

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse</p> <p>Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.</p>	<p>Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.</p>
<p>Représentation spatiale des molécules</p> <p>Propriétés biologiques et stéréoisomérie.</p>	<p>Extraire et exploiter des informations sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les propriétés biologiques de stéréoisomères, - les conformations de molécules biologiques, <p>pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisomérie dans la nature.</p>
<p>Apport de la chimie au respect de l'environnement</p> <p>Chimie durable :</p> <ul style="list-style-type: none"> - économie d'atomes ; - limitation des déchets ; - agro ressources ; - chimie douce ; - choix des solvants ; - recyclage. <p>Valorisation du dioxyde de carbone.</p>	<p>Extraire et exploiter des informations en lien avec :</p> <ul style="list-style-type: none"> - la chimie durable, - la valorisation du dioxyde de carbone <p>pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement.</p>

- C'est quoi la CHIMIE ?
- Des problèmes ?
- Des solutions !

Vous reconnaîtrez nos conférenciers !

Mais aujourd'hui nous avons aussi une aide précieuse

Madame Martine DEMEUNYNCK, Directrice de recherche CNRS

Madame Isabelle BAUSSANNE, chercheuse au CNRS

Synthèse du Gâteau au Chocolat moelleux

Réactifs :

- # 200g de chocolat noir
- # 4 oeufs
- # 100 g de farine
- # 140 g de sucre en poudre
- # un demi sachet de levure
- # un verre de lait
- # 140 g de beurre
- # 1 gousse de vanille

Mesures imprécises

Savoir-faire du chimiste

Conditions réactionnelles

Mode opératoire :

1. Coupez la gousse de vanille et déposez la dans le lait. Faites bouillir.
2. Dans un récipient, mélangez les oeufs et le sucre à l'aide d'un fouet jusqu'à ce que le mélange devienne mousseux et blanchisse.
3. Incorporez progressivement la farine et la levure chimique.
4. Faites fondre le chocolat avec le beurre au bain-marie, ou à feu très doux dans une casserole. Lorsque le chocolat est bien fondu, vous pouvez y ajouter le lait.
5. Versez le chocolat fondu dans la pâte et mélangez bien.
6. Versez la pâte dans le moule beurré et enfournez pour **30 minutes** dans un four à **170°C**.



Réactifs

Emulsion, cuisson,
extraction

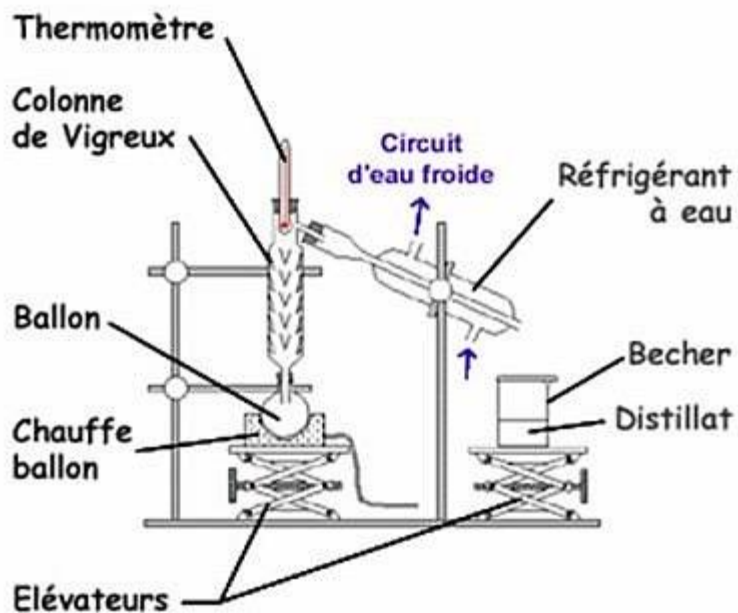


Conditions réactionnelles:
Température, pression,
temps de réaction ...



Produit final

Chimie en laboratoire



Séparation des constituants
d'un mélange homogène par
distillation

Synthèse organique : évaporateur rotatif
pour extraire le produit et récupérer le solvant

Synthèse de l'arôme banane

Réactifs:

- # 10 mL d'alcool isoamylique
- # quelques gouttes d'acide sulfurique concentré
- # 10 mL d'acide acétique
- # eau salée

Protocole :

1. Préparez un montage à reflux sur bain marie
2. Introduisez avec précaution dans un ballon 10mL d'acide acétique
10mL d'alcool isoamylique.
3. Ajoutez avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et de la pierre ponce.
4. Placez le ballon dans un bain marie réglé à 70°C et surmontez le d'un réfrigérant à boule. Ne pas oublier la circulation d'eau.
5. Laisser la transformation se poursuivre pendant 30 min
6. Extraire la phase organique en utilisant une ampoule à décanter et une solution d'eau salée saturée

Conditions
réactionnelles

Réactifs



Conditions réactionnelles :
Température, pression,
temps de réaction ...

