

## LC3 : Chimie durable

**Niveau :** Lycée (STL option SPCL)

**Pré-requis :**

- Chimie organiques
- Solvant
- Catalyse

**REFERENCES :**

[1] Hagop DERMIDJIAN. La chimie verte. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-chimie-verte-1055>

[2] Hagop DERMIDJIAN. Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>

[3] <https://www.lactualitechimique.org/Syntheses-multi-etapes-sous-micro-ondes-en-solvant-ou-sur-support-solide-en-milieu-sec>

[4] Valéry PREVOST. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique, Nathan, p. 425-438.

[5] 40 expériences illustrées de chimie générale et organique (Elodie Martinand Lurin, Raymond Grüber –p254, Synthèse Chalcone.

[6] 100 manipulations de chimie organique et inorganique (J.Mesplède) (p266) et chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre (J.Girard) (pp 200-201)

Le temps affiché est sans écrire au tableau.

Affichage titre leçon sur slide 1

**Introduction :**

- Au cours du XXème siècle l'industrie chimique s'est considérablement développée si bien que la chimie fait maintenant partie intégrante de notre quotidien. En effet, au moins à une étape de fabrication des produits que nous consommons ou utilisons ont eu un lien avec l'industrie chimique.

- Aujourd'hui, la chimie constitue un pôle économique et social générant plus de 2000 milliards d'euros par an dans le monde et permettant de nourrir, soigner, créer des emplois...

- Cependant l'image de la chimie auprès du public s'est dégradée (voir slide 2 et 3). On peut penser à l'image de l'usine pétrochimique et au scandale de 2016 de boues rouges (calanques Marseille, usine Alteo Fe(OH)<sub>3</sub> du procédé Bayer).

À cela s'ajoutent d'autres scandales tels que la thalidomide (santé) ou à l'explosion d'un stock de nitrate d'ammonium (engrais pouvant devenir explosif au-delà d'une certaine température).

**Transition** : C'est en conséquences de tels évènements ainsi que de la pollution engendrée par l'industrie chimique qu'une « réforme de la chimie » s'est engagée.

## I. Enjeux de la chimie moderne [2 :15]

### a) Développement durable

- C'est en 1987 que la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement publie son rapport et popularise la notion de développement durable :

Définition (développement durable) : Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs [1].

- En 1990, les Etats-Unis adoptent la loi de prévention de la pollution appelée « Pollution Prevention ACT ». En adoptant cette loi, ils s'engagent à réduire les rejets pour prévenir la pollution plutôt que de traiter les déchets produits (cela s'applique aussi à l'industrie chimique).

### b) Les principes de la chimie durable

- En 1991, l'agence américaine pour l'environnement propose une définition de la chimie verte :

Définition (chimie verte) : La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. [1]

- Il est important de noter que le terme « dangereuses » fait référence : des dangers physiques (substances inflammables, explosives), des dangers toxicologiques (substances cancérogènes, mutagènes, poisons ...) ou dans dangers environnementaux (réduction de la couche d'ozone, réchauffement climatique).

- Cette définition n'étant pas assez précise, les chimistes américains Anastas et Warner ont introduit les 12 principes de la chimie vertes (voir slide3).

**Transition** : Aujourd'hui nous allons nous intéresser à 3 de ces principes:

- alternatives aux solvants polluants ;
- l'économie d'atomes ;
- limitation des dépenses énergétiques.

## II. Des synthèses durables [4 :50]

### a) Le rôle du solvant

- Dans une réaction chimique, le solvant a pour rôle de mettre en contact les réactifs : c'est un **support de réaction**.

- Dans l'industrie chimique, les solvants sont souvent des composés organiques volatils (appelés **COV**). En guise d'exemple on peut penser à l'éthanol ou à l'acétone, le THF. Ces COVs posent des problèmes environnementaux et sanitaires. En effet ils sont souvent inflammables ou toxiques. Par ailleurs la séparation du produit et du solvant en fin de réaction peut entraîner la perte du solvant ou des étapes coûteuses et polluantes.

