

CONTROLE DE L'EVOLUTION DE SYSTEMES CHIMIQUES PAR CHANGEMENT DE REACTIF

1. CONTROLE DE L'EVOLUTION DE SYSTEMES CHIMIQUES PAR CHANGEMENT DE REACTIF - POURQUOI CHANGER DE REACTIF ?

Les transformations mettant en jeu la réaction d'estérification entre un acide et un alcool, ou la réaction d'hydrolyse d'un ester, ont le défaut d'être lentes et limitées. Certes, on peut:

- les rendre plus rapides en élevant la température ou en utilisant un catalyseur;
- en améliorer le rendement, en utilisant un excès d'un des réactifs ou en éliminant l'un des produits.

Mais ces méthodes ont le défaut de consommer soit un surplus de matière, soit un surplus d'énergie.

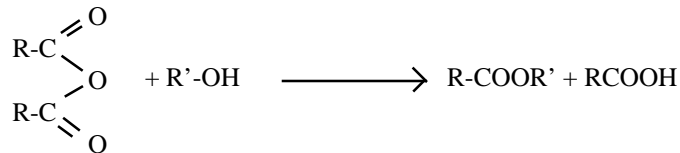
Afin de réduire les coûts de production d'esters ou des produits de leur hydrolyse, les chimistes ont cherché à les obtenir par d'autres procédés.

Ces procédés sont basés sur l'utilisation de réactifs différents. Ces nouveaux réactifs sont choisis de façon à rendre impossible dans les conditions opératoires utilisées, la réaction inverse qui limitait le rendement de la transformation; ainsi la transformation devient totale.

2. CONTROLE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION D'ESTERIFICATION.

2.1. SYNTHESE D'UN ESTER A PARTIR D'UN ALCOOL ET D'UN ANHYDRIDE D'ACIDE.

Une réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool conduit à un ester selon une transformation rapide, au cours de laquelle l'avancement maximal est atteint.



La transformation d'un alcool en ester s'effectue donc plus rapidement et avec un meilleur rendement en remplaçant l'acide carboxylique par l'anhydride d'acide correspondant.

2.2. APPLICATION A LA SYNTHESE DE L'ASPIRINE. (Voir Tp)

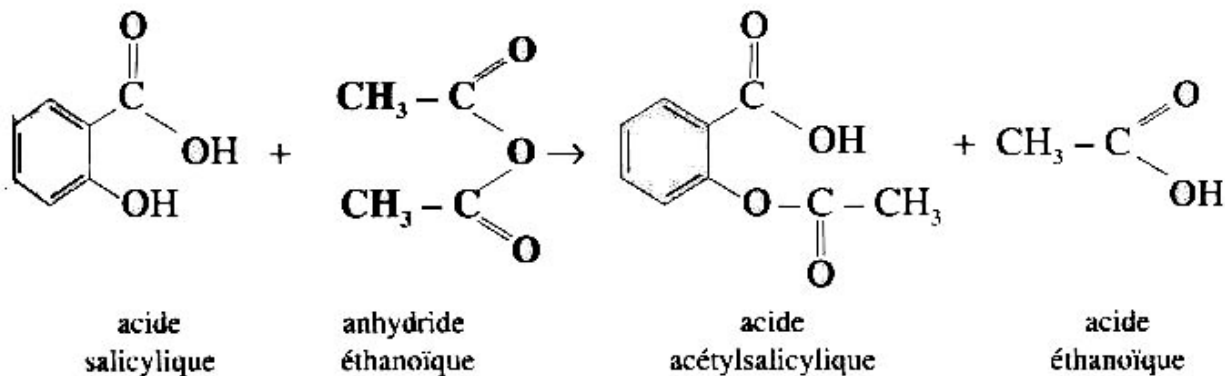
L'aspirine est l'acide acétylsalicylique. On l'obtient à partir de l'acide salicylique, en remplaçant l'atome d'hydrogène du groupe -OH, porté par le cycle benzénique, par le groupe acétyl -CO-CH₃.

On passe ainsi du groupe caractéristique d'un phénol au groupe caractéristique ester.

