

LC03 - Chimie durable (Lycée)

Clément (de la Salle et Colléaux)

17 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

| | |
|---|--|
| ↻ <i>Physique-Chimie TS Hachette, Dulaurand et Duruphty</i> | → ch.17 p.438 : une chimie pour un développement durable |
| ↻ <i>Chimie TS Belin 2012</i> | → p.250 CO ₂ supercritique |
| ↻ Approche doc | → Pas mal de trucs qu'on retrouve |
| ↻ Drouin | → Synthèse d'une chalcone p.330 |
| ↻ <i>Florilège de chimie pratique, Daumarie</i> | → Ester de poire p.13 |
| ↻ JFLM2 | → Aussi l'ester de poire |
| ↻ Document | → Des détails pour le procédé sol-gel |
| ↻ Une vidéo | → Des sacs plastiques biodégradables |
| ↻ Article de S. Sarrade et K. Benaissi | → CO ₂ supercritique |
| ↻ bon site <i>Florilège de chimie pratique, Daumarie</i> | → ester de poire |

Prérequis

➤ Polymères

Expériences



Table des matières

| | |
|---|----------|
| Table des matières | 1 |
| 1 Choix de la matière première | 3 |
| 1.1 Réactifs | 3 |
| 1.2 Solvants | 3 |
| 2 Optimisation des procédés | 5 |
| 2.1 Économie d'atome | 5 |
| 2.2 Chimie douce | 7 |
| 2.3 Maximisation du rendement | 8 |
| 3 Gestion des déchets | 8 |
| 3.1 Matériaux recyclables ou biodégradables | 9 |
| 3.2 Valorisation du CO ₂ | 9 |

Programme

| | |
|---|---|
| Apport de la chimie au respect de l'environnement Chimie durable : - économie d'atomes ; - limitation des déchets ; - agro ressources ; - chimie douce ; - choix des solvants ; - recyclage. Valorisation du dioxyde de carbone. | Extraire et exploiter des informations en lien avec : - la chimie durable, - la valorisation du dioxyde de carbone pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement. |
|---|---|

FIGURE 1 – Programme de TS générale

Introduction

Parler de Lubrizol? La chimie lourde c'est pas cool... En fait quand on parle de chimie durable, on pense souvent à chimie verte, mais c'est plutôt un astucieux équilibre entre écologie, social et économique (cf. joli petit graph *↗ Hachette p.438*). Pour ce qui est de l'économie, l'être humain est naturellement capable de trouver ce qui l'arrange le mieux. On ne peut pas en dire autant de l'écologie et c'est pourquoi, le plus gros effort pour une chimie "durable", c'est de se concentrer sur la chimie verte.

Les douze principes qu'on peut projeter au tableau sans les détailler :

1. **La prévention de la pollution à la source** en évitant la **production de résidus**.
2. **L'économie d'atomes et d'étapes** en **optimisant l'incorporation des réactifs dans le produit final**.
3. **La conception de synthèses moins dangereuses** grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. **La conception de produits chimiques moins toxiques** avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. **La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse**.
6. **La limitation des dépenses énergétiques** avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. **L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles**. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5% des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20% en 2010 . Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. **La réduction du nombre de dérivés** en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
9. **L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stoechiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs** plus efficaces et minimisant les risques de manipulation et de toxicité.
10. **La conception des produits en vue de leur dégradation finale** dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. **La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques**. Il s'agit d'être capable de détecter et si possible de quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces.
12. **Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre** pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

On fait les regroupements en fonction de notre plan :

1. **Matières premières**
2. **Procédés**

3. Déchêts

On peut aussi parler des 60 prières par terre dans la poudrière requises par le Stupeflip Crew mais on s'est dit que les 12 principes c'est déjà pas mal. Et est-ce que le jury connaît le Stup ?

