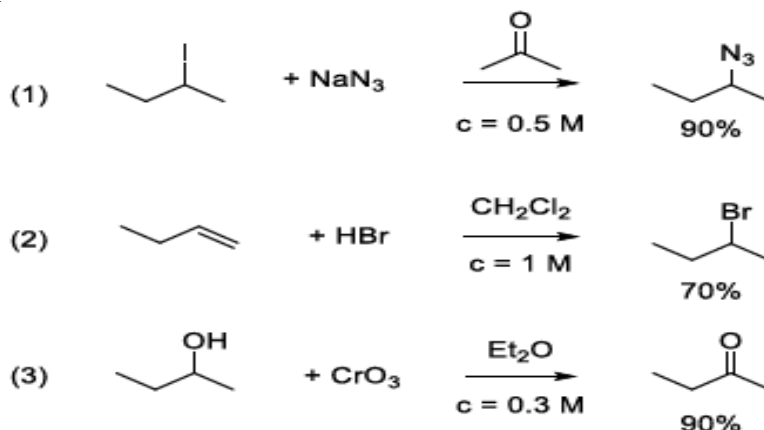


Exercice 1

Pour les 3 réactions ci-dessous :

1) Si nécessaire, complétez les équations

2) Calculer l'économie d'atome E_{At} , le facteur E, l'intensité massique IM et l'efficacité massique EMR pour chaque réaction.

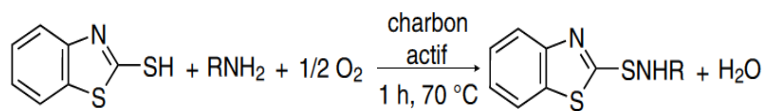


Données : $M(C)=12.01$; $M(H)=1.01$; $M(Na)=22.99$; $M(N)=14.01$; $M(I)=126.9$;
 $M(Br)=79.9$; $M(Cr)=52$; $M(O)=16$.

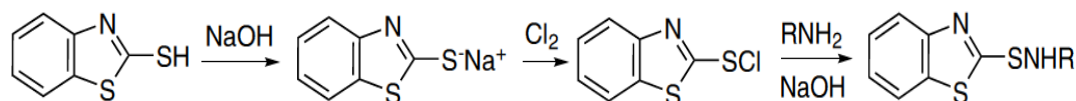
Exercice 2

L'activation moléculaire sur charbon actif est utilisée dans l'amination oxydante de la fonction -SH de benzothiazoles. Le procédé Monsanto permet l'obtention d'alkylaminomercaptobenzothiazoles dans des conditions de chimie verte (Réaction ci-dessous). Ces conditions permettent d'éviter l'usage de chlore comme oxydant. Dans ce procédé, le seul déchet est de l'eau. Dans le procédé classique, on doit utiliser deux équivalents de soude et un équivalent de chlore, ce qui produit deux équivalents de NaCl et H₂O comme sous-produits, diminuant fortement l'économie d'atomes.

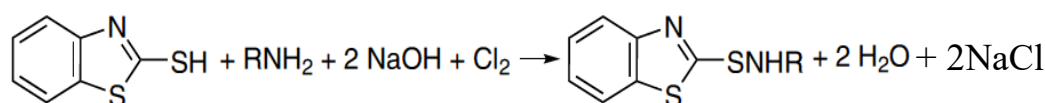
Procédé Monsanto



Procédé classique



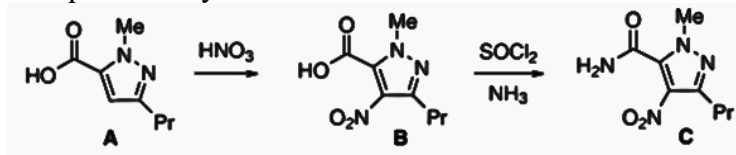
Bilan du procédé classique



Pour R = Me, calculer pour chaque procédé, l'économie d'atomes E_{At} , le facteur E, l'intensité massique IM et l'efficacité massique et comparer les deux procédés et conclure.