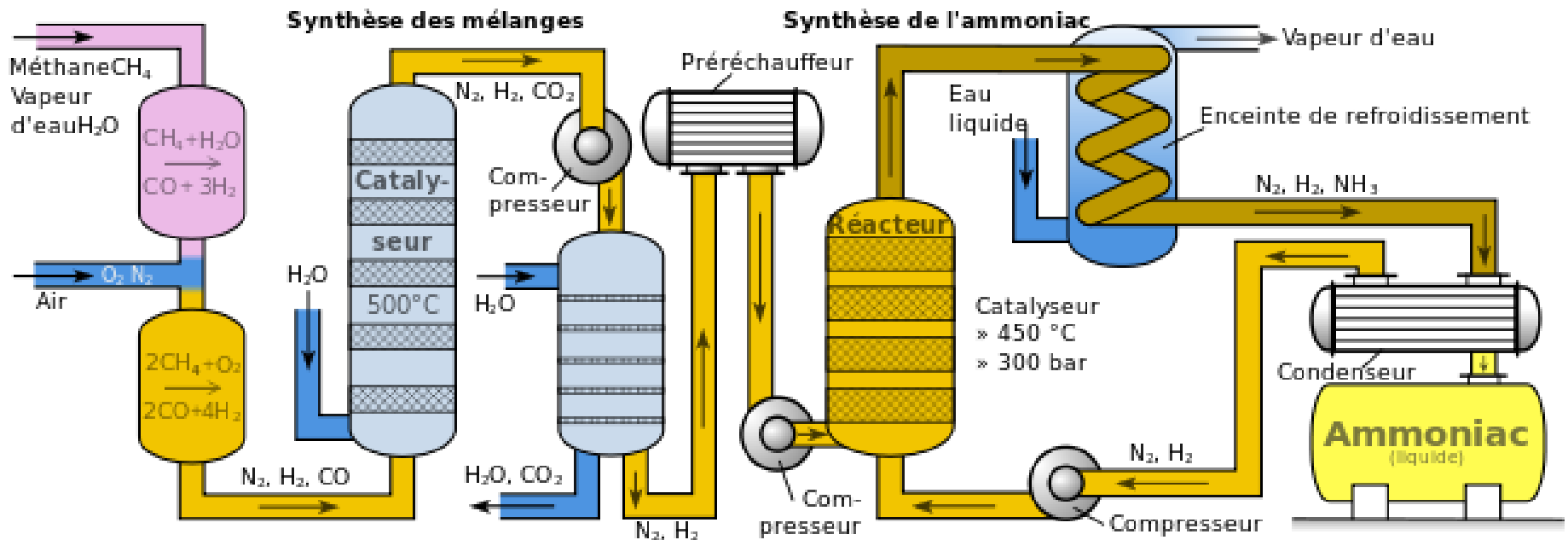
Produit final





Réacteur
Industriel ..

Qu'est ce qu'on peut produire ?



Procédé d'Haber-Bosch

De l'ammoniac, par exemple, mais pour faire quoi ?





Technique d'analyse

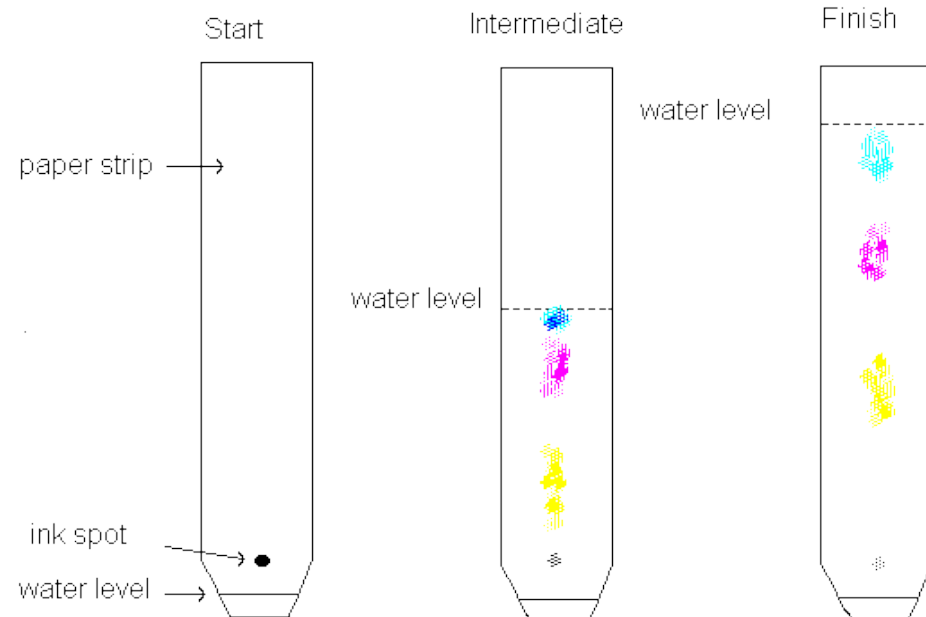


Suivi du déroulement de la réaction:

* Odeur, couleur, forme

CCM

Chromatographic Separation of Black Ink





Extraction



Isolement, purification du produit final

* Démoulage du gâteau,
écumer, tamiser

Extraction,
cristallisation





Rendement



Quantification = réussite de la méthode

* Très subjectif :
Critères visuels et gustatifs

* Rendement de la réaction (%)

* Degré de pureté -

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Masse de produit obtenu}}{\text{Masse de produit théorique}} = \frac{\text{nombre de moles obtenues}}{\text{nombre de moles théoriques}}$$

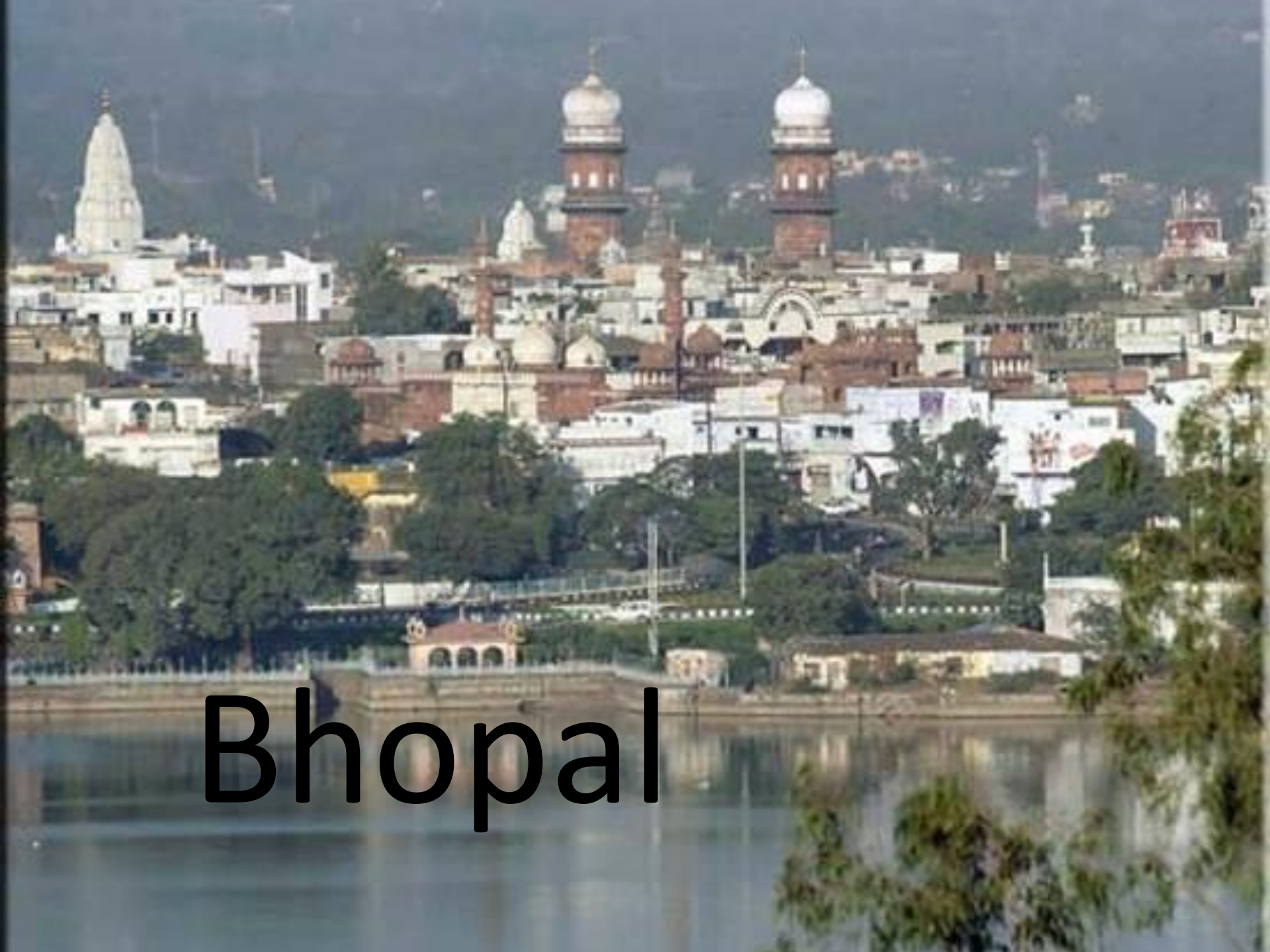
Caractérisation et identification structurale :

* Goût

* Techniques physiques :

Spectroscopiques et spectrométriques

La chimie peut poser des
problèmes ..



