

MC 9 - Impact environnemental en chimie expérimentale

Lise Boutenègre & Raphaël Rullan

| Élément imposé – Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Table des matières

1	Application des principes de la chimie verte en vue de la réduction de l'impact expérimental en chimie industrielle	2
1	Matériel	2
2	Protocole	3
2.1	Synthèse classique par activation thermique	3
2.2	Synthèse micro-ondes	3
2.3	Distillation de l'acétone	3
3	Autour de la manipulation	3
2	Extraction de métaux et impact environnementaux	5
1	Matériel	5
2	Lixiviation par fer blanc	6
3	Lixiviation par technique électrochimique	6
4	Autour de la manipulation	8
3	Manipulation imposée : Détermination d'une enthalpie standard de réaction	8
1	Matériel	9
1.1	Dosage du peroxyde d'hydrogène	9
1.2	Détermination de l'enthalpie standard de la dismutation du peroxyde d'hydrogène	9
2	Traitement de la manipulation	9
2.1	Dosage du peroxyde d'hydrogène	9
2.2	Traitement de la partie sur la détermination de l'enthalpie standard de réaction	11

Introduction

La chimie est en fait dans tous les domaines de nos vies. Néanmoins, c'est également une science qui est à l'origine d'un grand nombre de déchets. Par exemple en France, les déchets chimiques dangereux correspondent à environ 1.2 millions de tonnes de déchets (entre 2008-2014). Les enjeux relatifs à l'environnement et la pollution deviennent de plus en plus important dans nos sociétés. Le retraitement des déchets chimique est également un enjeux de taille. 12 principes ont donc été définis comme des principes de la chimie verte pour tendre à une utilisation de la chimie plus respectueuse de l'environnement. De nombreux procédés industriels ont été réadapté pour respecter ces principes. On peut par exemple citer la synthèse de l'ibuprofène. La molécule a été découverte en 1960 par la société Boots et la synthèse qu'ils ont breveté reposait sur 6 étapes stoechiométriques qui a permis de produire des milliers de

tonnes d'ibuprofène par an pendant des années mais qui produisait encore plus de déchets. En 1990 la société BHC a créé une synthèse bien plus respectueuse de l'environnement qui réduit grandement les sous produits et utilise des procédés catalysés. La comparaison des utilisations atomiques permettent de montrer que le procédé Boots a une UA de 40% quand le procédé BHC a une UA de 77%, de plus son seul déchet peut être retraité et purifié facilement ainsi on peut considérer que l'UA est de 100%. Les procédés verts sont recherchés par les entreprises car ils permettent non seulement de polluer moins mais ils permettent aussi de diminuer les coûts car ils diminuent les frais de retraitement de déchets ainsi que la diminution du nombre d'étapes et donc une augmentation de la capacité de production. L'idée d'un procédé vert est donc de cumuler la non dangerosité du procédé et la rentabilité de celui-ci.

1 Application des principes de la chimie verte en vue de la réduction de l'impact expérimental en chimie industrielle

Remarque – Niveau où on peut le faire : L2 ou L3

Réaction multicomposante de Biginelli
(Source : actualité chimique mai 2009 page 42 ; série de TP 3)

1 Matériel

Réactif	Concentration	Remarques
urée		
benzaldéhyde		
acétoacétat d'éthyle		
éthanol		
Acide chlorydrique	37% (12M)	

Tableau 1 – Réactifs

Le tableau d'avancement complet est celui présenté dans la Figure 1

Réactifs	M (g.mol ⁻¹)	Eq	d	T _r (°C)	T _{eb} (°C)	Sécurité
Urée	60,06	1		132-135		-
Acétoacétate d'éthyle	130,14	1.52 eq.	1.029	-	181	-
Benzaldehyde	106.12	1 eq.	1.044		178	H302 + H312 - H315 P264 - P270 - P280 - P301 + P312 + P330 - P302 + P352 + P312 - P501

Figure 1 – Récapitulatif du nombre d'équivalent

Il faudra également disposer d'un micro-onde et d'un montage de distillation.

