

LC03 CHIMIE DURABLE

30 mai 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

- *Chimie verte. Chimie durable*, **Antonioti**, Ellipses → tout est dans le titre
- *Physique-chimie Terminale S : Programme 2012*, **Cop-pens**, Nathan Sirius, 2012 → Biocarburant
- **La chimie expérimentale 2**, **JFLM** → Synthèse de l'ester de poire, biocarburants
- *Manipulations commentées de chimie organique*, **Drouin** → Synthèse de la chalcone
- *BUP 799* → CO2 supercritique
- <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787#d0e38> → Boots VS BHC

Prérequis

- Groupements caractéristiques (ester)
- Dosage
- Oxydoréduction
- Formules topologiques
- Catalyse

Expériences



Table des matières

1 Matière première et produit fini	2
1.1 Biocarburants	2
1.2 Bioplastiques	3
2 Economie d'énergie et d'atomes	3
2.1 Economie d'énergie	3
2.2 Economie d'atomes	4
3 Chimie verte et solvant	5
3.1 Réaction sans solvant	5
3.2 CO2 Supercritique (à adapter selon le temps)	6

Introduction

✦ Antonioti

On a tous conscience d'un des grand enjeux auquel se confronte l'humanité en ce moment (autre que le covid-19), c'est la lutte contre la destruction de l'environnement. Bien entendu, la chimie est un milieu qui s'y prête très bien. On appelle chimie verte l'utilisation d'une chimie qui tend à limiter l'impact négatif de la chimie sur l'environnement et l'homme. La chimie verte est composée de 12 principes énoncés en 1998 :

- **P1** : Il est préférable d'éviter la formation de déchets plutôt que de les traiter ou de dépolluer une fois qu'ils sont formés.
- **P2** : Les méthodes de synthèse doivent être conçues de façon à maximiser l'incorporation de toutes les substances utilisées au cours du procédé dans le produit final.
- **P3** : Concevoir des synthèses chimique faisant appel à des réactifs et conduisant à des produits les moins dangereux possibles pour l'humanité et pour l'environnement
- **P4** : Concevoir des produits chimiques moins toxiques à propriétés égales (ou meilleures).
- **P5** : Limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires.
- **P6** : Minimiser la dépense énergétique
- **P7** : Quand c'est techniquement et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables.
- **P8** : Eviter d'utiliser des groupements temporaires tels que des groupements protecteurs, activateurs , auxiliaires chiraux ou autres.
- **P9** : Utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stoechiométriques.
- **P10** : Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation.
- **P11** : Analyser en continu pour écarter la pollution inutile.
- **P12** : Limiter les risques d'accident.

1 Matière première et produit fini

1.1 Biocarburants

✦ Sirius

Les biocarburants sont des alternatives au pétrole. Il se classe en trois catégories :

- **Biocarburants de première génération** : Biocarburant synthétisé à partir de produits alimentaires comme l'huile de colza. Problème : ça rendre directement en concurrence avec la production de nourriture
- **Biocarburants de seconde génération** : Synthétisé à partir des parties non comestibles des plantes cultivées. Problème : mobilise une grande surface (estimée à 2 millions d'hectares en 2010).
- **Troisième génération** : obtenus à partir d'algues. Encore à l'étude mais résoud le problème des deux précédentes générations.

Intéressant : ✦ JFLM 2 : La synthèse d'un ester qui servirait de carburant à partir d'huiles végétales a été concluant. C'est une manière de recycler des huiles usagées, la carburant synthétisé ne contient pas de composé doufré et la CO2 rejeté fait partie du cycle du carbone.

Principes : 4, 7

1.2 Bioplastiques

Il y a deux types de Bioplastiques :

- **Bioplastiques biosourcés** : issus de matières végétales (maïs, colza, ricin). Ce sont des matières renouvelables, au bilan carbone réduit mais ils rentrent en concurrence avec l'alimentation.
- **Bioplastiques biodégradables** : Un plastique est dit biodégradable s'il se dégrade qu'au moins 90 % en 6 mois.