Bhopal

1984 Bhopal gas disaster

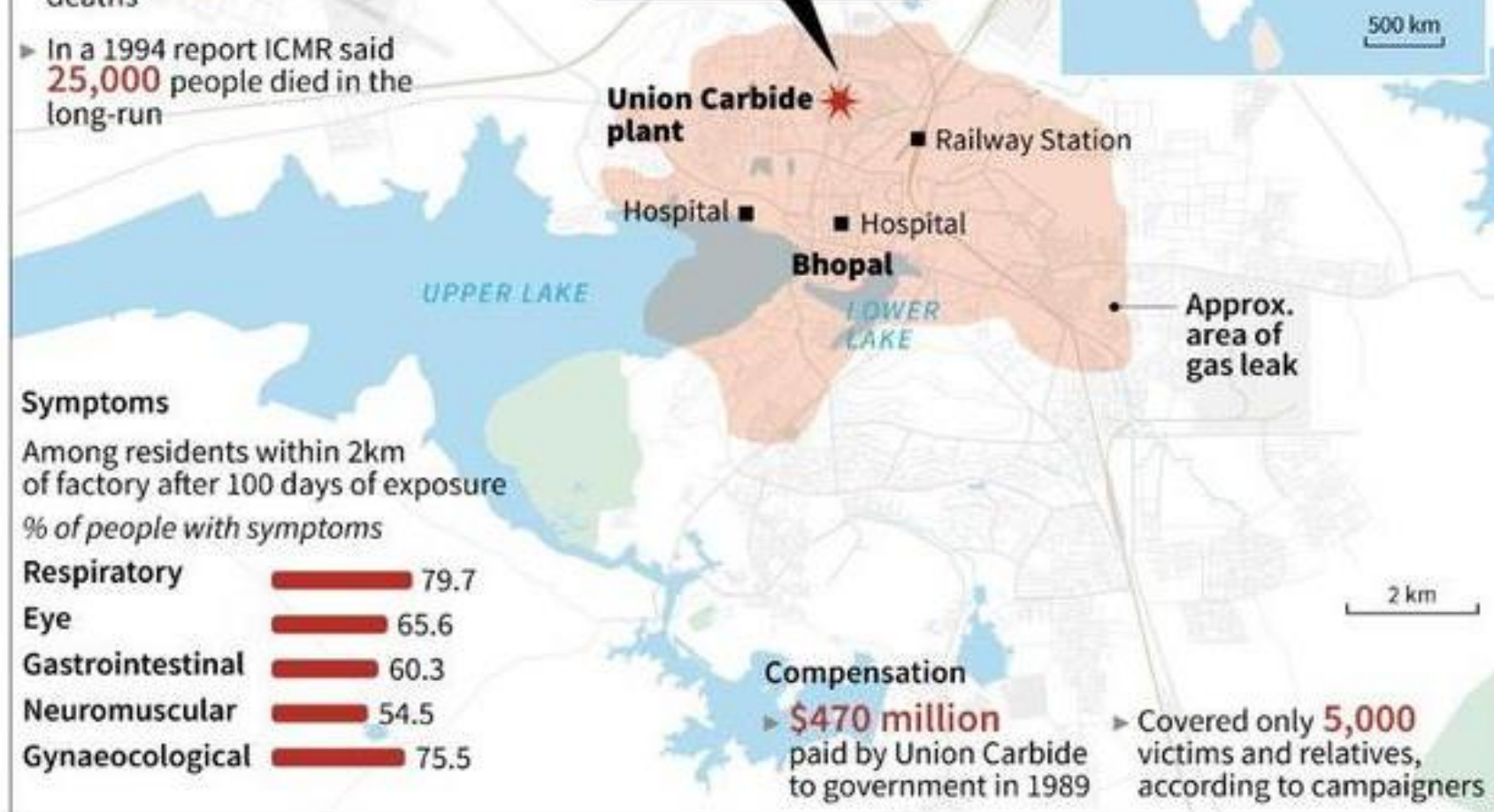
World's deadliest industrial disaster 30 years ago