2 Protocole

2.1 Synthèse classique par activation thermique

- Dans un ballon tricol de 100 mL, introduire 750 mg d'urée, 1.3 mL de benzaldéhyde, 2.4 mL d'acétoacétate d'éthyle, 5.0 mL d'éthanol et 10 gouttes d'acide chlorhydrique à 12 mol.L^{-1}
- Lancer l'agitation et porter à reflux pendant 1h30.
- L'urée se dissout et la solution doit prendre une coloration jaune/verte.
- Après 30 min la solution doit devenir jaune pâle.
- Refroidir avec un bain de glace à environ 273 K.
- Filtrer sur Buchner et laver le solide avec de l'éthanol froid.
- Si temps, recristalliser dans l'éthanol

2.2 Synthèse micro-ondes

- Placer dans un erlenmeyer les mêmes quantités que précédemment. Couvrir d'un entonnoir.
- Mettre au micro-onde à 1000 W 4x20s. Agiter entre chaque chauffage et ajouter de l'éthanol si nécessaire.
- Récupérer le solide et filtrer et laver à l'éthanol froid.
- Recristalliser dans l'éthanol s'il y a le temps.

2.3 Distillation de l'acétone

- Laver la vaisselle pour la Biginelli (micro-onde) avec de l'acétone. **RÉCUPÉRER L'ACÉTONE.**
- Faire un IR de l'acétone récupérée. Et peser la masse d'acétone de lavage.
- Faire une distillation de cette acétone. Mettre un thermomètre en tête de colonne et noter la température de palier. Arrêter quand toute l'acétone est passée.
- Peser la masse d'acétone récupérée et faire un IR.

Remarque – Caractérisations : CCM avec les réactifs, le brut (éluant : cyclohexane/acetate d'éthyle 2 :8); IR des réactifs, du brut et du produit recristallisé s'il y a eu le temps; RMN produit; point de fusion ($T_{fus} = 206 - 207$)

Remarque – **Gestes manipulateurs montrés** : Réaction avec Micro-onde, filtration-lavage, caractérisation : RMN, IR, CCM, point de fusion

3 Autour de la manipulation

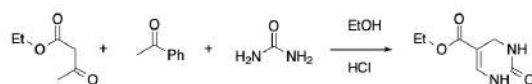


Figure 2 – Équation bilan de la réaction de Biginelli

C'est une réaction multicomposante : c'est une réaction qui assemble en une seule étape plus de trois produits de départ dans une structure finale. C'est une approche importante et un axe de recherche actif en chimie car cela répond bien aux problématiques de chimie verte : en effet, on limite le nombre d'étapes et les produits qui sont formés. Cela fait partie des nouveaux types de synthèse avec

la synthèse parallèle qui permettent d'éviter un certain nombre de problématiques liées aux mélanges. Autre grande réaction multicomposante : Ugi 1959.

Ce type de réaction permet également de limiter le temps de manipulation, donc les pertes et diminue les risques pour l'expérimentateur. ici, cette réaction permet d'obtenir des composés naturels. On peut utiliser des catalyseurs acide de Lewis et comparer les rendements. D'un point de vue chimie verte : la réaction peut être analysée comme suit :

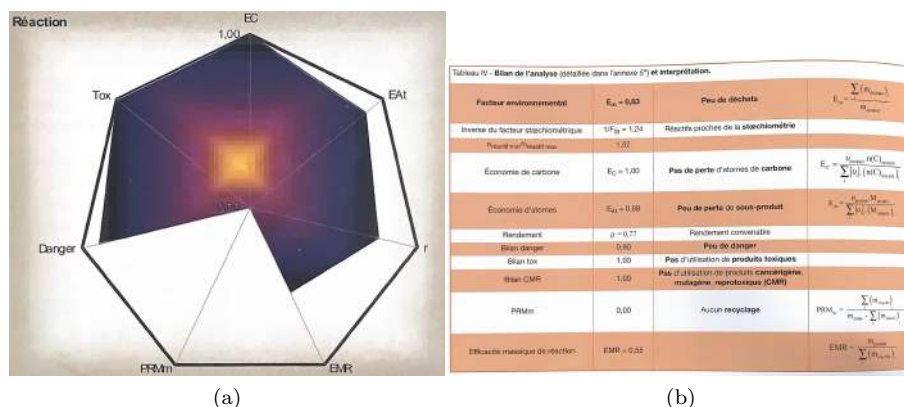


Figure 3 – Chimie verte et Biginelli. source : actualité chimique mai 2009

Remarque – Calcul du Facteur environnemental : Pour calculer l'économie d'atome d'une réaction le facteur E a été introduit par Sheldon, il est défini comme la somme des masses molaires des déchets réalisés au cours de la réaction sur la masse molaire du produit désiré. On peut par la suite définir l'utilisation atomique U.