1 Choix de la matière première

1.1 Réactifs

🚩 *Hachette, p.444*

Le premier truc qui vient à l'esprit quand on parle de chimie verte est l'utilisation de ressources fossiles pour la chimie actuelle. Les plastiques sont partout blablabla et sont formés à partir de pétrole donc c'est mal blablabla (évoquer le terme de bilan carbone qui est dégueulasse avec 2 kg de pétrole pour 1 kg de plastique) . Autre problème : sa destruction. Les images de bouteilles en plastiques polluant les océans sont monnaie courante et de manière générale la pollution plastique est en violation évidente des principes de la chimie verte et de **principe 7**. On estime que 79 % du plastoc finit dans les décharges ou dans la nature

Par opposition aux plastiques issus de la pétrochimie, ie les pétroplastiques, on produit aujourd'hui des **bioplastiques** qui peuvent être classés en deux catégories (🚩 *Hachette, p.440*) :

- les bioplastiques provenant directement de matières premières : les **plastiques bio-sourcés**. Ces plastiques, à base d'huile de maïs, ricin, colza,..) ont des performances similaires aux pétroplastiques mais le bilan carbone est bien meilleur (la synthèse chlorophyllienne consomme le CO₂ qui est à effet de serre). Inconvénients : le classique duel culture pour la nourriture / culture pour les bioplastiques, utilisation de l'eau, coûts de production, quantités énormes nécessaires, la ricine c'est un poison.. Exemple des biocarburants 🚩 *Hachette, p.444* : E10 (10% d'éthanol dans le mélange à la pe-pom) éthanol (sucre de betterave et algues).
- on qualifie de bioplastiques des platisques (peu importe leur provenance) des plastiques biodégradables (*La biodégradation est la décomposition de matières organiques par des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues. cf Wiki*). La biodégradabilité est définie par la norme européenne EN13342 qui stipule que le matériau doit atteindre 90 % de biodégradation en 6 mois.

Définition : Plastique bio-sourcés

Les plastiques bio-sourcés sont des plastiques fabriqués à partir de composants naturels renouvelables.

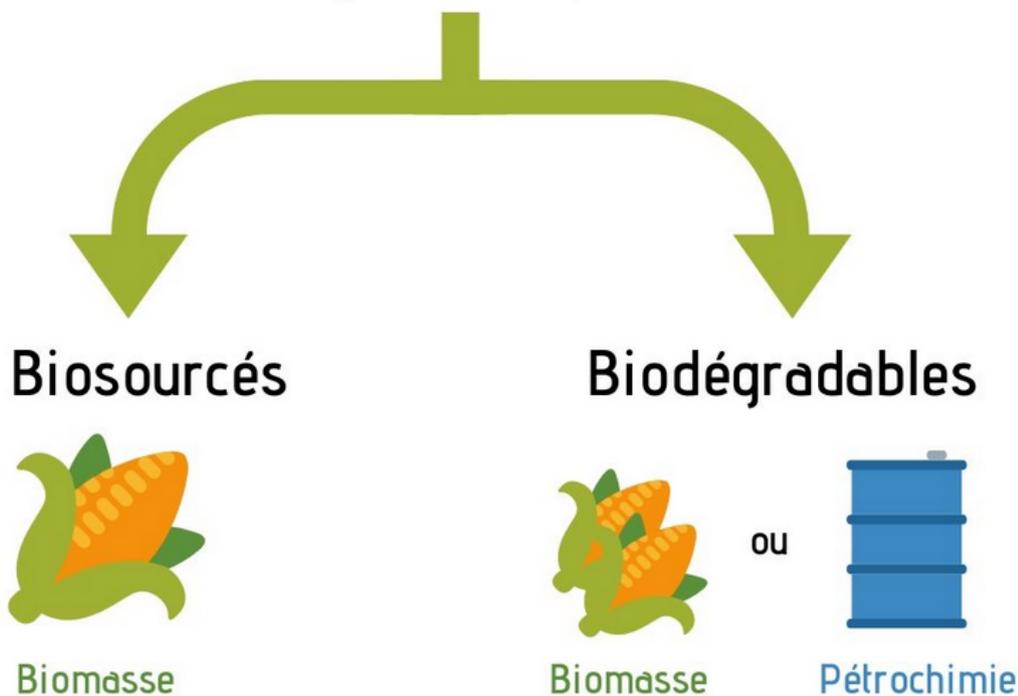
Définition : Biodégradation

La **biodégradation** est la décomposition de matières organiques par des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues.