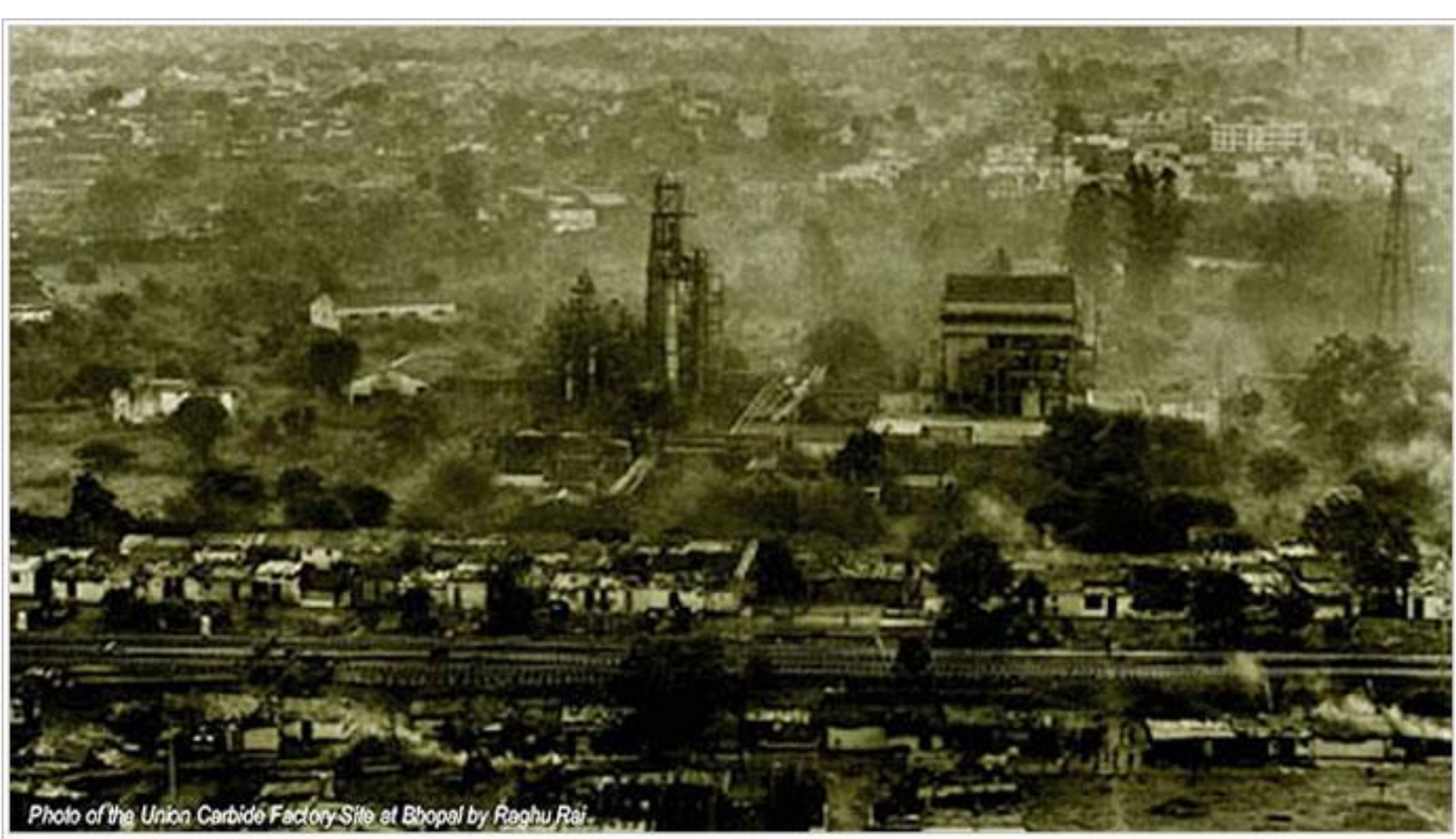


Death toll

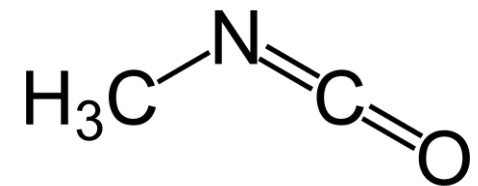
- ▶ Official toll in first 3 days at **3,500**
- ▶ Indian Council of Medical Research later estimated up to **10,000** immediate deaths
- ▶ In a 1994 report ICMR said **25,000** people died in the long-run

December 2, 1984:
Around 30,000 tonnes
of methyl isocyanate
gas began spewing
from the chemical
plant





Méthylisocyanate

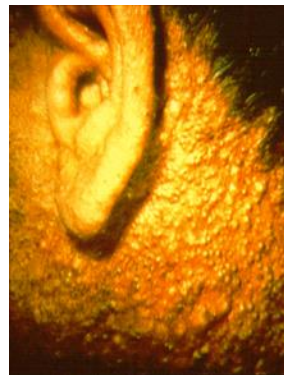
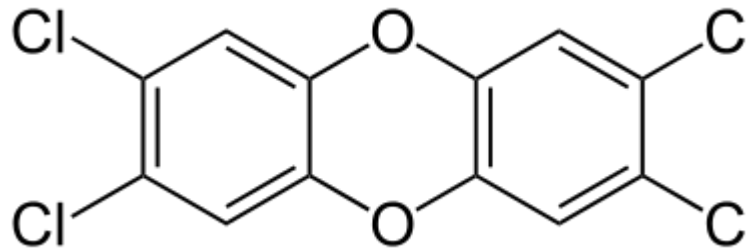


Seveso



Incendie de l'usine chimique de Seveso (Italie), 1976.