$$E = \frac{\Sigma M(\text{dechets})}{M(\text{produit})}$$

$$U = \frac{1}{1 + E}$$

On a donc une utilisation atomique qui est d'autant plus importante que E est petit. C'est donc le facteur E que l'on cherche à limiter. Ici cette réaction présente un facteur E nul car aucun atome n'est supprimé de la molécule. Les facteurs E et U tiennent compte uniquement des atomes conservés ou non entre réactifs et produits or cela ne donne pas d'indication sur la toxicité ou non des produits qui sont employés. Pour cela il est possible d'introduire un facteur Q appelé **facteur environnemental** qui tient compte de tous les facteurs auxiliaires tels que la toxicité des sous produits, la facilité de séparation,... C'est alors le produit $E \times Q$ qui est le facteur le plus intéressant car si l'économie d'atome est un critère important de la chimie verte la dangerosité et la toxicité des solvants l'est aussi ainsi que le coup énergétique des réactions.

On peut calculer la quantité d'électricité nécessaire par chauffage et pour le micro-onde. Pour le micro-onde : $E = P \times t = 1000 \times 80 = 80 \times 10^3 \text{ J}$ ou encore en kWh : $1 \times 0.22 = 0.22 \text{ kWh}$ soit 0.004 centimes d'euros. On fait de même pour la plaque. On voit qu'il y a quand même un avantage à utiliser le micro-onde.

D'un point de vue mécanistique, bien qu'ancienne, celui-ci n'est pas encore pleinement déterminé. En effet plusieurs propositions ont été faites mais il n'y a pas encore consensus.

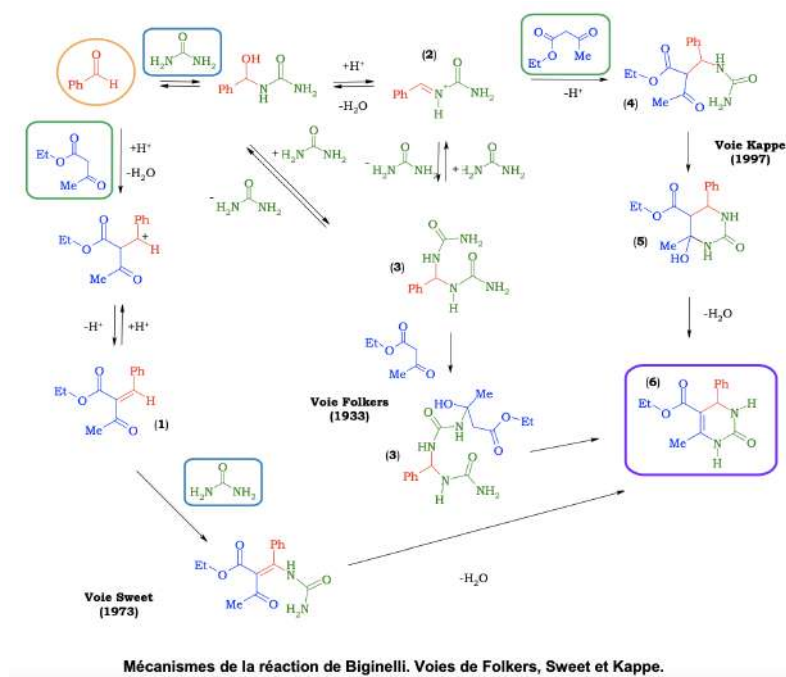


Figure 4 – Mécanismes proposés pour la réaction de Biginelli. source : actualité chimique mai 2009

2 Extraction de métaux et impact environnementaux

Lixiviation du cuivre
BUP 790, Protocole remanié.