On ne pratique pas l'estérification par l'acide éthanoïque, car la transformation, très lente, présente un taux d'avancement trop faible (inférieur à 8% pour un mélange équimolaire).

Pour que l'avancement maximal soit atteint, on utilise donc l'anhydride éthanoïque.

La transformation, nommée acétylation, est modélisée par la réaction suivante:



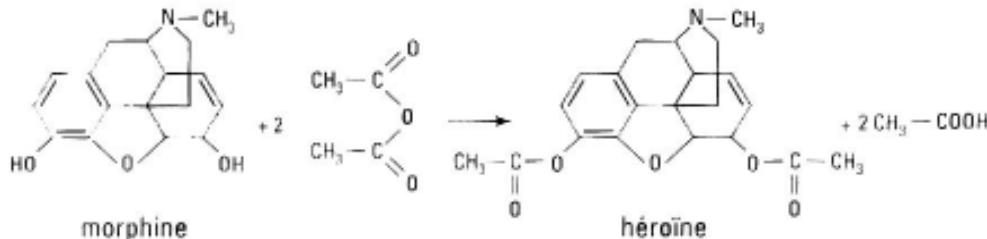
Pour que la transformation soit rapide, on la réalise entre 60°C et 90°C en présence d'un catalyseur, l'acide sulfurique.

2.3. D'AUTRES APPLICATIONS.

Synthèse de l'héroïne.

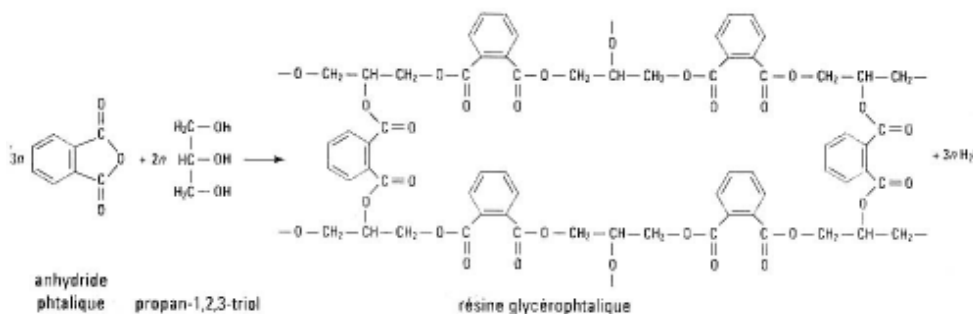
Synthétisée en 1875, l'héroïne fut commercialisée en 1898 par la société Bayer qui l'introduisit sur le marché comme un médicament contre la toux. Ses dangers restèrent méconnus jusqu'au début du XXe siècle.

L'héroïne s'obtient par l'action de l'anhydride éthanoïque sur la morphine, elle-même extraite du pavot.



Synthèse de résines.

Les résines glycérophtaliques mises en oeuvre dans les peintures, les vernis, etc.. sont généralement obtenues apr l'action de l'anhydride phtalique sur un trialcool, le pentan-1, 2, 3 - triol ou glycérol.



2.4. GENERALISATION.

Alors que la réaction de synthèse d'un ester est lente et limitée lorsqu'elle est réalisée avec un acide, elle devient plus rapide et totale lorsque l'acide carboxylique est remplacé par son anhydre..

Un anhydre est nettement plus réactif que l'acide carboxylique correspondant.

La synthèse industrielle de l'aspirine est un exemple de synthèse industrielle mettant en oeuvre la réaction d'estérification entre un anhydride d'acide et un phénol.