Libération de Dioxine : 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine ou TCDD



Chloracné

Autres problèmes

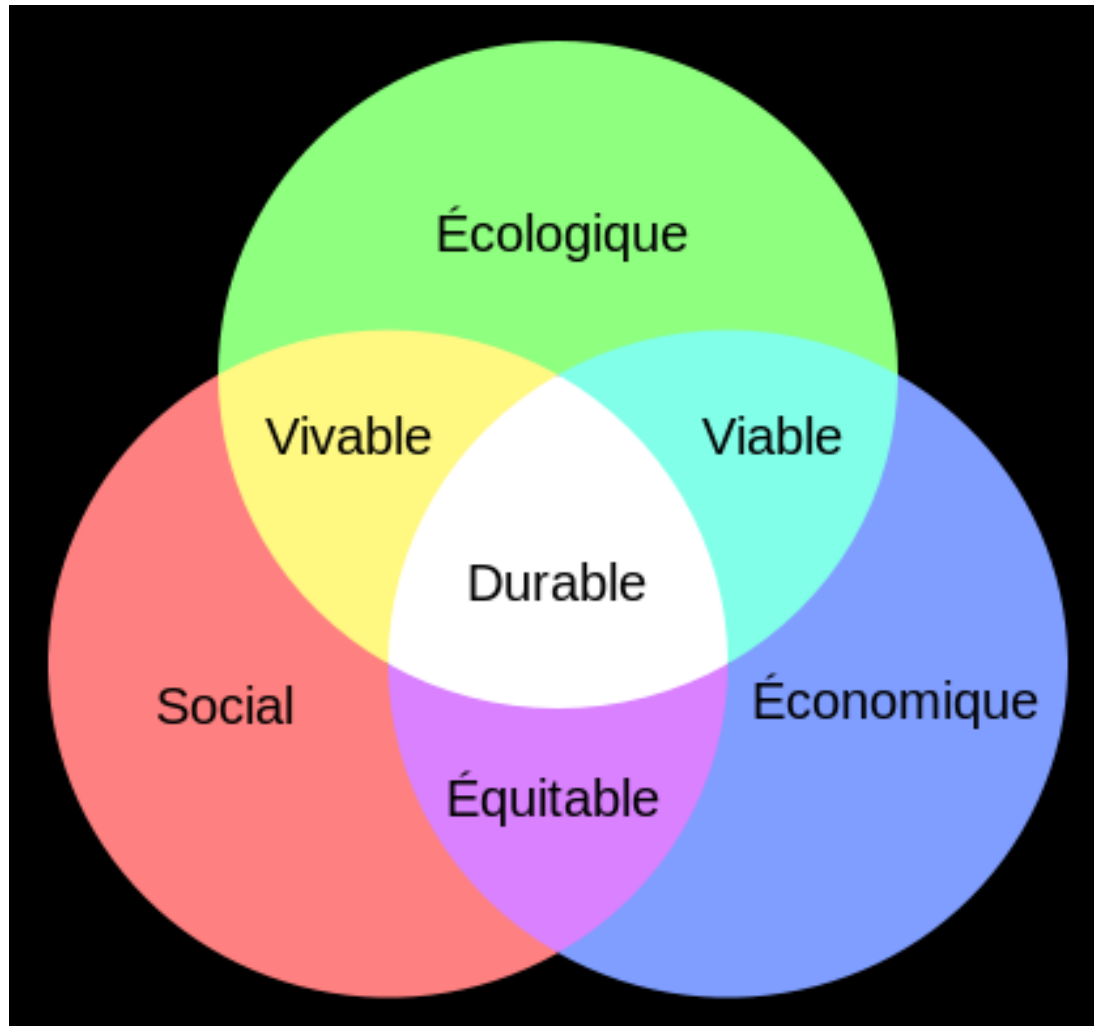


Contraintes liées à la chimie

- Grande variété de processus chimiques
- Gestion des déchets
- Normes environnementales + rigoureuses
- Préoccupations liées à la sécurité
- Raréfaction des matières premières pétrochimiques

Développement durable

«Mode de développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs»



Développement durable

Conséquences au niveau industriel

Mise en place de nombreuses modifications :

- les produits
- les procédés
- la matière première
- les équipements
- les formations, entretien et contrôles

Prévention de la pollution

- Augmenter l'efficacité de l'utilisation de ressources naturelles
- Protection de notre base de ressources

Développement durable et chimie verte

1991 : Naissance du concept « Green Chemistry »

S'applique à

- La préparation de nouveaux produits ou procédés plus écologiques
- La recherche de solutions alternatives
- L'amélioration d'approches déjà existantes

1993 :