Définition – Lixiviation : désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol ou dans un substrat contenant des produits toxiques

Pour le cuivre : la source principale est la chalcoppyrite (CuFeS_2). Ce qui représente 50% de la production. La teneur varie entre 0.5 et 5% dans le minéral. L'extraction se fait principalement par jet d'acide sulfurique sur les minerais. Ça représente 18 millions de tonne de cuivre.

1 Matériel

Liste des réactifs :

- Solution H_2SO_4 à 0.5 mol L^{-1}
- Oxyde de cuivre(II)
- Sulfate de fer(III) : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Fer Blanc désétamé
- Thiocyanate de potassium
- Solution NaOH à 10 mol L^{-1}
- Cérite
- Sulfate d'ammonium

Matériel spécial :

- Électrodes de cuivre et de plomb
- Électrolyser
- Ampèremètre

2 Lixiviation par fer blanc

Protocole

Reconstitution du minerai

1. Peser 0.5 g d'oxyde de cuivre et 0.5 g de sulfate de fer.
2. Les mélanger

Lixiviation

1. Dissoudre le minerai dans 100 mL d'acide sulfurique à 0.5 mol L^{-1} dans un erlenmeyer
2. Ajouter 5 g de morceaux de fer blanc désétamé sous agitation lente.

Remarque — Manipulation qualitative pour observer une décoloration partielle de la solution et une déposition de cuivre sur le fer.

3 Lixiviation par technique électrochimique

Protocole

Reconstitution du minerai

1. Peser 0.5 g d'oxyde de cuivre et 0.5 g de sulfate de fer.
2. Les mélanger

Remarque — Le sulfate de fer représente l'impureté majoritaire présente dans un minerai de cuivre.

Dissolution du minerai

1. Placer le minerai dans 50 mL d'acide sulfurique à 0.5 mol L^{-1} dans un erlenmeyer.
2. Agiter la préparation pendant 5 min en chauffant à 100°C .
3. Faire un test pour vérifier la présence de fer avec du thiocyanate dans un tube à essai.

Précipitation du fer

1. Ajouter à la solution g de sulfate d'ammonium et agiter jusqu'à dissolution. *Au besoin ajouter un peu d'eau et chauffer pour atteindre la dissolution complète.*
2. **Possible de réaliser un dosage pour vérifier la réactivité des deux espèces successives. Par pHmétrie on ne voit qu'un seul saut à cause d'un écart de pKa trop faible. Faire un dosage conductimétrique.**
3. En mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ajouter de la soude à 10 mol L^{-1} jusqu'à atteindre un pH compris entre 4,5 et 5. *Un précipité brun/rouge apparaît. Environ 10 mL.*
4. Filtrer sur papier filtre (*mettre deux papiers et prévoir de changer de filtre au cours de la filtration*). Puis filtrer sur célite avec une couche de célite d'environ 4/5 cm.
5. Faire un test avec le filtrat pour vérifier l'absence de fer avec du thiocyanate dans un tube à essai.

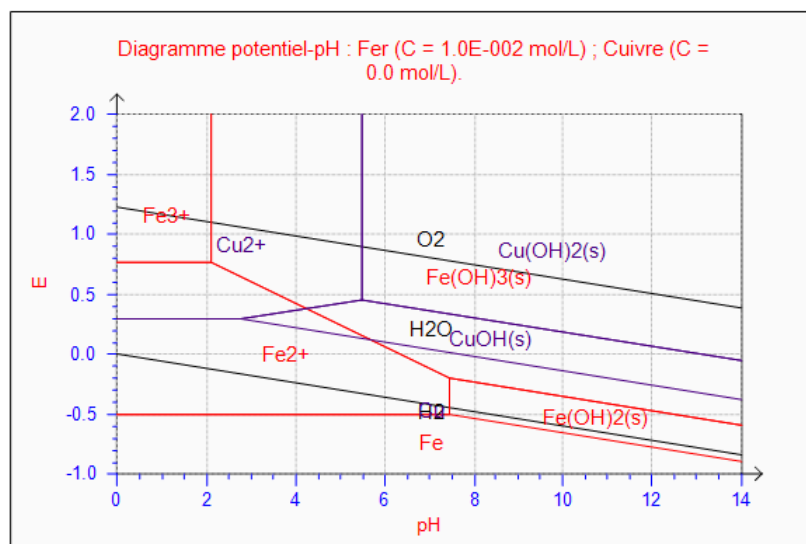


Figure 5 – Diagramme E-pH du couple Fer/Cuivre étudié lors de cette réaction.