- Un des aspects de la chimie durable consiste à minimiser l'utilisation des COVs.
- On peut utiliser par exemples des liquides biosourcées (que l'on rencontre dans la nature). Par exemple le limonène (voir sur internet sa structure, chirale, irritant) qui peut être utilisée comme solvant organique et solubilise les composées organiques. Ces solvants ont l'avantage d'être renouvelables et on issus du pétrole (recupère écorches agrumes). Utilisation nettoyage circuit imprimées et fuselage des avions.
- On peut aussi utiliser des fluides supercritiques. On peut penser au  $CO_2$  supercritique (point critique à 31°C et 74 bar) qui a la faculté d'être ni toxique ni inflammable et qui solubilise les composé organiques (décafeiner le café). La séparation entre le solvant et les produits est facile donc reutilisation du solvant.
- Une autre approche consiste à mettre au point des synthèses sans solvant, ce qui évite de devoir retirer le solvant à la fin (par exemple pour l'eau la température d'ébullition est de 100°C, il est coûteux en énergie d'évaporer le solvant).
- Nous allons maintenant présenter une expérience ; la synthèse d'une chalcone (aldolisation+crotonisation) qui se fait sans solvant. Les chalcones ont des propriétés antibactériennes, fongicides, anti-inflammatoires et même anticancéreuses.

Le slide 4 résume la manip

Explication manip : [5]

- Dans un mortier où l'on a préalablement broyé 400 mg de pastille de soude, on introduit en **proportions stoechiométriques** 10 mmol (1,3 mL) de **4-méthylacétophénone** et 10 mmol (1,2 mL) **4-méthoxybenzaldéhyde**. On fait le broyage au mortier devant le jury.
- On doit normalement obtenir un solide : la chalcone, on essore sur Buchner à l'eau pour se débarrasser de toute la soude (et les traces d'eau) puis on sèche à l'étuve. On peut faire l'essorage devant le jury.
- On peut **recristalliser à l'éthanol** si on le souhaite mais ça prend du temps... On propose de le faire en préparation.
- On propose ici de **mesurer la température de fusion au banc Koffler** du solide obtenu en préparation (dire à l'oral que l'on aurait pu faire un suivi CCM, UV visible). On s'attend à avoir une température de 98°C.

## EXPERIENCE 1

**- Il est important de remarquer que l'eau n'a été utilisée que pour le lavage mais pas pour faire la réaction.**

**Transition :** Un autre point important en synthèse durable est de s'assurer que l'on forme peu de sous-produits avec peu d'intérêt pour l'industriel et dont il faudra se débarrasser ou traiter. On va quantifier ceci avec la notion d'économie d'atomes.

## b) L'économie d'atomes [10 :00]

- On mesure traditionnellement l'efficacité d'un procédé chimique en calculant le rendement. Seulement, cette quantité ne reflète pas du tout le nombre de sous-produits (et possibles déchets) qui ont été formés pendant la suite de réactions chimiques.
- Le concept d'**économie d'atomes** permet de prendre en compte si un procédé minimise la quantité de déchets produits.

Définition (économie d'atomes) : L'économie d'atomes, que l'on notera EA, est définie comme le rapport de la somme des masses molaires des produits souhaités pondérées par leurs coefficients stoechiométriques sur la somme des masses molaires de tous les réactifs, également pondérées par leurs coefficients stoechiométriques. Comme il y a conservation de la matière, c'est également le rapport de la somme des masses molaires des produits souhaités pondérées par leurs coefficients stoechiométriques sur la somme des masses molaires de tous les produits, également pondérées par leurs coefficients stoechiométriques.