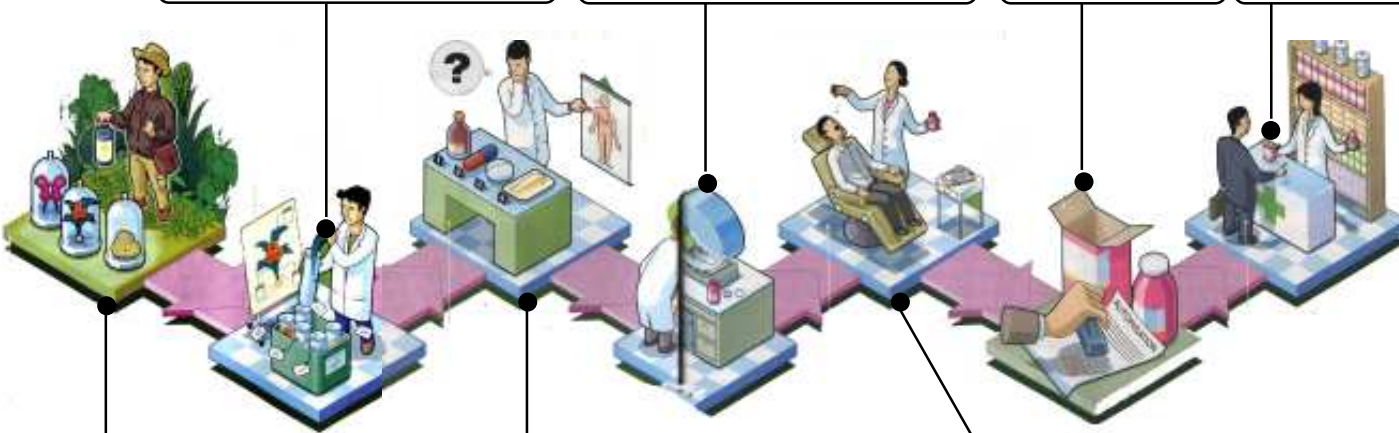
LA CHAÎNE DU MÉDICAMENT

Extraire le principe actif. Il faut séparer, broyer et purifier les différentes parties de l'espèce étudiée, pour extraire le coeur du futur médicament.

Tester sur des cellules et des animaux. Ces tests dits précliniques évaluent l'efficacité et les effets négatifs (effets secondaires) du médicament.

Autoriser à la vente. L'agence du médicament délivre l'autorisation de mise sur le marché.

Surveiller dans les pharmacies, pour déceler d'éventuels accidents.



Rechercher des molécules actives contre des maladies. Où ça ? Dans des éponges de mer, des insectes, des plantes, mais aussi des micro-organismes ou sur ordinateur.

Mettre en forme le médicament. Du sucre et de l'eau pour un sirop, du beurre de cacao pour un suppositoire. Le principe actif est habillé avec des excipients. Sa forme dépend de la partie du corps sur lequel il doit agir.

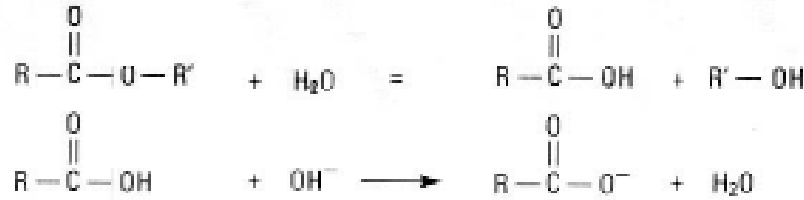
Tester sur l'homme. Trois étapes (sur des sujets sains, sur un petit, puis sur un grand nombre de malades), pour savoir si le médicament est supporté par l'homme.

3. CONTROLE CHIMIQUE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION D'HYDROLYSE D'UN ESTER.

3.1. HYDROLYSE BASIQUE DES ESTERS.

La réaction d'hydrolyse d'un ester est limitée. Pour la rendre totale, une solution pratique consiste à neutraliser l'acide carboxylique formé au moyen d'une base. On réalise alors une hydrolyse basique, encore appelée saponification.

L'hydrolyse basique d'un ester correspond à l'action des ions hydroxyde OH⁻ en solution aqueuse sur un ester et conduit à un ion carboxylate et à un alcool selon une transformation rapide à chaud au cours de laquelle l'avancement maximal est atteint.



3.2. APPLICATION A LA SAPONIFICATION DES CORPS GRAS.

A. LES CORPS GRAS.

Les corps gras sont des composés naturels, d'origine végétale ou animale, encore appelés lipides; ils se caractérisent par leur insolubilité dans l'eau, une densité inférieure à l'unité et un toucher onctueux

On distingue:

- les huiles qui sont liquides à température ordinaire;
- les graisses qui sont des solides plus ou moins pâteux.