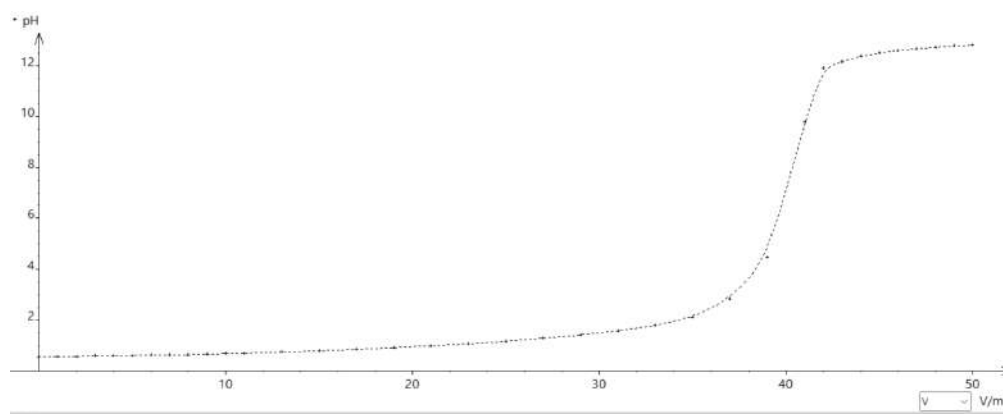


Figure 6 – Courbe $\text{pH} = f(V)$ tracé pour des ajouts avec une solution de NaOH à 5 mol L^{-1}

Électrolyse du cuivre

ATTENTION : Peser les électrodes AVANT et APRÈS.

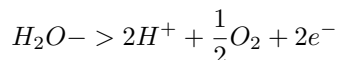
1. Effectuer une électrolyse du filtrat de l'étape précédente avec une cathode en cuivre et une anode en plomb avec un courant $i = 0,7 \text{ mA}$ ou $E = 4,5 \text{ V}$
2. Comparer le poids de la cathode avant et après l'électrolyse.
3. Conclure quant à l'efficacité du procédé.

Remarque – Le cuivre en solution va se déposer sur la cathode de cuivre au cours de la réaction. Faire le test caractéristique du cuivre au bout d'une heure. Voir s'il en reste. Le faire au début aussi dans des petits tubes à essais

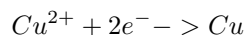
4 Autour de la manipulation

Les équations d'électrolyse sont :

— à l'anode :



— à la cathode :



Le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu est 0.337 V On peut calculer en prenant le temps d'électrolyse le rendement faradique :

$$\eta = \frac{\text{quantité d'électrons utilisés pour la transformation}}{\text{quantité d'électrons passés}} \quad (1)$$

Or on sait que :

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (2)$$

Donc :

$$dq = i \times dt \quad (3)$$

et,

$$dq = e \times n \quad (4)$$

Ainsi, le nombre total d'électrons qui sont passés est :

$$n = \frac{i \times dt}{e} \quad (5)$$

On peut calculer le nombre d'électrons qui sont passés en utilisant la masse de cuivre formée en n'oubliant pas que deux électrons sont échangés :

$$n = \frac{m_{form.}}{M} \quad (6)$$

Donc on a :

$$\eta = \frac{2 \times e \times m_{form.}}{i \times dt \times M} \quad (7)$$

3 Manipulation imposée : Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Remarque — Cette manipulation peut être mise au niveau Terminale pour le titrage et au niveau L1 pour la deuxième partie.

On s'intéresse ici aux solutions d'eau oxygénée : solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène. C'est beaucoup utilisé en industrie et dans la vie courante : blanchiment de la pâte à papier, antiseptique, traitement des eaux, blanchir les cheveux...

Ces solutions aqueuses sont métastables, elles se dismutent en eau et en dioxygène. (Mettre les diagrammes E-pH ou chopper les potentiels red-ox).

