

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] Olympiades 2010 : Etude d'un lait. URL : <http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>

[4] Valéry PREVOST. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique, Nathan.

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 leur fabrication, l'essentiel 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). On peut penser au scandale de 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 événements ainsi que de la pollution massive engendrée par l'industrie chimique qu'une « réforme de la chimie » s'est engagée.

I. Enjeux de la chimie moderne

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.

- 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.

- 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 verte (voir slide3).

Transition : On va illustrer certains de ces principes à travers cette leçon.

II. Des synthèses durables

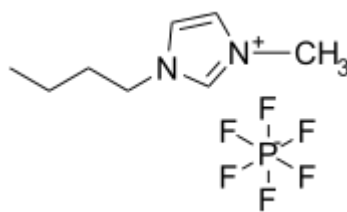
a) Le rôle du solvant

- 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. Ces COVs posent des problèmes environnementaux et sanitaires. En effet ils sont souvent inflammables ou toxiques.

- Un des aspects de la chimie durable consiste à minimiser l'utilisation des COVs.

- On peut utiliser par exemples des liquides ioniques (sels possédant température de fusion basse,



parfois en dessous de la température ambiante). (exemple : hexafluorophosphate+butylmethylimidazolium). Ces solvants ont plusieurs avantages, ils sont notamment non volatils et non inflammables. Seulement ils sont toxiques et chers (mais recyclables).

- 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 apparemment bien les composé organiques.

- 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 : (protocole dans dossier appelé chalcone 1-4)

- 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). 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 qui n'ont pas d'intérêt pour nous. On va quantifier ceci avec la notion d'économie d'atomes qui est introduite dans la partie suivante.

b) L'économie d'atomes

- 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.

- 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 $M_{H_2O} = 18,0 \text{ g/mol}$:

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

- D'un point de vue de la chimie durable ceci est convenable.

- Nous allons maintenant montrer grâce à l'économie d'atomes que plusieurs procédés chimiques conduisant à la formation du même produit souhaité peuvent être plus ou moins intéressantes du point de vue de la chimie durable. Nous allons baser notre discussion sur la synthèse de l'ibuprofène (anti-inflammatoire).

Montrer les slides 4 et 5

- Grâce à l'économie d'atomes on voit que la nouvelle façon de synthétiser l'ibuprofène (procédé BHC) est bien plus respectueuse des principes de la chimie durable que l'ancienne voie (procédé Boots). EN effet 13000 tonnes de déchets par an 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, cela va être l'objet de la prochaine partie.

a) Economie d'énergie

- 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
- diminuer la quantité de réactifs utilisés

- 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))

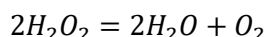
- La catalyse enzymatique est en général la plus recherchée car elle se fait à température ambiante, est extraite de la faune et la flore (biosourcée) et utilise des espèces biodégradables.
- Nous allons maintenant illustrer la catalyse enzymatique.

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

- 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 :



- 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)).

Montrer slide 6

Explication manip : (protocole dans pdf xavier bataille p.18, explication acidification dans pdf Complement_TP_micro_onda)

- 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 (NaBH₄, 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 $NaBH_4 + 4H^+ = Na^+ + 4H_2 + B^{3+}$ en milieu acide et $NaBH_4 + 4H_2O = NaOH + 4H_2 + B(OH)_3$ en milieu neutre ; $B(OH)_3$ précipite alors que 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 au banc Koffler (Tf = 137-139°C)

EXPERIENCE 3

- Comparer avec procédé montage à reflux trouvé dans littérature (puissance chauffe ballon ~ 150 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.

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.**

III. Un regard neuf sur les ressources

a) Revalorisation du 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 CO_2 ?
- Comme il a déjà été dit, le 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, ...)

b) Exemple d'un plastique biosourcé

Explication manip : (Etude d'un lait, [3])

- Introduire environ 50 mL de lait dans un bécher de 250 mL et le porter à environ 40°C au bain marie en agitant.
- A 40 °C, arrêter le chauffage et ajouter goutte à goutte en agitant avec baguette de verre 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 10% (vérifier au papier pH que pH~4,5, sinon continuer ajout).
- On observe une précipitation (le lait caillé)
- (- Ne pas le faire mais on pourrait filtrer sur Buchner pour obtenir le « gâteau »)

EXPERIENCE 4

- On obtient un plastique (malheureusement non biodégradable). Mais sur le même principe on peut

obtenir la galathite (caséine + formol $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$). C'est un plastique dur qui se travaille manuellement, il ne se moule pas **mais est biodégradable.**

(les caséines sont des protéines qui constituent la majeure partie des composés azotés du lait **Montrer slide 7 qui montre les acides aminés constituant la chaîne de la caséine)**

Conclusion : Bien qu'aujourd'hui l'industrie chimique ait mauvaise presse, elle sera probablement au cœur de la transition vers un mode de vie plus durable et responsable