Les corps gras sont constitués à 98% par les triglycérides, triesters du glycérol (ou propan-1, 2, 3-triol) et d'acide gras.

Les acides gras sont des acides carboxyliques:

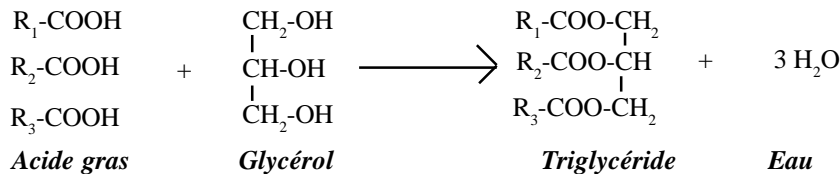
- à chaîne non ramifiée,
- à nombre pair de carbone (de 4 à 22)
- comportant éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons de configuration Z.

La formule du glycérol est

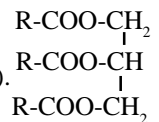
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{OH}
 \end{array}$$

On y distingue deux groupes caractéristiques d'un alcool primaire et un groupe caractéristique d'un alcool secondaire.

Dans le cas le plus général où chaque groupe caractéristique d'alcool est estérifié par un acide carboxylique différent, le triglycéride a pour formule:



Mais les groupes alkyle R₁, R₂ et R₃ peuvent être identiques, comme dans la stéarine ou tristérate de glycéryle (R = C₁₇H₃₅).

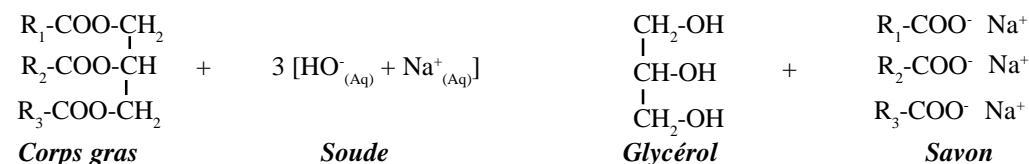


B. SAPONIFICATION DES CORPS GRAS: PREPARATION DES SAVONS.

Les savons sont des mélanges de carboxylates, dérivés d'acide gras à longue chaîne (de 10 à 20 atomes de carbone).

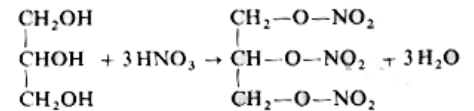
Les carboxylates de sodium constituent les savons durs et les carboxylates de potassium de savons mous.

Un savon s'obtient par réaction de saponification qui consiste à faire réagir l'hydroxyde de sodium (ou de potassium) avec un corps gras.

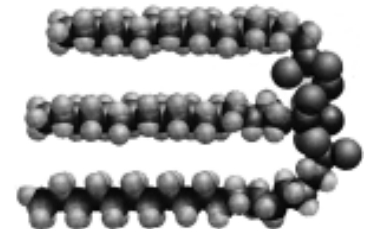


UNE AUTRE UTILISATION DU GLYCEROL

Le glycérol est un liquide très visqueux: avec l'acide nitrique, on obtient le trinitrate de glycérol, qui est un explosif (appelé improprement nitroglycérine).



Mélangé avec une matière inerte, de la silice poreuse, pour réduire sa sensibilité au choc, il constitue la dynamite, inventée par Alfred Nobel (1833 - 1896) en 1889.



SAVONS SURGRAS OU ACIDES.

Comme les savons sont des carboxylates, ils sont basiques, et ont tendance à trop réagir avec les corps gras qui protègent l'épiderme; pour y remédier, on prépare des *savons surgras* avec excès d'huiles non saponifiées ou d'acides gras ou encore de lanoline. Ils laissent sur la peau un film résiduel gras qui la protège.

On fabrique également des *savons acides* ou pseudo-savons, constitués par des émulsions aqueuses à base d'alcools gras sulfonés, acidifiés par divers acides (lactique, benzoïque...) et contenant des huiles naturelles ou des glycérides. Ces préparations permettent à l'épiderme de conserver un pH acide.