1.2 Solvants

🚩 *Hachette, p.442*

Bioplastiques



| Solvant | $\mu(D)$ | ϵ_r | Type | Dangers |
|-------------------|----------|--------------|-------------------|---|
| Cyclohexane | 0 | 1.0 | Apolaire |  |
| Toluène | 0.4 | 2.4 | Apolaire |  |
| Éther diéthylique | 1.1 | 5.7 | Polaire aprotique |  |
| Dichlorométhane | 1.5 | 8.9 | Polaire aprotique |  |
| Propanone | 2.7 | 20.7 | Polaire aprotique |  |
| Acide éthanoïque | 1.5 | 6.2 | Polaire protique |  |
| Éthanol | 1.7 | 24.3 | Polaire protique |  |
| Eau | 1.8 | 78.5 | Polaire protique | |

TABLE 1 – Quelques solvants et leurs principales propriétés (en particulier les précautions à prendre)... L'eau c'est cool :)

On présente vite fait ce tableau ([LC15 - Solvants](#)) qui n'a pour but que de montrer la dangerosité des solvants! Dans tous les solvants que vous utilisez au labo, le seul inoffensif c'est l'eau (c'est bien

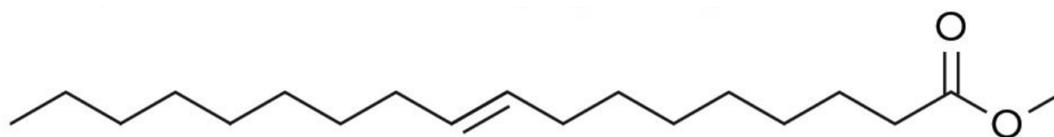
foutu quand même hein ?). Malheureusement, l'eau est utilisable dans beaucoup de domaines (agriculture notamment) ce qui fait qu'on ne peut pas l'utiliser tout le temps, surtout que des fois l'eau c'est pas le bon solvant. On cherche donc à minimiser l'utilisation des solvants nocifs pour l'homme (donc tous) en vertu du **principe 5**.

De plus, tous les solvants possédant une chaîne carbonée (donc beaucoup) sont produits à partir du craquage du pétrole qui est une ressource fossile (sérieux ?)(genre je me répète). Une réflexion de 30 sec ainsi que le principe **principe 7** nous fournissent une nouvelle raison de limiter l'utilisation des solvants ou d'en choisir des d'origines renouvelables.

Et comme si ça ne suffisait pas, selon le **▲ Hachette, p.442**, les solvants représentent près d'un tiers des Composés Organiques Volatils émis dans l'atmosphère.

On présente alors plusieurs alternatives (on en revient toujours au Stup) :

- utilisation de solvants d'origine végétale (*agrosolvants*). Exemple des Esters Méthyliques d'Acides Gras (EMAG) obtenus par réaction entre le méthanol (obtenu par fermentation donc tranquille) et les acides gras provenant des huiles végétales. Oléate de méthyle à partir de l'acide oléique du soja. Peu inflammable, peu volatils (T_{eb} supérieure à 330°) et non irritants mais toujours le problème des cultures.



Oléate de méthyle.