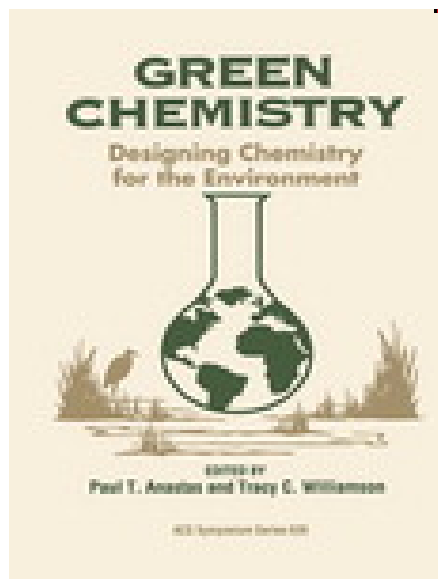
”Solvants plus “verts” et produits chimiques plus sûrs”

On parle alors de “Chimie Verte.”

Développement durable et chimie verte

1996 - Paul Anastas - Tracy Williamson

« *Green Chemistry: An Overview* »

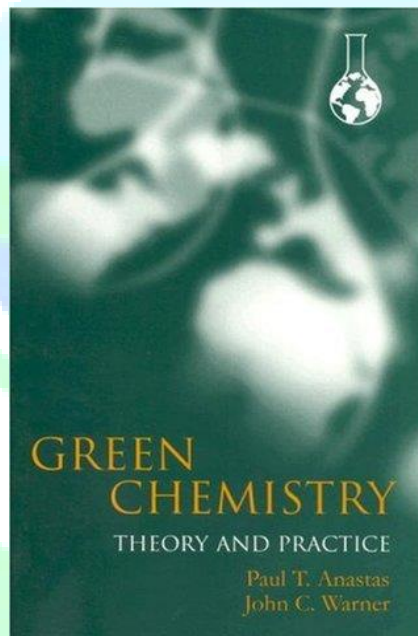


Anastas, P. T.; Williamson, T. C. *Green Chemistry: An overview*. In: *Green Chemistry*; ACS Symp. Series 626, ACS: Washington, 1996, pp 1–17.

« La chimie du XXI^e siècle devra être verte, c'est-à-dire respectueuse de notre environnement »

Développement durable et chimie verte

1998 - Paul Anastas – John Warner - Definition de la chimie verte

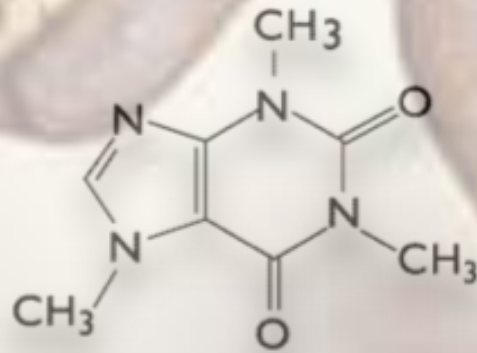


Anastas, P.T.; Warner, J. C.
Green Chemistry : Theory and Practice; Oxford University Press: Oxford, 1998, pp 11–54.

« La conception, le développement et l'implantation de procédés et de produits chimiques dans le but de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses à la santé humaine ou à l'environnement »

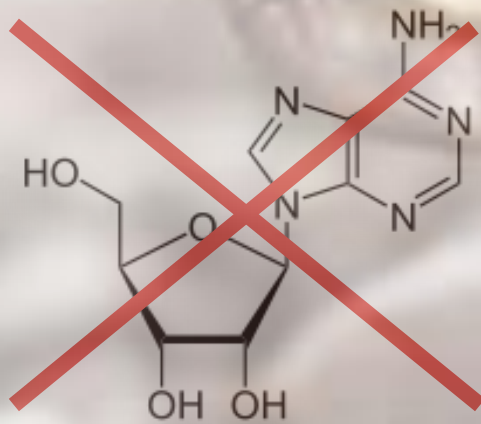


Le café dans tous ses
états



Caféine

- $C_8H_{10}N_4O_2$, ou 1,3,7-triméthylxanthine
- origine végétale (théine)
- dérivé des acides aminés



