lente.

Rq: est-il envisageable d'utiliser un catalyseur basique?

Non, car il y aurait réaction acido-basique entre l'acide carboxylique et la base, qui conduirait au carboxylate non réactif.

- de chlorure d'éthanoyle (famille des chlorures d'acyle, dérivés des acides carboxyliques).

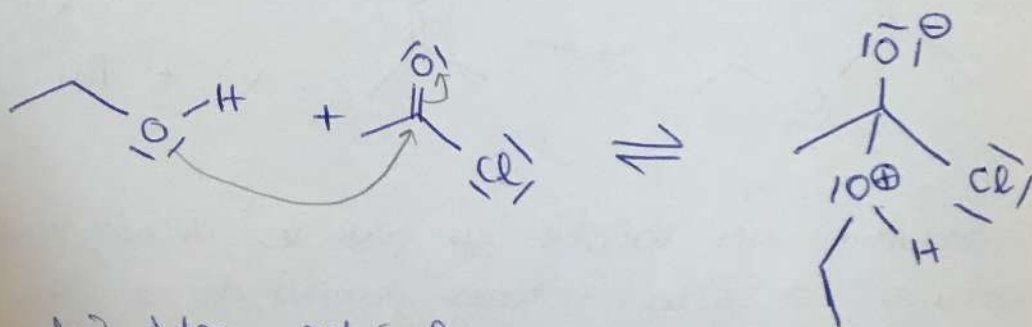
Composé très électrophile.

$$EA = \frac{M(\text{acétate})}{M(\text{alcool}) + M(\text{chlorure})} = 0,781 \text{ soit } 78,1\%.$$

Rq: Comme composé très électrophile, il n'est pas nécessaire d'employer de catalyseur.

Rq: mécanisme:

1^{ère} étape: Addition nucléophile de l'alcool

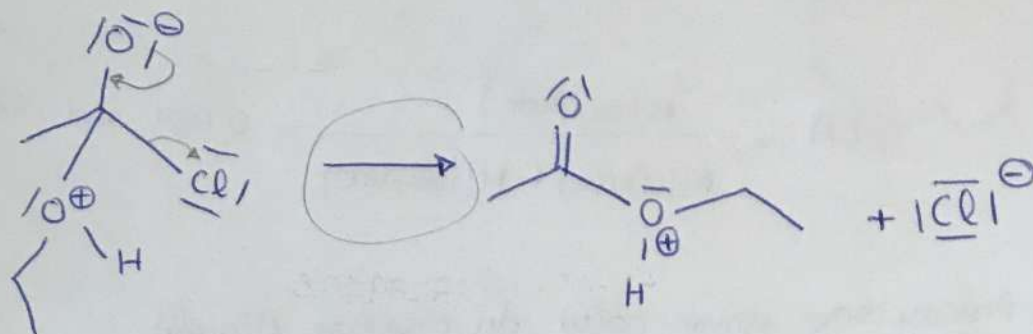


Le produit obtenu peut évoluer de deux manières:

- l'atome d'oxygène protoné se déprotonne,
- l'atome d'oxygène \ominus reforme une liaison double et l'atome de Cl part.

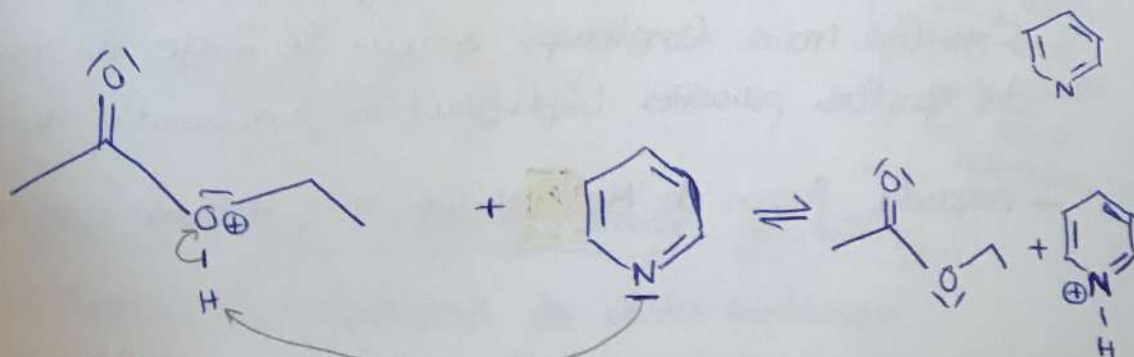
c'est la deuxième possibilité qui est privilégiée

2^{ème} étape: Élimination de l'ion chlorure.