[voir 4 p. 432 pour autre définition similaire]

- Prenons un exemple à travers la synthèse de la chalcone que nous venons de montrer. Comme  $M_{C_9H_{10}O} = 134,18 \text{ g/mol}$ ,  $M_{C_8H_8O_2} = 136,15 \text{ g/mol}$  et  $M_{H_2O} = 18,0 \text{ g/mol}$  :

$$EA_{chalcone} = 1 - \frac{18,0}{134,18 + 136,15} = 93,3\%$$

- L'économie d'atomes est un critère comparatif entre deux synthèses d'un même produit. À priori la synthèse qui a l'économie d'atomes la plus grande est potentiellement la plus respectueuse de l'environnement.
- On peut aussi valoriser un sous-produit, auquel cas ils est considérée comme u produit souhaité vis-à-vis de l'économie d'atomes.
- Prenons l'exemple de deux synthèses différentes de l'ibuprofène, un médicament courant (antiinflammatoire non-stéroïdien).

Montrer les slides 4 et 5 [lire 2]

- Grâce à l'économie d'atomes on voit que la nouvelle façon de synthétiser l'ibuprofène (procédé BHC, 1990) est bien plus respectueuse des principes de la chimie durable que l'ancienne voie (procédé Boots) vis-à-vis de l'économie d'atomes. EN effet pour une production de 13000 tonnes d'ibuprofène 20000 tonnes de déchets par an seraient produits par le procédé Boots contre 0 pour le procédé BHC.
- Insister sur le fait qu'on peut même obtenir une économie d'atome de 100% si on valorise également l'acide éthanoïque.

**Transition** : La procédé BHC est meilleur que le procédé Boots puisqu'il génère moins de déchets, mais aussi car il est plus rapide et moins coûteux en énergie. C'est grâce au fait que les réactions de ce procédé sont **catalysées**. De manière générale, un des principes de la chimie durable est des réduire la consommation énergétique.

## a) Economie d'énergie [14 :05]

- Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction
- La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne, elle permet de :
  - réduire la consommation d'énergie
  - diminuer les efforts de séparation en augmentant la sélectivité des réactions (ex. catalyseurs enzymatiques stéréospécifique).
  - diminuer le nombre d'étapes de synthèse (ex ibuprofène, BHC, Ni, Pd).
- On connaît trois types de catalyse :
  - La catalyse homogène (catalyseur dans la même phase que les réactifs)
  - La catalyse hétérogène (catalyseur dans une phase différente que les réactifs)
  - La catalyse enzymatique (réaction accélérée par enzymes (protéines, enchainement acides aminés))
- La catalyse enzymatique est en général la plus recherchée car elle se fait à température ambiante, est extraite de la faune et la flore (biosourcée) et utilise des espèces biodégradables.
- Nous allons maintenant illustrer la catalyse enzymatique avec le navet!.

Explication manip : (dismutation de l'eau oxygénée par une enzyme d'un navet) [6]

- [https://www.youtube.com/watch?v=fHm\\_Qs3x\\_VQ](https://www.youtube.com/watch?v=fHm_Qs3x_VQ) (attention c'est du dioxygène qui est émis !)

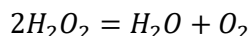
- Verser dans un bécher une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (signifie que 1L de solution peut libérer 20L de dioxygène dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1013 hPa).

- Y ajouter une rondelle de navet contenant l'enzyme appelée la **catalase du navet**.

- On observe qu'avant rien ne se produisait et qu'après ajout de la rondelle de navet, des bulles apparaissent à la surface du navet.

## EXPERIENCE 2

Interprétation : La catalyse enzymatique accélère la réaction de dismutation de l'eau oxygénée :



- L'utilisation d'appareils adaptées aux réactions souhaitées peuvent aussi diminuer la consommation d'énergie. Beaucoup de synthèses en laboratoire se font à l'aide de montages à reflux. Ces dispositifs impliquent une consommation énergétique importante avec des pertes thermiques conséquentes.