- le mieux ça reste de se passer totalement de solvant ! Cas des réactions sans solvants et de la synthèse de la chalcone (le protocole des images vient du **▲ Drouin**) :

| *Super, mais si on fait nimp avec ces super réactifs c'est pas cool!*

2 Optimisation des procédés

2.1 Économie d'atome

▲ Hachette p.446

Prenons l'exemple de la production du phénol. C'est un composé très important notamment utilisé comme intermédiaire réactionnel par exemple dans la synthèse de l'aspirine. Historiquement il existe le phénol était créé selon le procédé BASF :



Mais aujourd'hui, 95% de la production mondiale est due au procédé HOCK :



Et le reste c'est le procédé DOW :



On remarque qu'à chaque fois, on obtient des produits non-désirés à l'issue de la synthèse. Mais dans le premier cas, ces produits résiduels sont plus lourds... On peut donc se dire que l'on a perdu plus de masse atomique.

Préparation initiale pour les manip de la leçon

Dans un mortier en porcelaine, placer 680 mg^a (5,0 mmol) de 4-méthoxybenzaldéhyde, 670 mg^b (5,0 mmol) de 4-méthylacétophénone et 200 mg (5,0 mmol) de NaOH solide^c. Broyer le mélange pendant environ 5-10 min^d jusqu'à ce que le mélange se solidifie et se morcelle en petits fragments.

Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout intimement en délogeant le solide se trouvant sur les parois du mortier à l'aide du pilon ou d'une spatule.

Réaliser **très soigneusement** la filtration décrite ci-dessous afin d'obtenir la solution à titrer. Préparer un second mortier pour la leçon qui servira à faire la filtration en direct. Au choix, broyer également en direct ou non.

a. \simeq 0,60 mL

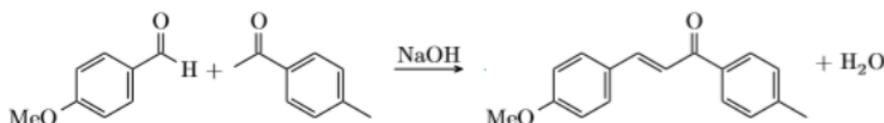
b. \simeq 0,65 mL

c. Cette réaction peut être adaptée à des quantités plus importantes avec des résultats similaires.

d. Le mélange doit rapidement devenir jaune et pâteux.

Intérêt de la synthèse sans solvant : pas besoin de le recycler, d'autant plus qu'il serait utilisé en bien plus grande quantité que les réactifs.

Réaction de formation d'une chalcone à partir de 4-méthoxybenzaldéhyde et de 4-méthylacétophénone avec catalyse basique (aldolisation + crotonisation = condensation aldolique *aka* réaction de Claisen-Schmidt) :



Synthèse d'une chalcone - filtration

➤ Drouin

⊖ 5 min

Filtrer la suspension à l'aide d'un entonnoir conique à verre fritté (Ø18 mm, porosité 4^a). Rincer le mortier et le pilon avec 5 mL d'eau distillée qui sont aussi filtrés. Laver le solide avec une nouvelle portion de 5 mL d'eau distillée, tasser à l'aide d'un tapon et laisser sécher sous pression réduite durant 10 min^b. Récupérer le filtrat^c.

a. Porosité 2 selon JFLM.

b. Cette toute dernière étape ne sera donc pas, bien entendu, réalisée en leçon.

c. Pour la manip faite en direct, ce n'est donc pas la peine.

Définition : Économie d'atomes

Cette perte est quantifiée dans un nombre appelé **économie d'atome**, défini comme :

$$EA = \frac{\sum_{\text{produits}} b_i M_i}{\sum_{\text{réactifs}} a_i M_i}$$

Avec au numérateur la somme sur les produits **d'intérêt**. Les coefficients stoechiométriques des réactifs sont notés a_i et pour les produits c'est b_i . Ce rapport quantifie la proportion de la masse utile en réactifs. Plus il est proche de 1, moins il y a de pertes.