C ACTION DES SAVONS.

Étymologiquement, «détergent» signifie «qui nettoie». Les détergents sont donc des substances qui suppriment la saleté.

On distingue deux catégories:

- la plus ancienne: le savon qui est un détergent naturel utilisé surtout pour les soins corporels;
- les détergents synthétiques incorporés dans des poudres ou des liquides utilisés pour le nettoyage de la vaisselle, le lavage du linge, l'entretien ménager..

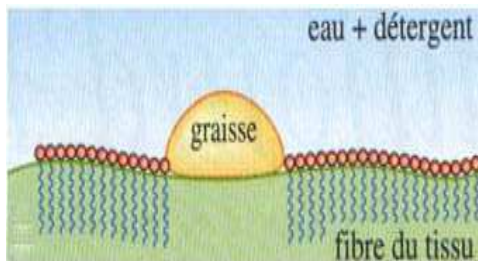
Dans la molécule du savon, les ions carboxylates RCOO^- , on distingue:

- R désigne une longue chaîne d'atomes de carbone et d'hydrogène. Non polaire, il n'interagit pas avec les molécules d'eau; il est hydrophobe. En revanche, la chaîne carbonée a une grande affinité pour les autres chaînes carbonées: le groupe R est donc lipophile.
- Le groupe $-\text{COO}^-$ est chargé négativement; il s'entoure donc facilement de molécules d'eau polaires; on dit, pour cela, qu'il est hydrophile. En revanche ce groupe n'a pas d'affinité pour les chaînes carbonées présentes dans les graisses: on dit, pour cela, qu'il est lipophobe.

L'action des savons se base sur deux propriétés principales des savons.

LE POUVOIR MOUILLANT.

La diminution de la tension superficielle due au détergent empêche l'eau de rester sous forme de gouttes sphériques et lui permet de pénétrer dans les petits interstices entre les fibres des tissus ou de s'étaler sur les surfaces (d'où le terme de «surfactant»).

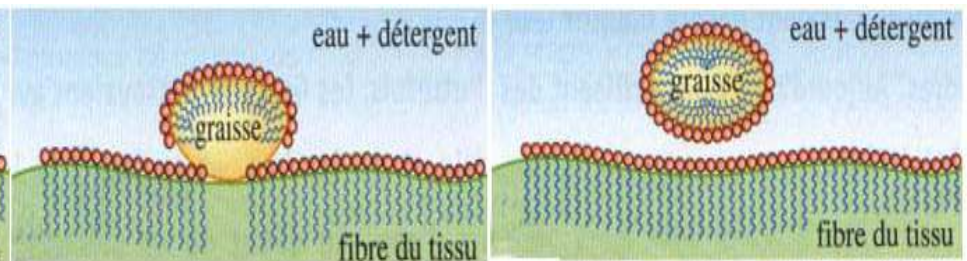


On s'intéresse au cas d'une salissure grasse. Dans l'eau, les particules de savon se regroupent sous forme de micelles: les parties hydrophobes R qui fuient l'eau se rassemblent entre elles. Elles sont solubilisées grâce à l'affinité pour l'eau des têtes polaires, extérieures.

LE POUVOIR EMULSIONNANT ET DISPERSANT.

Comme dans les émulsions culinaires, les tensioactifs forment des micelles en entourant les salissures grasses.

Les micelles étant chargées électriquement, elles se repoussent. Ceci explique leur dispersion.



En revanche, les parties hydrophobes R sont solubles dans les huiles et les graisses constituant la «saleté» du linge: ainsi les particules savonneuses peuvent s'enfoncer dans les tâches d'huile et les retirer du tissu, en leur faisant adopter une forme souvent sphérique, énergiquement plus favorable.

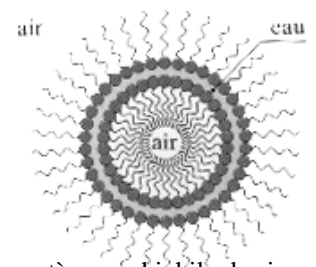
Les gouttelettes d'huile se retrouvent alors enfermées dans un film polaire soluble dans l'eau, et donc solubilisées. Ces nouvelles micelles, chargées négativement, vont se repousser et se retrouver dispersées; de telles particules en suspension dans l'eau forment une émulsion.