La réaction inverse est très peu probable du fait du faible caractère nucléophile de l'ion chlorure

3^{ème} étape: déprotonation de l'atome d'oxygène. Pour cela une base faible est introduite dans le milieu, sinon on formerait du HCl qui provoquerait des vapeurs toxiques. Le fait d'introduire une base ne pose pas de problème du fait que l'atome d'hydrogène acide présent dans l'acide carboxylique n'existe plus dans le chlorure d'acyle. En revanche il ne faut pas utiliser le sels qui provoquent la destruction du chlorure d'acyle. Base utilisée: triéthylamine NEt_3 et pyridine.



→ réaction totale est rapide. Inconvénient: nécessité de manipuler des chlorures d'acyle, qui ont tendance à réagir rapidement avec l'eau, ou des anhydrides d'acide qui ne sont pas tous commerciaux.

On a à nouveau addition nucléophile suivie d'élimination.

- de l'anhydride éthanoïque (famille des anhydrides/acides)

$$EA = \frac{M(\text{acétate})}{M(\text{alcool}) + M(\text{anhydride})} = 0,684 \text{ soit } 68,4\%$$

Rg: Mécanisme comme celui du chlorure d'acyle.
Réaction totale et rapide.

Rg: Le rendement de l'estérification avec chlorure d'acyle ou anhydride donne des rendements plus faibles (réact. totale).

Pour contre l'EA est inférieur.

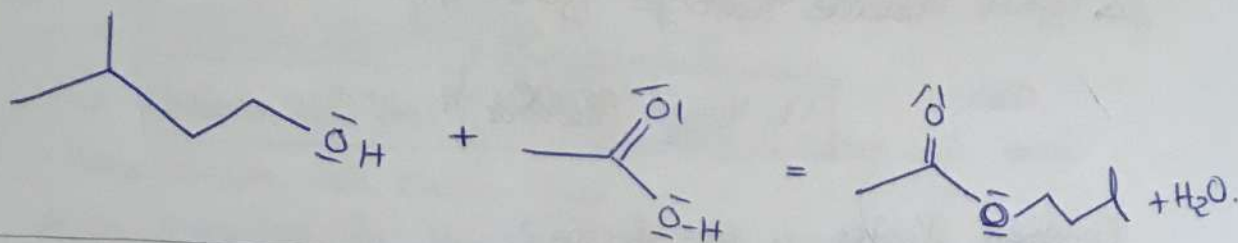
On préfère les anhydrides plutôt que les chlorures d'acyle car ils sont moins réactifs.

Pour réaliser n'importe laquelle des 3 synthèses, il faut chauffer le milieu réactionnel → dépense d'énergie.
- temps de synthèse →

I.2. Synthèse de l'éthanoate d'isomyle dans micro-ondes.

Gain de temps considérable. → synthèse en 57 minutes!
Chauffer moins longtemps réduit le risque de favoriser des réactions parasites, impliquant une amélioration du rendement.

→ regarder leçon de Mathieu et T.S Hachette pag 45.



S

11,4 mL d'acide éthanóïque.	Ajouter 1 mL d'acide sulf. concentré (catalyseur)
21,6 mL d'alcool isomyligé	

homogénéiser.

5 mL de la solution S dans erlenmeyer

rendement théorique :

$$d(\text{alcool}) = 0,81 ; M(\text{alcool}) = 88 \text{ g/mol.}$$

$$d(\text{acide acétique}) = 1,08 ; M(\text{ac. acét.}) = 60 \text{ g/mol.}$$

$$n_{\text{acide}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{1080 \text{ g/L} \cdot 11,4 \times 10^{-3} \text{ L}}{60} = 0,21 \text{ mol}$$

$$n_{\text{iso}} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{810 \times 21,6 \times 10^{-3}}{88} = 0,2.$$

Les deux
ont été
mis dans
les cond.
steach.

rendement théorique synthèse normale : $\eta \approx 65\%$

Façon de trouver le rendement de cette expérience :

Cette réaction n'est pas totale, ce qui veut dire qu'il y a un équilibre et dans le béccher il y a aussi de l'acide acétique et de l'alcool.

on peut doser avec une base (sauré par exemple $C_b = 2,0 \text{ mol/L}$)

la gité d'acide sulfureux ^{catalyseur} plus l'acide carboxylique

Donc:

$$C_b \cdot V_{eq_1} = n_{(HCl)} + n_{(Ac. carboxyl)}$$

On veut connaître $n_{ac. carboxyl}$ par pouvoir remonter à mètre et pouvoir faire le rendement.