Exercice 3

Les deux premières étapes de la synthèse du citrate de sildénafil sont :



Mode opératoire de cette synthèse :

Le composé A (1,59 kg) en solution dans de l'acide sulfurique concentré (6,36 L) est chauffé à 50°C et traité avec un mélange d'acide nitrique fumant (90 %, 0,55 L, 11,705 mol) dissous dans de l'acide sulfurique concentré (1,35L). L'addition est faite sur une période de 2 h en contrôlant la température. À la fin de l'addition, le milieu réactionnel est agité pendant 8 h à 50 °C, refroidi à température ambiante, et versé avec précaution sur de l'eau froide (34 L, 4 °C) durant 1 h en maintenant la température en dessous de 25 °C. Le composé qui a précipité est isolé par filtration et séché sous vide à 50 °C pour donner B sous forme d'un solide jaune pâle (1,93 kg).

Le composé B (1 kg) est mis en suspension dans du toluène (5 L) et une quantité catalytique de DMF (37 mL) est additionnée. Le mélange est chauffé à 50 °C et du chlorure de thionyle (0,544 L, 7,5 moles) est additionné sur une période de 10 min. À la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité et chauffé à 55-60 °C pendant 6 h. Le mélange est ensuite distillé sous vide (55 à 65 °C) jusqu'à ce que 0,5 L de solvant soit retiré. Le mélange est refroidi à 20 °C et une solution concentrée d'ammoniaque (6 L, 4 M) froide (5 °C) est additionnée pendant 100 min. Le composé précipité est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau (2 × 2 L), et séché à 50 °C pour donner C sous la forme d'un solide blanc (0,92 kg).

Pour chaque étape de la réaction, calculer le rendement chimique η , l'économie d'atomes E_{At} , le facteur E, l'intensité massique IM, l'efficacité massique EMR et l'économie de matière en considérant qu'aucun réactif ou solvant n'est recyclé.

Données :

Masses molaires (g/mol) : M(A) = 168,19 ; M(HNO₃) = 63,01 ; M(B) = 213,19 ;

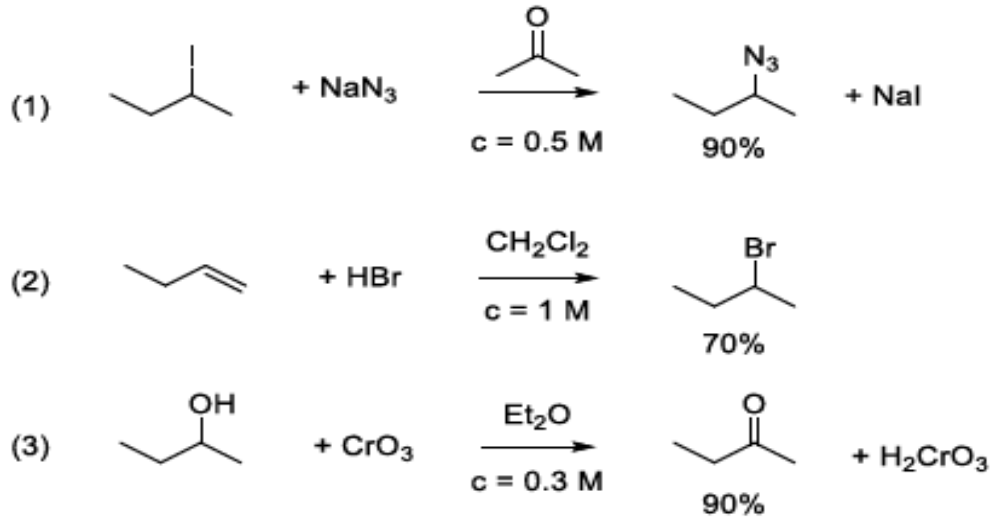
M(SOCl₂) = 118,97 ; M(NH₃) = 17,03 ; M(C) = 212,2.

Masse volumique (g/mL) : ρ (H₂SO₄) = 1,84 ; ρ (HNO₃ 90 %) = 1,48 ; ρ (toluène) = 0,68 ;
 ρ (DMF) = 0,94 ; ρ (ammoniaque 4 M) = 0,91.