Dégradation d'un film plastique biodégradable dans l'eau

☞ Jeulin



En préparation, faire le film biodégradable . Pour cela, il faut utiliser le kit JEULIN.

Le chauffage et les acides permettent de désorganiser la structure de l'amidon et de favoriser la ramification. Le glycérol joue le rôle de plastifiant.

On peut ensuite introduire devant le jury un bout de ce polymère dans un bécher rempli d'eau chaude et il sera parti d'ici quelques minutes (donc penser à revenir dessus).

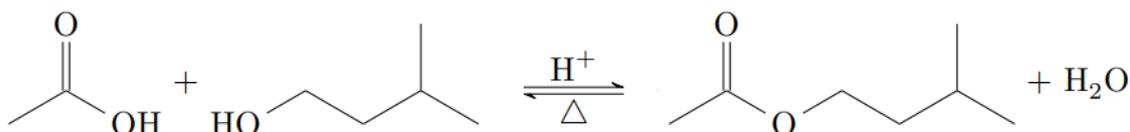
Principes : 3, 10

On a parlé pour l'instant que des réactifs et des produits finis. Il reste encore à analyser la synthèse en elle-même, et plus particulièrement son coût en énergie et en atomes.

2 Economie d'énergie et d'atomes

2.1 Economie d'énergie

On souhaite réaliser la synthèse d'un ester de poire et donc de réaliser une estérification. On cherche à former l'éthanoate de 3-méthylbutyle à partir du 3-méthylbutan-1-ol et de l'acide acétique :



On emploie une catalyse acide afin d'augmenter la vitesse de la réaction. En présence d'eau, le rendement maximal est de 69 % mais il peut être augmenté en évaporant l'eau. L'eau est l'espèce avec la plus basse température d'ébullition ici :

Espèce	$T_{\text{éb}}$ (°C)	M (g mol ⁻¹)	μ (D)	d (20 °C)
Acide éthanoïque	117,0	60,0	1,4	1,049
3-méthylbutan-1-ol	130,0	88,2	-	0,815
Éthanoate de 3-méthylbutyle	142,0	130,2	-	0,876
Eau	100,0	18,0	1,86	1,00

On va donc l'évaporer par chauffage par micro-ondes.

Synthèse d'un ester de poire au micro-ondes

⚡ JFLM2



Matériel :

- four à micro-ondes
- erlenmeyer de 10 mL
- 2 pipettes graduées de 5mL
- 1 pipette pasteur
- 1 thermomètre

Produits :

- 3- méthylbutan-1-ol
- acide éthanoïque glacial
- acide sulfurique concentré

Prélever 1.5 mL d'acide éthanoïque glacial et 3,0 mL d'alcool et les mettre dans un erlenmeyer. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et placer le mélange dans le four pendant 30 s à 100W environ 4 fois.



Détermination du rendement

⚡ JFLM 2



On veut déterminer la quantité d'acide acétique qu'il reste après estérification. On utilise pour cela de la soude mais attention : il reste de l'acide sulfurique dans le bécher. L'acide sera dosé en premier puis enfin l'acide acétique. On peut repérer l'équivalence avec de la phénolphaléine. Il faut donc connaître à l'avance la quantité d'acide sulfurique introduite. On a à l'équivalence :

$$n_F = V_{eq}[HO^-] - n_{acide}$$

Le rendement vaut donc...