Pour cela il faut connaître n_{HCl} donc ce qu'on va faire c'est un deuxième dosage: 33 ml d'eau distillée (corresp aux ml d'acide acétique et alcool car on veut avoir la même dilution), et 1 ml de HCl. On prend 5 ml de la solution et on le dose avec base NaOH $C_b = 2,0 \text{ mol/L}$. On trouve $V_{eq_2} = \frac{n_{HCl}}{C_b}$

Donc pour trouver $n_{ac. carboxyl} = C_b \cdot (V_{eq_1} - V_{eq_2})$.

1 mole ac. carboxyl = 1 mole d'ester. \rightarrow on calcule le rendement $\eta = \frac{C_b(V_{eq_1} - V_{eq_2})}{0,2}$
 \rightarrow le rendement doit être $\uparrow\uparrow$ car H_2O évaporé dans le micro-onde.
 $n_{maximale}$

II. Solvants et déchets

- Donner liste de solvants, montrer ceux qui sont dangereux en chimie orga.
- on cherche à les remplacer.

Mélange Degré Pierre ⊕ Anthracène

Oxydation hydrothermale ⊕ CO_2 supercritique
eau supercritique solvant.

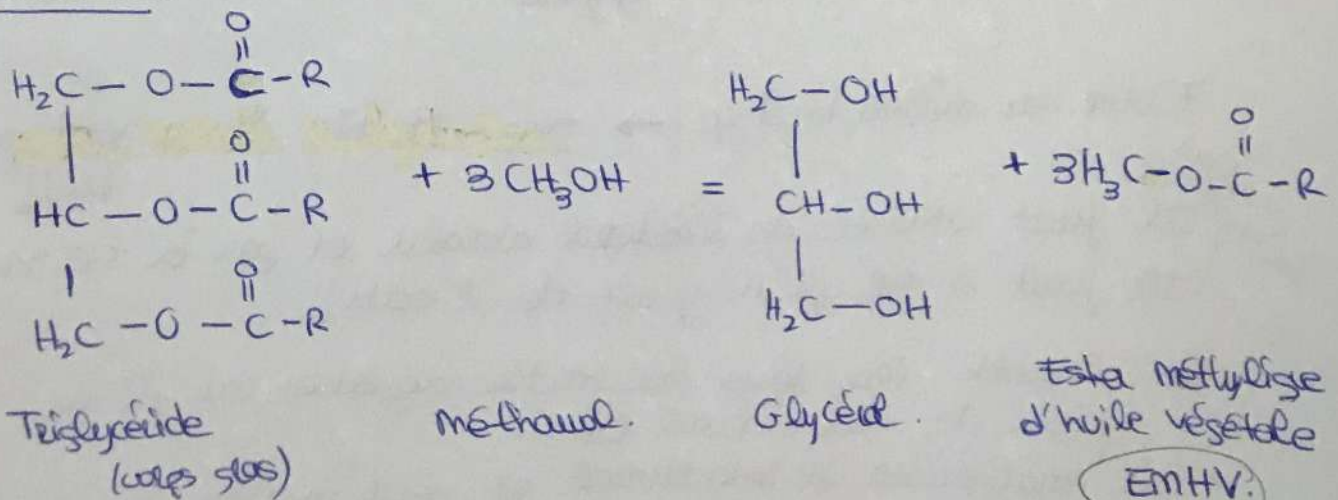
- parler aussi de l'importance des catalyseurs! exemple ions permanganate auto-catalysé par Mn^{2+} ; Degré max.

III Applications.

III.1. Biodiesel (Mathieu).