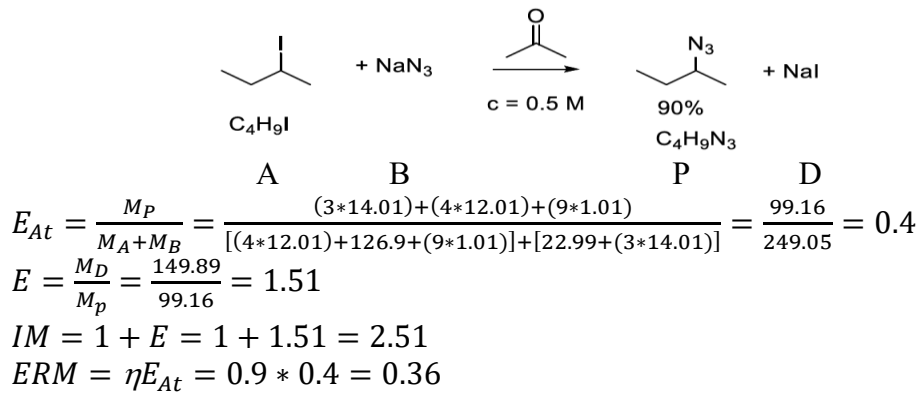
Corrigé

Exercice 1 :

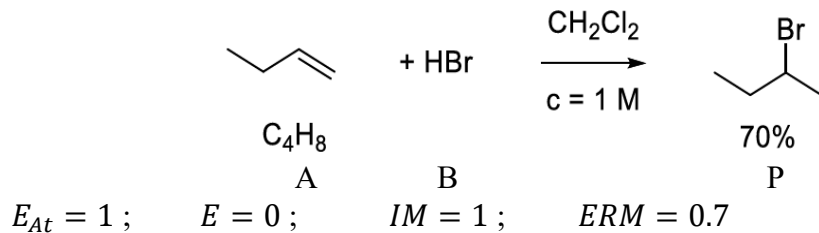
1) Equations complètes:



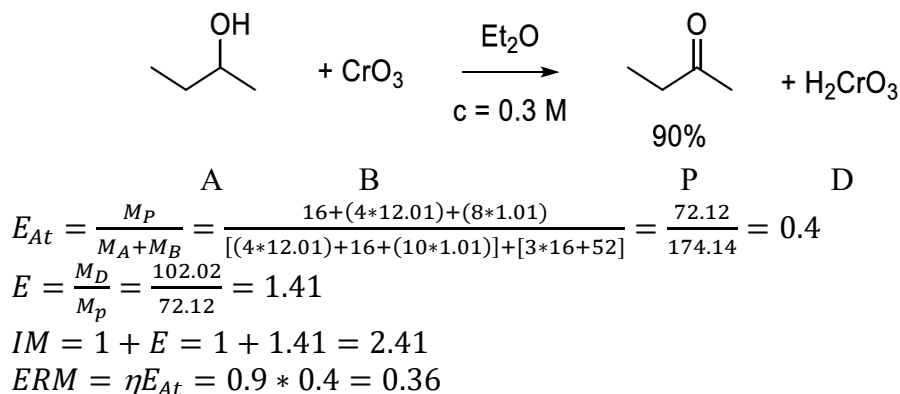
2/ Calcul de : E_{At} , E , IM et ERM pour la réaction (1) :



3/ Calcul de : E_{At} , E , IM et ERM pour la réaction (2) :

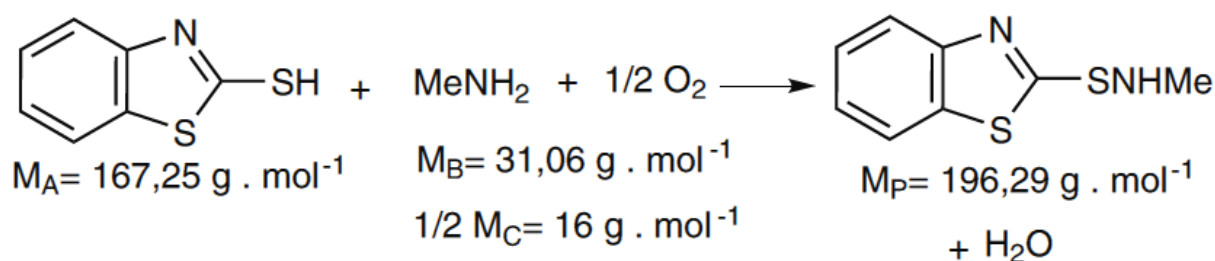


4/ Calcul de : E_{At} , E , IM et ERM pour la réaction (3) :