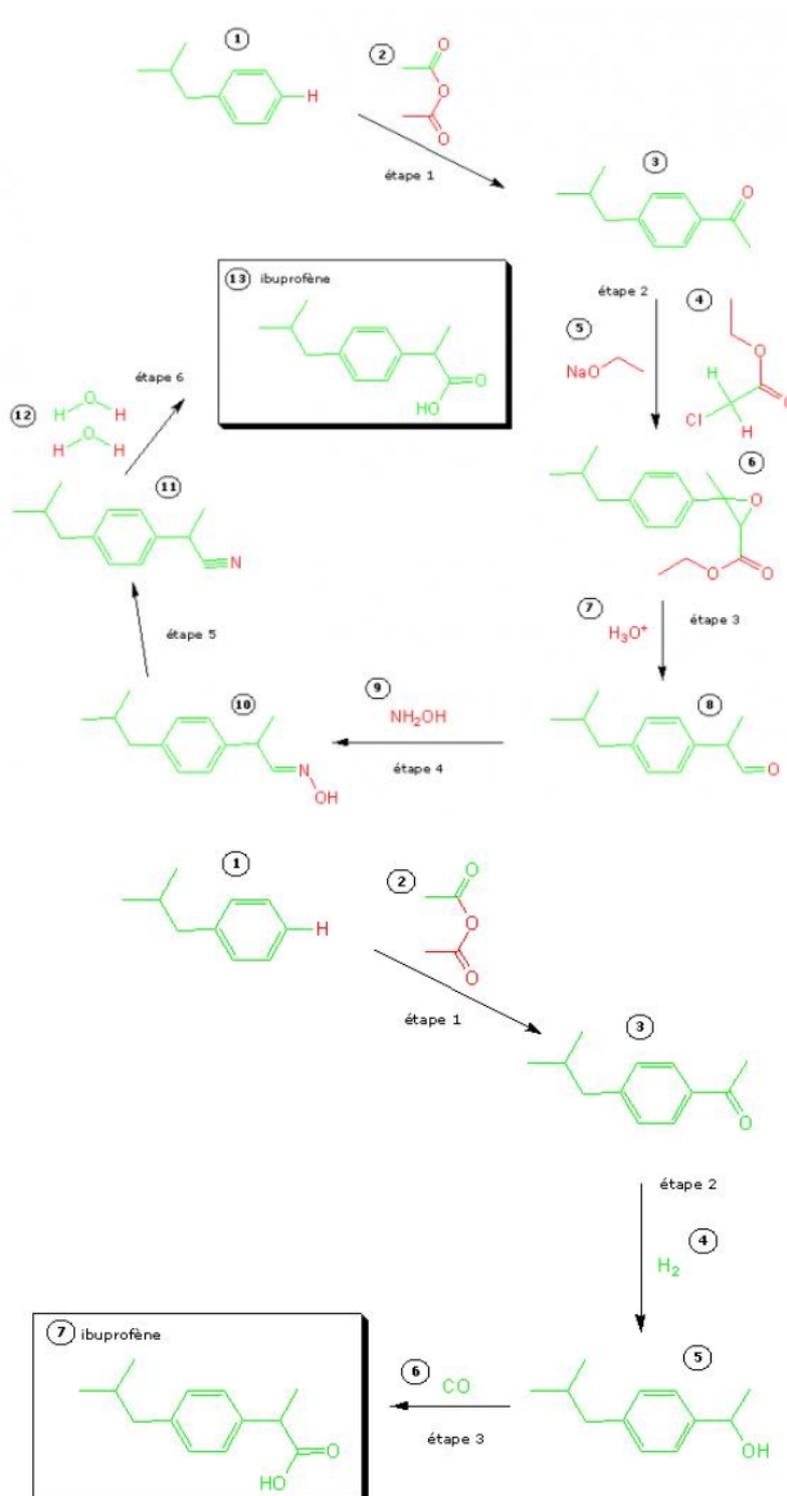
Principes : 6, 9

2.2 Economie d'atomes

On s'intéresse à la synthèse de l'ibuprofène. En 1960, la société *Boots* brevète une synthèse en 6 étapes. Mais en 1990, la société *BHC* en propose une en 3 étapes, catalysées et sans déchet. Afin de différencier l'efficacité de ces deux procédés, nous introduisons l'utilité atomique :

$$UA = \frac{\sum_i a_i M - i(\text{produits})}{\sum_i a_i M - i(\text{reactifs})}$$

Pour la synthèse imaginé par *Boots*, on a $UA=0.4$ alors que pour celle utilisé par *BHC*, on a $UA=0.774$. Pour mettre des chiffres plus concret là dessus : pour la production de 13 000 tonnes d'ibuprofène, la synthèse de *Boots* produit 20 000 tonnes de déchets alors que la synthèse de *BHC* en produit que 4 000 tonnes. De plus, le seul sous-produit de la synthèse proposée par *BHC* est l'acide éthanoïque qui est fortement utile.