- C'est pourquoi on utilise maintenant des nouveaux procédés : photochimiques (lumière), sonochimiques (ultrasons) et micro-ondes (30 cm (1GHz) à 1 mm (300 GHz) quand cela est possible (ex/ micro ondes, solvant doit absorber micro ondes).

Montrer slide 6

Explication manip : ([3] p. 44-45)

- Introduire dans un erlenmeyer de 100 mL 500mg de benzile (2,4 mmol) et 8 mL d'éthanol à 95%.
- Mélanger puis ajouter 200 mg de tétrahydruoborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ , 5,3 mmol).
- Mélanger, recouvrir d'un entonnoir et mettre au micro-ondes 3 X 10 s à 800 W.
- Ajouter 10 mL d'eau puis ajouter goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique à 1mol/L (**dégagement de dihydrogène car  $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}^+ = \text{Na}^+ + 4\text{H}_2 + \text{B}^{3+}$  en milieu acide et  $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 4\text{H}_2 + \text{B(OH)}_3$  en milieu neutre ;  $\text{B(OH)}_3$  précipite alors que  $\text{B}^{3+}$  peut partir à un lavage à l'eau**) jusqu'à pH = 6.
- Refroidir dans un bain d'eau glacée.
- Filtrer sur Buchner avec de l'eau glacée
- (-Ne pas le faire mais possible recristallisation dans eau/éthanol)
- Après étuvage, caractériser l'hydrobenzoïne méso à la CCM, dissoudre dans éthanol et ccm, éluant : Éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 3:1 (v/v) (sachant que banc Koffler ( $T_f = 137\text{-}139^\circ\text{C}$ )).

### EXPERIENCE 3

- Comparer avec procédé montage à reflux trouvé dans littérature (puissance chauffe ballon  $\sim 150\text{ W}$ ). Dire que l'on peut comparer ce qui est comparable et que si le rendement reste le même alors faire 4 fois la première consomme moins d'énergie de une fois le montage à reflux. Dans tous les cas expliquer que la consommation d'eau est réduite. (**ATTENTION, DANS LE SLIDE LA QTT DE RÉACTIF N'EST PAS LA MÊME DANS LES 2 PROTOCOLES, LE GAIN D'ÉNERGIE N'EST PAS SI IMPORTANT**)

**Transition :** On s'est intéressé à la réduction des déchets, l'optimisation des réactions. On voudrait maintenant **savoir si on peut utiliser les déchets déjà produits par l'Homme afin de les revaloriser (si il y a le temps).**

#### III. Un regard neuf sur les ressources [20 :40]

##### a) Revalorisation du $\text{CO}_2$

Voir [4]

- Aujourd'hui, l'activité industrielle humaine (utilisation des hydrocarbures dérivant du pétrole en majorité) rejette environ 40 gigatonnes de dioxyde de carbone par an. Peut-on trouver une utilisation à tout ce  $\text{CO}_2$  ?
- Comme il a déjà été dit, le  $\text{CO}_2$  supercritique est un solvant intéressant du point de vu de la chimie durable. Il permet de réaliser l'extraction de la caféine du café, ou encore le traitement des bouchons de liège du vin (retirer chlorophénols et chloroanisoles responsables du goût de bouchon)
- Peut être utilisé pour rendre eau gazeuse.
- Peut être utilisé pour **photosynthèse au sein d'organismes biologiques comme microalgues**. Production de dioxygène et développement biomasse ( lipides, glucides, ...) [22 :50]

**Conclusion :** On a vu que les différents principes sont pas séparés mais se recouvrent. On a présenté le procédé BHC qui est plus respectueux de l'environnement, mais souvent il faut faire des compromis entre les différents principes et les objectifs industriels.

On peut montrer des étiquettes du solvant pour montrer leur caractère CMR sur slide ex : dichlorométhane.

Pour BOOTS, comme il y a beaucoup plus d'étapes le rendement est moins bon.

Sur la S thalidomide les liaisons du C\* sont mal mises.

Mécanisme chalcone :