Exercice 2 :

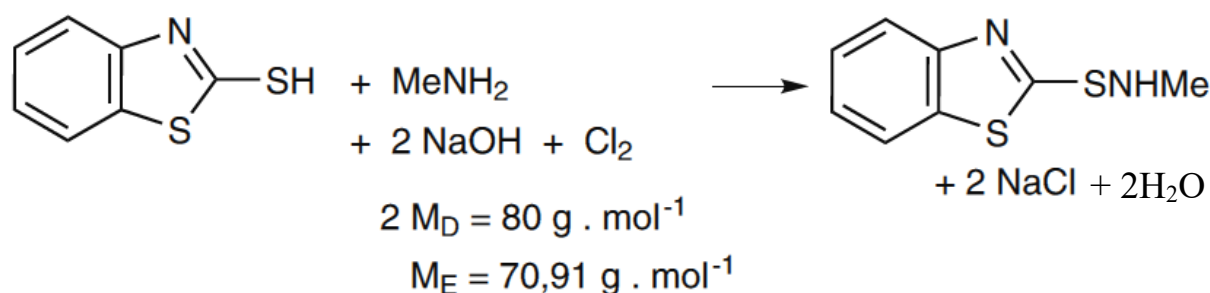
1/ Equation-bilan du procédé Monsanto :



Calcul de : E_{At} , E , IM et EMR

$$E_{At} = \frac{M_P}{M_A + M_B + M_P} = \frac{196,29}{167,25 + 31,06 + 16} = 0,92$$
$$E = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_P} = \frac{18}{196,29} = 0,09$$
$$IM = 1 + E = 1 + 0,09 = 1,09$$
$$ERM = \frac{1}{IM} = \frac{1}{1,09} = 0,92$$

2/ Equation-bilan du procédé classique :



Calcul de : E_{At} , E , IM et EMR :

$$E_{At} = \frac{M_P}{M_A + M_B + M_{\text{Cl}_2}} = \frac{196,29}{167,25 + 31,06 + (2 \cdot 40) + 70,91} = 0,56$$
$$E = \frac{2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot M_{\text{NaCl}}}{M_P} = \frac{36 + 58,5}{196,29} = 0,48$$
$$IM = 1 + E = 1 + 0,48 = 1,48$$
$$ERM = \frac{1}{IM} = \frac{1}{1,48} = 0,68$$

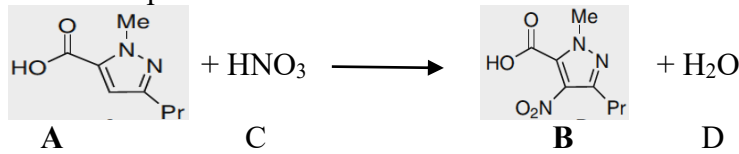
Comparaison entre les deux procédés :

Procédé	E_{At}	E	IM	EMR
Monsanto	0,92	0,09	1,09	0,92
Classique	0,56	0,48	1,48	0,68

D'après les valeurs des paramètres E_{At} , E , IM et EMR , on remarque que le procédé de Monsanto est plus important est le procédé le plus proche de la chimie verte.