Enfin, le savon donne naissance à une mousse qui entraîne mécaniquement les particules mouillées.

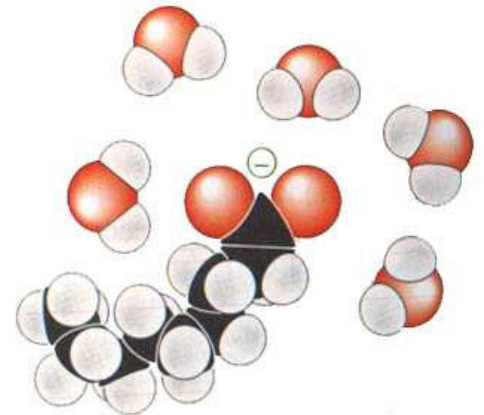
3.3. GENERALISATION.

Alors que la réaction d'hydrolyse d'un ester est lente et limitée lorsqu'elle est réalisée avec l'eau, elle devient plus rapide et totale lorsque l'eau est remplacée par l'ion hydroxyde.

Bulles de savon ?

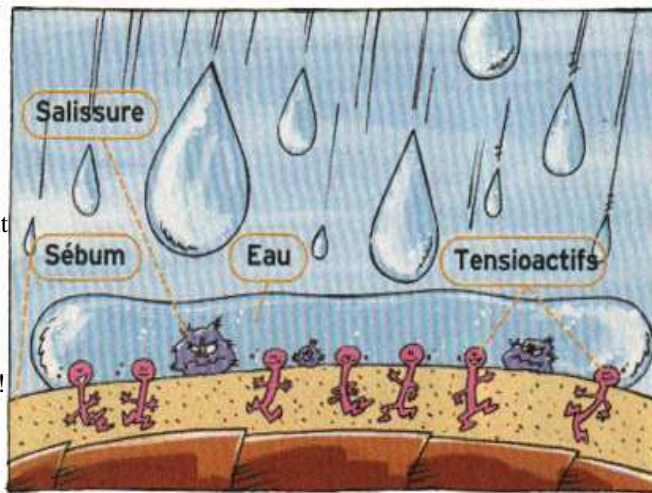
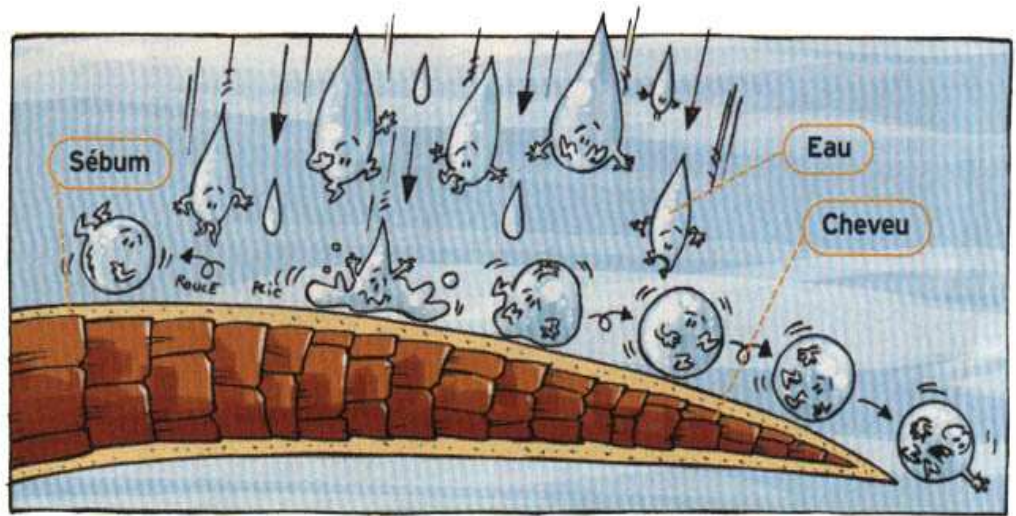


Le caractère amphiphile des ions carboxylates présents dans les savons explique qu'ils puissent former une monocouche à l'interface eau-air, d'où l'existence de bulles de savon.