Objectifs — Déterminer le titre de la solution diluée et le pourcentage massique de peroxyde d'hydrogène et l'enthalpie standard de dismutation.

Réactif	Concentration	Remarques
Solution d'eau oxygénée	3% en masse	irritante pour les yeux mais pas pour la peau
permanganate de potassium	$2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	
acide sulfurique	2 mol.L^{-1}	
eau du robinet		
nitrate de fer (III)	0.1 mol.L^{-1}	

Tableau 2 – Liste des réactifs

1 Matériel

1.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène

La solution de permanganate de potassium est étalonnée à $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage se fera en milieu acide, la concentration en acide sera de l'ordre de 0.2 mol.L^{-1} . Titrage potentiométrique. On utilise une ECS/(électrode d'argent) comme électrode de référence et une électrode de platine pour faire l'électrode de travail. On dilue par 10 la solution de $[\text{H}_2\text{O}_2]$

1.2 Détermination de l'enthalpie standard de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

Détermination de la capacité thermique du calorimètre :

- Placer dans le calorimètre 50 mL d'eau du robinet à 50° . Attendre un peu.
- Ajouter 50 mL de l'eau du robinet à température ambiante.
- Noter la température finale.

On remonte à la masse en eau. Faire des incertitudes.

Détermination de l'enthalpie standard de décomposition de l'eau oxygénée :

- Vider la bouteille thermos sans l'essuyer
- Y placer successivement 60 mL d'eau oxygénée à 3% en masse et 40 mL d'eau. Noter T quand c'est stable.
- Ajouter 10 mL d'une solution de nitrate de fer. Agiter pour homogénéiser. C'est un catalyseur.
- Reboucher rapidement le calorimètre et noter la température toutes les minutes pendant 20 min.

Remonter à l'enthalpie standard de dismutation.

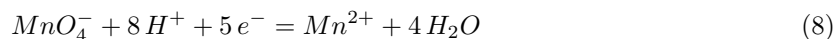
2 Traitement de la manipulation

2.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène

Les couples mis en jeu pour ce dosage sont :

- $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ avec $E^0 = 1.51 \text{ V} (/ \text{ESH})$
- $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ avec $E^0 = 0.69 \text{ V} (/ \text{ESH})$

On fait une échelle des potentiels standard pour montrer que c'est possible. Les équations rédox sont donc :



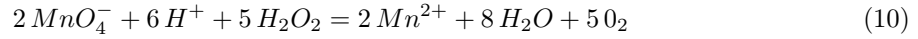
et



	$2 MnO_4^-$	$6 H^+$	$5 H_2O_2$	$2 Mn^{2+}$	$8 H_2O$	$5 O_2$
$V=0$	0	excès	$c_{02}V_0$	0	0	0
$V < V_{eq}$	ϵ	excès	$\frac{c_{02}V_0 - CV}{V_0 + V}$	$2 \frac{CV}{V_0 + V}$	Excès	$5 \frac{CV}{V_0 + V}$
$V = V_{eq}$	ϵ	excès	ϵ	$2 \frac{CV_{eq}}{V_0 + V_{eq}}$	excès	$5 \frac{CV_{eq}}{V_0 + V_{eq}}$
$V > V_{eq}$	$\frac{C*(V - V_{eq})}{V_0 + V}$	excès	ϵ	$2 \frac{CV_{eq}}{V_0 + V}$	excès	$5 \frac{CV_{eq}}{V_0 + V}$

Tableau 3 – Tableau d'avancement de la réaction

L'équation totale de la solution est donc :



On se place dans une solution acide pour ne pas forme de H_2O^- base conjuguée du couple : H_2O_2/H_2O^- .

L'équation de cette réaction est :



On calcule K. On a n=10 ici.

$$K = 10^{\frac{10}{0.06}(E_{ox} - E_{red})} \quad (12)$$

On fait l'application numérique :

$$10^{136} \quad (13)$$

$K > 1$ donc la réaction est favorisée ce qui rend possible le titrage. Pour que le titrage se fasse, il faut qu'une réaction soit totale, rapide et unique. On peut tracer le tableau d'avancement.