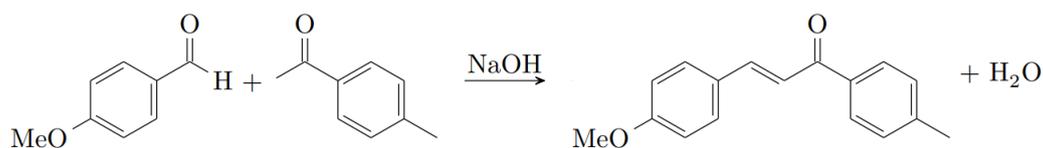
⚡ Il y a un aspect encore important dont nous n'avons pas parlé : le solvant dans lequel les réactifs sont mis.

3 Chimie verte et solvant

3.1 Réaction sans solvant

➤ Drouin, chapitre VIII, manip 90, p.330

Quoi de mieux pour éviter d'utiliser un solvant dangereux ou cher ou polluant... que de ne pas avoir de solvant ?



Synthèse de la chalcone

☞ Drouin



Dans un mortier, placer 680 mg (5.0 mmol) de 4-méthoxybenzaldéhyde, 670 mg (5.0 mmol) de 4-méthoxyacétophénone et 200mg (5.0 mmol) de NaOH. Broyer pendant environ 5 à 10 minutes jusqu'à ce que le mélange se solidifie et se morcelle en petits fragments. Ajouter 10 ml d'eau, mélanger et filtrer avec un entonnoir conique à verre fritté (18 mm de diamètre, porosité 4). Rincer avec 5 mL d'eau distillé le pilon et le mortier. Laver le solide avec de l'eau puis laisser sécher sous pression réduite pendant 10 minutes.

Principes :2,5, 9

3.2 CO₂ Supercritique (à adapter selon le temps)

☞ Sirius, BUP779

Les extractions peuvent être réalisées selon trois procédés :

- extraction à l'eau
- extraction par solvant organique
- extraction par solvant supercritique

Le CO₂ supercritique peut être utilisé pour la fabrication de café décaféiné pour extraire la caféine. Le CO₂ supercritique permet de solubiliser la plupart des espèces organiques de faible masse moléculaire comme la caféine. Pour le CO₂, le point critique est à $P_c = 73.8$ bars et $T_c = 31^\circ\text{C}$. Il y a donc peu besoin de chauffer mais il faut par contre imposer une pression assez importante. Néanmoins, pour des raisons de santé, d'impact sur l'environnement, de goût et de saveur, l'extraction au dichlorométhane a été abandonnée pour celle au CO₂ supercritique.

Questions

Chalcone : Quel type de réaction? Premier intermédiaire? Mécanisme? Comment caractériser chalcone? Qu'est-ce qu'on attend? Pourquoi $T_{\text{fusion}}(\text{brut}) < T_{\text{fusion}}(\text{pur})$? Pourquoi révélation CCM sous UV?

Ester : Pourquoi utilisé acide sulfurique? Définition catalyseur? Pourquoi pas HCl? Pourquoi éliminer l'eau? Comment faire sans micro-onde avec montage de chimie orga? Comment ça marche?

Pourquoi le sulfate de cuivre anhydre devient bleu en présence d'eau? Pourquoi bleu? Quel niveau?

Polymère : Structure nylon? Quel mécanisme de formation? Polymère des sacs plastiques? Polymère des pulls polaires?

Autre : comment réutilisé CO₂?

Remarques

-