Exemples

On peut calculer l'économie d'atomes pour les trois procédés :

Basf EA = 36.7%

Hock EA = 61.8%

Dow EA = 60.3%

On retrouve bien que le premier est claqué au sol : on perd des atomes plus lourds. En pratique le procédé HOCK est très largement utilisé car il nécessite beaucoup moins d'énergie... Or comme les gros producteurs sont très soucieux de l'environnement et qu'ils envisagent un effondrement imminent de la civilisation, ils préparent une société plus résiliente en utilisant, à l'avantage de l'espèce humaine et dans le respect de la biodiversité, des procédés moins impactants et peut-être encore un peu utilisables (dans une moindre mesure) dans la politique de décroissance qu'ils pronent. EN FAIT NON, LA THUNE !

On check les critères 2 et 8.

2.2 Chimie douce

Si c'est vert c'est bien, alors doux ça doit être pas mal non plus... Mais qu'est-ce qu'on entend par là? L'idée c'est d'utiliser des atomes pas trop durs, sinon ça raye le parquet.

haha

En vrai la chimie douce, c'est l'utilisation de méthodes moins coûteuses énergétiquement. En pratique, ça veut dire qu'on va préférer chauffer moins fort, se placer à plus basse pression et catalyser les réactions dans la mesure du possible.

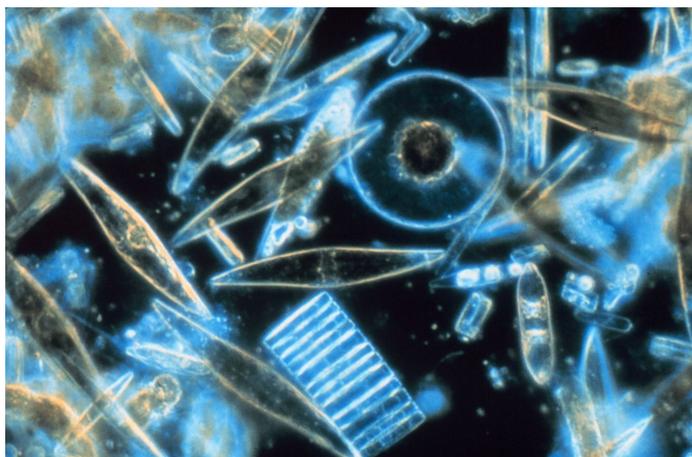


FIGURE 2.1 – Diatomés marins au microscope (source WIKIPÉDIA)

Pour ça, on s'inspire souvent du vivant qui fait si bien les choses *#LoveNature #Back2theRoots #Hashtag*. Par exemple les diatomés sont des microalgues qui s'entourent d'un squelette de silice (comparable au verre). Le processus d'élaboration de la carapace est le suivant *🔪 Hachette p.441* : il s'agit d'une polymérisation (*pré-requis izi win*) de TMOS (tétraméthoxysilane) $\text{Si}(\text{OH})_4$ en silice SiO_2 (élimination d'eau).

Ce procédé de polymérisation forme un gel, utilisé par exemple dans la santé pour transporter un médicament dans le corps humain, on encore en aérospatiale dans les matériaux. On ne peut pas obtenir de ce gel un matériaux compact comme le verre que l'on connaît, à cause de l'eau évacuée par la polymérisation qui rend la substance pateuse. C'est un processus mis au point en 1930.

Ce procédé ce fait à température et pression ambiante, ce qui en fait une méthode de chimie douce. Il répond aux critères

- 1 : Production d'eau
- 2 : La silice et l'eau sont valorisées dans le produit final (l'eau pour l'aspect de gel... Par déshydratation on obtient de la poudre, inutilisable!)
- 3 : Chimie douce
- 4 : La silice n'a aucun pictogramme pas gentil :)
- 5 : Pas de solvant ?
- 6 : Chimie douce
- 8 : Pas de protection / déprotection
- 12 : Aucun risque d'accident

Un peu plus de détails ici.