III.2. Voiture à hydrogène

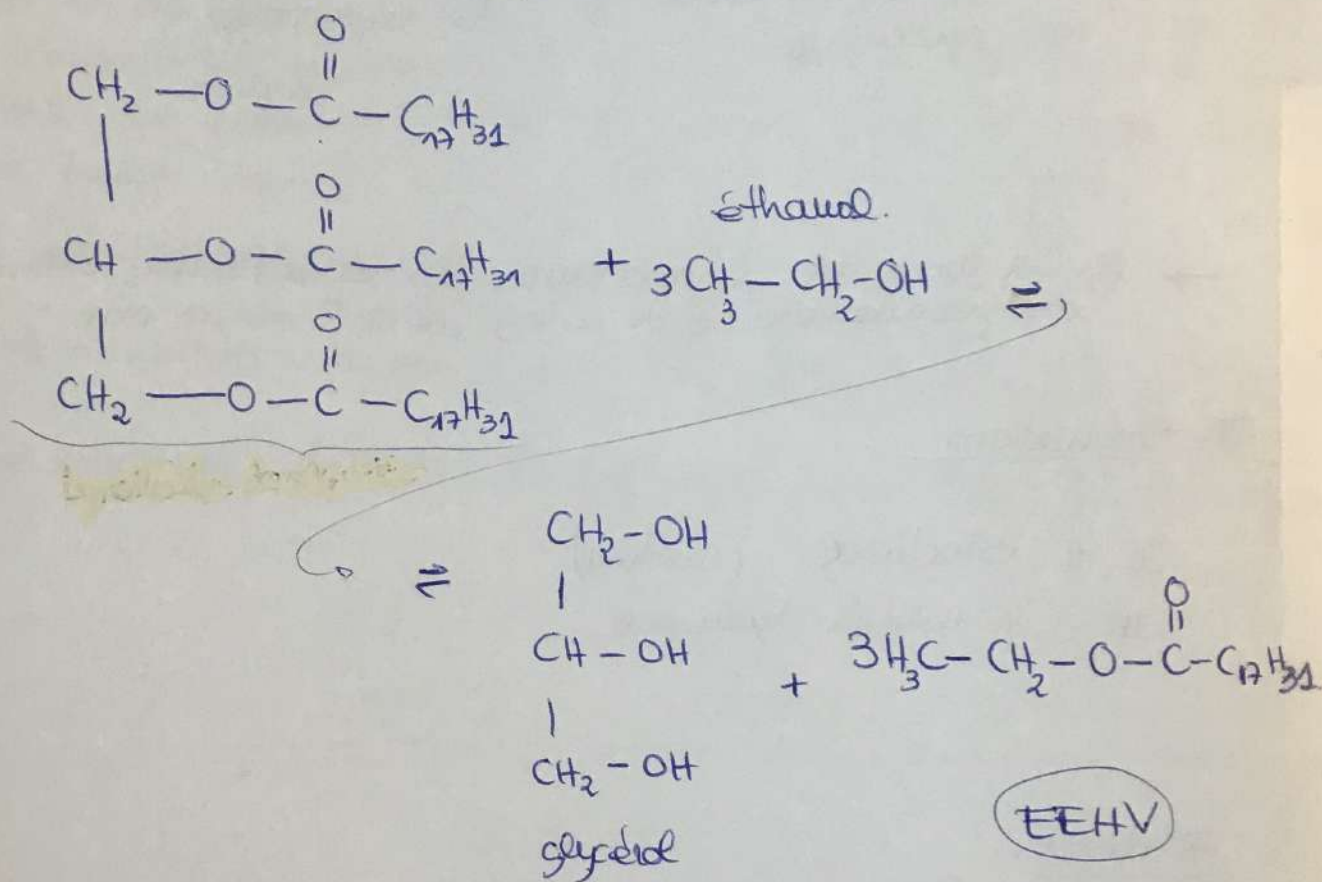
Biodiesel:



Choix du protocole

→ méthanol → toxique, cancérigène, inflammable.

Les pps de la chimie verte nous suggèrent d'éviter son utilisation. Les recherches actuelles s'intéressent aux EEHV, esters éthyliques d'huiles végétales produites à partir de l'éthanol, bien moins nocif.



Ester en milieu basique → saponification (on ne veut pas ça)!

pendant
la synthèse

Il faut utiliser de l'éthanol absolu et pas à 95%.

Il faut éviter qu'il y ait de l'eau!!

Le glycérol est dans la partie aqueuse car il a plein de groupements OH.

→ Pour caractériser le biodiesel on peut mesurer sa densité et sa viscosité. mais il sera mélangé à l'huile de colza... pas génial

À savoir:

- réactions qui ont des faibles valeurs d'économie d'atomes:
- réaction de Wittig (prix Nobel chimie 1979)
~0,4
 - réactions de réduction qui utilisent des hydruures et non de l'hydrogène
 - réactions d'oxydation, utilisant des oxydants autre que le O_2 .
- on cherche à minimiser le nb d'étapes dans la synthèse des produits car si chaque étape a un rendement de 98% et il y a 10 étapes alors $\eta_{tot} = (0,98)^{10}$.
- $= 0,82$ ↓↓
- même si l'EA est ↑, il faut que dans les produits il n'y ait pas de produits toxiques! Donc l'EA n'est pas le seul critère!!
- ou faciles à recycler...
- bioéthanol est utilisé aussi.