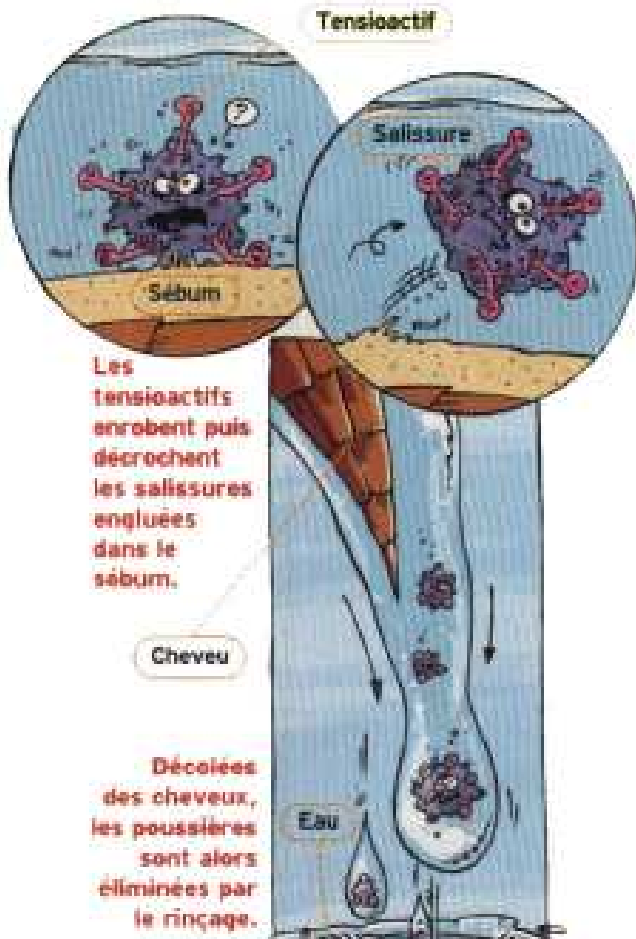
SHAMPOOING: LA LUTTE ANTICRASSE.

Une jungle inextricable de fibres poisseuses parsemées de poussière ! Venir à bout d'une chevelure sale de trois jours n'est pas une mince affaire. Inutile d'y déverser des trombes d'eau. Allergique à la graisse, celle-ci roulerait sur le cheveu, incapable de déloger les salissures engluées dans le sébum huileux. Seule solution: lui additionner des agents tensioactifs, des molécules pourvues d'une tête avide d'eau et d'un corps qui déteste ce liquide. Eléments de base de tout shampooing, les tensioactifs réduisent les forces répulsives qui existent entre l'eau et la surface grasseuse, en s'interposant entre les deux milieux (ils s'orientent de façon à garder la trombine dans l'eau et les pattes dans l'huile). De plus, ces génies de la détergence enrobent les poussières grasses, les décrochent et les maintiennent en suspension dans l'eau jusqu'à leur élimination par le rinçage. En fin de lavage, plus une seule gouttelette de sébum ne doit subsister à la surface du cheveu ! Et si ça mousse, c'est que c'est propre.



Utilisée seule, l'eau glisse à la surface grasseuse du cheveu (sébum).

L'usage de tensioactifs permet à l'eau de s'étaler sur la chevelure.



Les tensioactifs enrobent puis décrochent les salissures engluées dans le sébum.

Décollées des cheveux, les poussières sont alors éliminées par le rinçage.

En effet, cette dispersion d'air dans l'eau, pas nettoyante pour un sou, ne se forme qu'en l'absence de graisse. Essayez donc de faire mousser un bain après avoir déposé une goutte d'huile en surface.... Enfin, rassurez-vous, un shampooing n'a rien d'un savon de Marseille: il dégraisse, mais juste ce qu'il faut. Chaque tensioactif est soigneusement sélectionné et dosé de manière à éliminer le sébum tout en préservant le ciment grasseux qui maintient entre elles les cellules de la cuticule, la carapace du cheveu.