2.3 Maximisation du rendement

🔪 Hachette p.445

La réaction d'estérification que l'on souhaite réaliser est la formation de l'éthanoate de 3-méthylbutyle à partir du 3-méthylbutan-1-ol et de l'acide acétique :

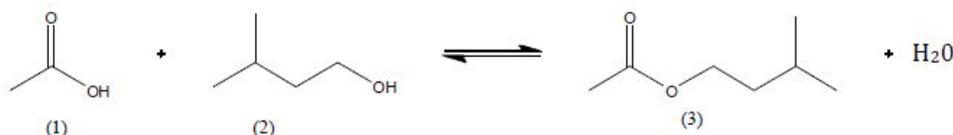


FIGURE 2.2 – Bilan de la réaction

Nous réalisons une catalyse acide et nous chauffons afin d'augmenter la vitesse de réaction. Mais cette réaction atteint un rendement maximal de 67%. Il est possible d'augmenter le rendement en retirant l'eau formée. Regardons quelles sont les propriétés des molécules en présence pour choisir une méthode.

| Espèce | T_{eb} (°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 |

L'eau a la température d'ébullition la plus basse. Chauffer plus que pour simplement augmenter la vitesse de réaction (mais pas trop parce que chimie douce quand même) permet donc de la faire sortir du milieu réactionnel tout en y gardant les réactifs et le produit recherché. Il est alors théoriquement possible, en retirant toute l'eau formée, de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification de manière à obtenir un rendement final de 100%.

L'eau et l'acide éthanoïque possèdent un moment dipolaire non nul. Il est alors possible de chauffer le milieu réactionnel par micro-ondes. Le principe du chauffage est simple : les micro-ondes produites sont un champ électromagnétique, selon lequel s'orientent les dipôles de molécules polaires. Les frictions intermoléculaires qui en résultent sont à l'origine du chauffage.

Expérience : Synthèse d'un ester de poire au micro-ondes

🔪 JFLM2 ou Daumarie p.13 (au pire Hachette p.445)

⌚ 5 min

Prélever 1,5 mL d'acide éthanoïque glacial et 3,0 mL d'alcool, les mettre dans l'erlenmeyer. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et placer dans le four à micro-ondes pendant 30 s à 100 W plusieurs fois (4 fois?). Ouvrir le four et vérifier à l'odeur caractéristique de l'ester formé que la réaction est bien terminée (sinon, une odeur désagréable d'acide éthanoïque persiste). On a formé de l'acétate de 3-méthylbutyle.

Si on a le temps, on peut ensuite faire le calcul du rendement par titrage de l'acide éthanoïque restant (colorimétrique avec phénolphthaléine). Attention, il y a aussi de l'acide sulfurique dans le mélange... À doser en préparation !

Les critères du parfait petit chimiste éco-friendly vérifiés sont : le 2 et le numéro gagnant... le 8!

3 Gestion des déchets

3.1 Matériaux recyclables ou biodégradables

🚩 *Hachette p.440*

🚩 *LC02 - Polymères*

Dans la mesure du possible, le principe 10 suggère de prévoir l'évolution du produit après la synthèse. Il peut y avoir deux possibilités :

- Recyclable
- Biodégradable

Hélas, il existe de rares chaînes de production sur terre, dotées d'une mauvaise conscience, qui n'en n'ont rien à battre de la manière dont le produit créé va être traité. Il est difficile d'avoir des données vraiment fiables mais les stats les plus avantageuses de la France donnent un taux de recyclage de 20% à 26% environ (source1 pas claire et source2 de 2018). Bon on va pas se mentir, c'est pas beaucoup et encore ce chiffre est gonflé quand on sait qu'il ne prend en compte que le recyclage sur le sol français et donc pas l'envoi de déchets dans d'autres pays (coucou la Malaisie). Bon je suis mauvaise, langue, la France commence à punir ce genre de pratique (article de 2019).