Tracer les courbes i-E de la solution. Et expliquer le problème de l'équivalence. Le potentiel est un potentiel mixte mal défini. Avant l'équivalence, le potentiel est fixé par le couple de l'eau oxygénée, après par celui du permanganate de potassium. D'où la forme de la courbe. On utilise les équations de Nernst :

— Avant l'équivalence :

$$E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[H^+]^2 \cdot 5 \frac{CV}{V_0 + V}}{\frac{c_{02}V_0 - CV}{V_0 + V}} \right)$$

$$E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[H^+]^2 \cdot CV}{c_{02}V_0 - CV} \right)$$

— Après l'équivalence :

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[H^+]^8 \cdot 2 \frac{CV_{eq}}{V_0 + V}}{\frac{C(V - V_{eq}) - CV}{V_0 + V}} \right)$$

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[H^+]^8 \cdot 2CV_{eq}}{C(V - V_{eq}) - CV} \right)$$

— A l'équivalence on a un potentiel mixte peu stable : O_2/Mn^{2+} .

Au milieu potentiel mixte. Discussion autour des incertitudes sur la concentration.

On a $\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5}$. L'incertitude sera donc une incertitude composée :

$$U([H_2O_2]) = [H_2O_2] \sqrt{\left(\frac{U([MnO_4^-])}{[MnO_4^-]}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V)}{V}\right)^2} \quad (14)$$

On négligera l'incertitude sur le voltmètre. On applique des distributions rectangulaires pour les incertitudes de lecture. On prend un intervalle de confiance à 95 avec un coefficient de Student égale à 2. Le résultat est donc :

$$[H_2O_2] = () \text{ mol.L}^{-1} \quad (15)$$

On remonte ensuite au titre :

$$p = \frac{m_{solut}}{m_{1Ldesolution}} \quad (16)$$

On peut remonter aussi à la concentration comme étant :

$$[H_2O_2] = \frac{p}{11.2} \quad (17)$$

La masse molaire de H_2O_2 est de 34 g.mol^{-1}

Remarque – Si la solution n'est pas assez acide alors ce n'est pas Mn^{2+} qui se forme mais l'oxyde de manganèse MnO

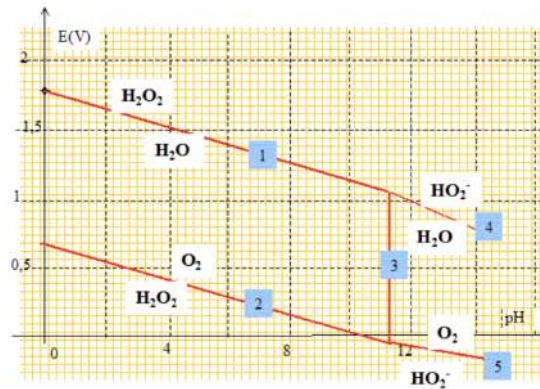


Figure 7 – Diagramme E-pH

2.2 Traitement de la partie sur la détermination de l'enthalpie standard de réaction

Pour déterminer la masse en eau, on réalise des incertitudes de type A (si on a le temps). L'équation nous permettant de calculer cela est :

$$\Delta H \approx \Delta U = 0 \quad (18)$$

parce qu'on est dans un calorimètre et qu'on est dans le cas d'une phase condensée.

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad (19)$$

$$c(m_{eau} + m_{liq1})(T_f - T_1) + cm_{liq2}(T_f - T_2) = 0 \quad (20)$$

Donc on a :

$$m_{eau} = -\frac{(m_{liq1})(T_f - T_1) + m_{liq2}(T_f - T_2)}{(T_f - T_1)} \quad (21)$$

Et on remonte à la masse en eau du calorimètre ce qui est incroyable.

Pour ce qui est de la détermination de l'enthalpie standard de réaction. On part du même principe.

$$\Delta H = 0 \quad (22)$$

$$\Delta H_{reac} + \Delta H_2 = 0 \quad (23)$$

$$\Delta H_{reac} = -mc\Delta T \quad (24)$$

Le nitrate de fer doit être introduit pour accélérer la cinétique de la réaction. C'est un catalyseur très utilisé en chimie pour la synthèse de l'amidure de sodium, des réactions orga ou encore utilisé en joaillerie. Formule : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O})$. A faire avec et sans catalyseur pour voir la différence.