Exercice 3

1/ La première étape de la réaction



Calcul de : η , E_{At} , E , IM , EMR et EMG

1- Le rendement : $\eta = \frac{n_B}{n_A} * 100 = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A} * 100 = \frac{m_B M_A}{m_A M_B} = \frac{1.93 * 168.19}{1.59 * 213.19} * 100 = 96 \%$

2- L'économie d'atomes est : $E_{At} = \frac{M_B}{M_A + M_C} = \frac{213.19}{168.19 + 63.01} = 0.92$

3- Le facteur : $E = \frac{M_D}{M_p} = \frac{18}{213.19} = 0.08$

4- L'Intensité massique : $IM = 1 + E = 1 + 0.08 = 1.08$

5- L'efficacité massique : $EMR = \frac{m_B}{m_A + m_C} = \frac{1.93 * 10^3}{1.59 * 10^3 + (11.705 * 63.01)} = 0.83$

6- L'économie de matière globale : $EMG = \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse des entrants}}$

$$EMG = \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse des réactifs} + \text{la masse des auxiliaires}}$$

$$EMG = \frac{m_B}{m_A + m_C + m_{H_2O}(\text{Sol de } HNO_3) + m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}(\text{lavage})}$$

$$m_{H_2O}(\text{Sol de } HNO_3) = (100 - 90)\% * 0.55 * 10^3 * 1 = 55 \text{ g}$$

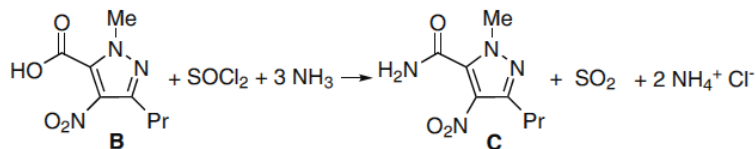
$$m_{H_2SO_4} = 1.35 * 10^3 * 1.84 = 2484 \text{ g}$$

$$m_{H_2O}(\text{lavage}) = 34 * 10^3 * 1 = 34000 \text{ g}$$

$$EMG = \frac{1.93 * 10^3}{1.59 * 10^3 + (11.705 * 63.01) + 55 + 2484 + 34000} = 0.05$$

Conclusion : Le produit B ne constitue que 5 % de la masse de la matière engagée ; 95 % de la matière est perdue.

2/ La deuxième étape de la réaction



Calcul de : η , E_{At} , E , IM , EMR et EMG

1- Le rendement : $\eta = \frac{n_C}{n_B} * 100 = \frac{m_C/M_C}{m_B/M_B} * 100 = \frac{m_C M_B}{m_B M_C} = \frac{0.92 * 213.19}{1 * 212.2} * 100 = 92 \%$

2- L'économie d'atomes est : $E_{At} = \frac{M_C}{M_B + M_{SOCl_2} + 3 * M_{NH_3}} = \frac{212.19}{213.19 + 118.97 + 3 * 17.03} = 0.55$

3- Le facteur : $E = \frac{M_{SO_2} + 2 * M_{NH_4^+ Cl^-}}{M_C} = \frac{M_B + M_{SOCl_2} + 3 * M_{NH_3} - M_C}{M_C}$

$$E = \frac{213.19 + 118.97 + 3 * 17.03 + 212.19}{212.19} = 2.8$$

4- L'Intensité massique : $IM = 1 + E = 1 + 2.8 = 3.8$

5- L'efficacité massique : $EMR = \frac{m_C}{m_B + m_{SOCl_2} + m_{NH_3}}$

$$EMR = \frac{0.92 * 10^3}{1 * 10^3 + (7.5 * 118.97) + (4 * 6 * 17.03)} = \frac{920}{1000 + 892.275 + 408.72} = 0.4$$

6- L'économie de matière globale :

$$EMG = \frac{m_C}{m_B + m_{SOCl_2} + m_{NH_3} + m_{Toluène} + m_{DMF} + m_{H_2O}(\text{Sol de } NH_3) + m_{H_2O}(\text{lavage})}$$

$$EMG = \frac{920}{1000 + 892.275 + 408.72 + (5 * 10^3 * 0.68) + (37 * 0.94) + (6 * 10^3 * 0.91 - 408.72) + (4 * 10^3 * 1)}$$

$$EMG = \frac{920}{1000 + 892.275 + 408.72 + 3400 + 34.78 + 5051.28 + 4000} = 0.06$$

Conclusion : Le produit C ne constitue que 6 % de la masse de la matière engagée ; 94 % de la matière est perdue.