Ah oui, la chimie! Et bah on peut s'amuser à trouver de nouveaux matériaux, en prenant en compte leur fin de vie et non pas juste leur consommation. Par exemple la société Solubag créer des sacs plastiques biodégradables qui se solubilisent dans l'eau, et ne laissent pas de résidus nocifs (petite vidéo et deuxième petite vidéo)... Bon difficile de trouver des sources autres que celles provenant directement de la société donc, prenons ça avec des pincettes. J'en ai marre des "solutions miracles" :/

Manip' : Polymères biodégradables

Le kit Jeulin fait ça il paraît!? 🚩 *LC02*

3.2 Valorisation du CO₂

🚩 *Article de S. Sarrade et K. Benaïssi*

Le plus connu des sous-produits c'est le CO₂, un gaz à effet de serre et donc on a pas envie d'en produire! Mais quand on a pas le choix, autant le réutiliser! Et en fait c'est super utile!

Mais c'est quoi déjà un fluide super critique?

Définition : Fluide supercritique

On qualifie de **fluide supercritique** l'état de la matière soumise à une forte pression et à une forte température. On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique

Les propriétés de cet état de la matière sont intermédiaires entre les propriétés liquides et gazeuses : une masse volumique élevée comparable à celle des liquides, un coefficient de diffusivité intermédiaire à celui des liquides et des gaz, et une faible viscosité proche de celle des gaz.

Pourquoi le CO₂ particulièrement ?

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus utilisé car il présente des avantages notables : il est nontoxique, non polluant, non inflammable, et est largement disponible à haute pureté et à des coûts modérés. De plus, ses coordonnées critiques sont modérées (température critique $T_c = 31^\circ\text{C}$, pression critique $P_c = 73,8$ bar), ce qui en fait un solvant « vert » ayant des applications industrielles tout à fait innovantes .

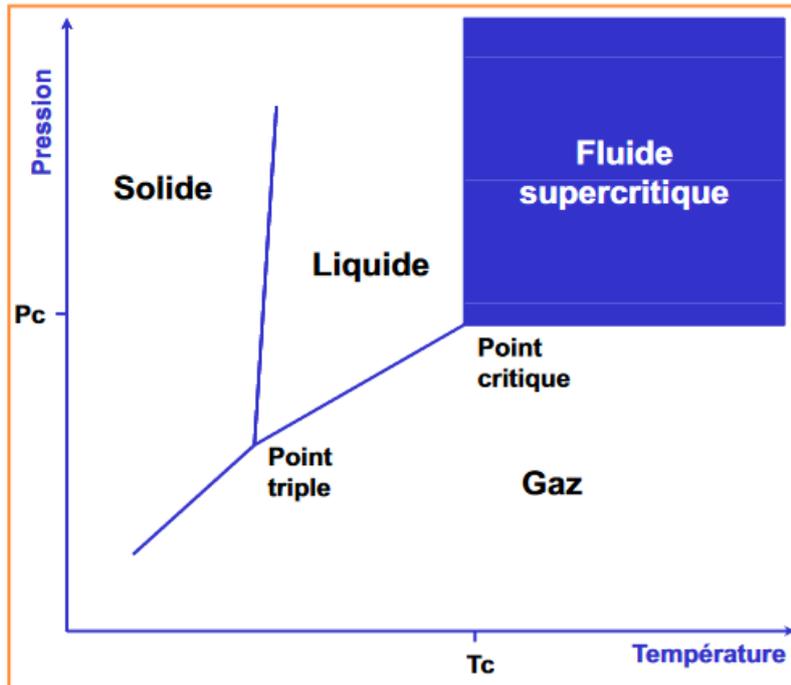


FIGURE 3.1 – Diagramme de phases

Pour savoir comment ça marche, ça se passe [Article de S. Sarrade et K. Benaissi, p.73](#) c'est très bien détaillé. Pour les utilisations, c'est au même endroit !



FIGURE 3.2 – Utilisations du CO_2 supercritique

Je trouve pas de chiffres..

Questions

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

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

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

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

Autre : comment réutilisé CO_2 ?