Adénosine

conserve ou augmente l'activité neuronale



La caféine provoque une certaine addiction

Solvant organique

Dioxyde de carbone
(CO₂) supercritique

Décaféination

L'eau



TORRÉFACTION ARTISANALE



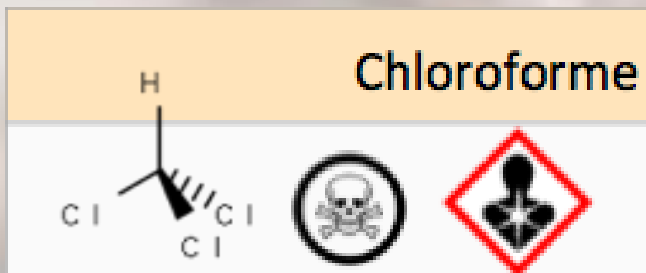
Extraction à l'eau

MAIS


retire de nombreux composés qui participent aux gout du café



Extraction aux solvants organiques



Après les années 70

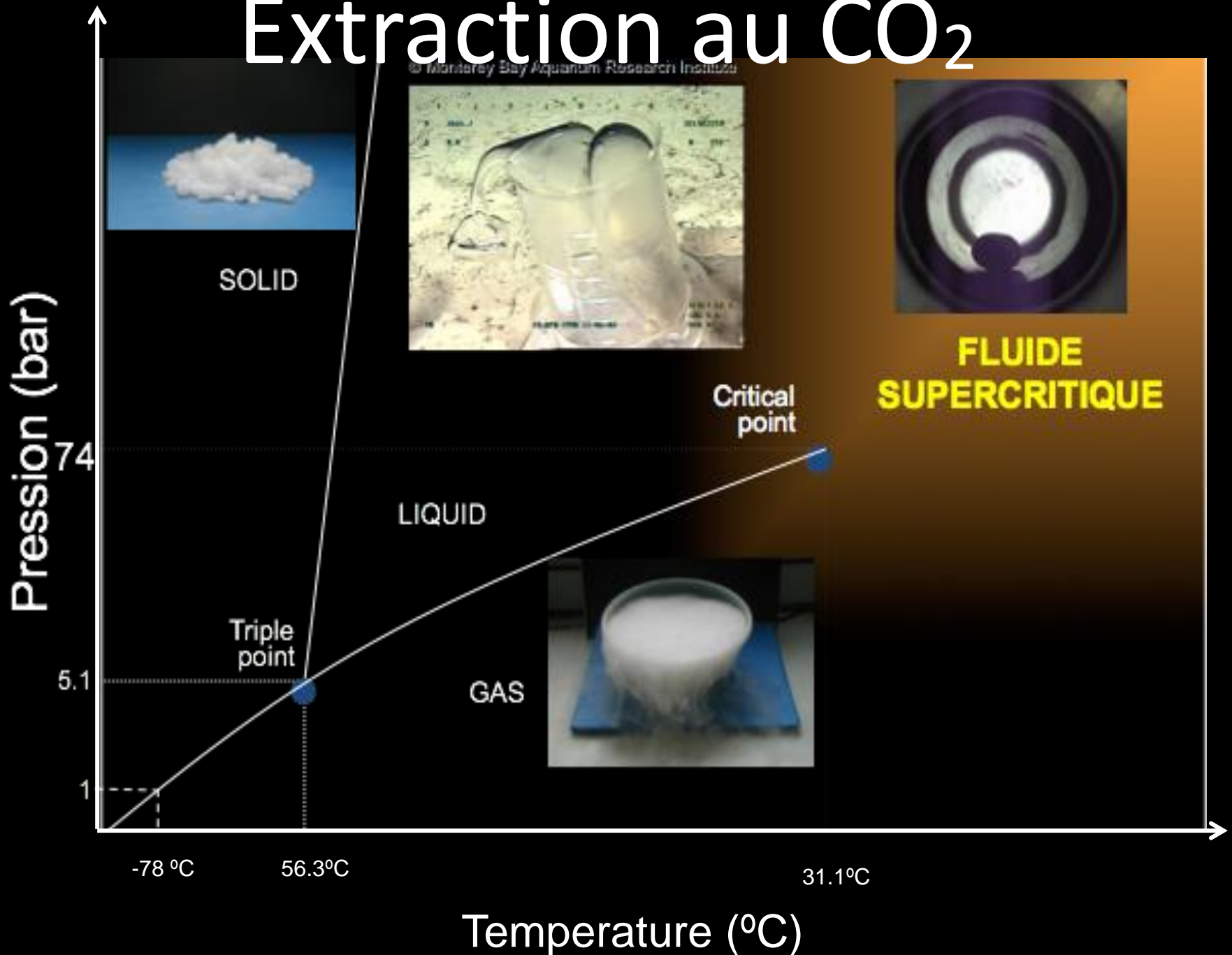
 H351	Dichlorométhane
	Méthylène chlorure CH_2Cl_2 d = 1,325 $T_{\text{éb}} = 39.8 \text{ }^\circ\text{C}$ CAS : [75-09-2]

législation : 0,1% de caféine maximum

MAIS

- processus répétitif (perte de temps et d'énergie)
- risque pour la santé toujours présent

Extraction au CO₂



Réduction des solvants et auxiliaires de synthèse

Avantages	MAIS	Inconvénients
CO ₂ = ressource naturelle et quasi-inépuisable n'augmente pas l'effet de serre		coût relativement élevé dû aux conditions nécessaires à l'obtention d'un fluide supercritique
aucun risque pour la santé		
processus unique = pas de perte de temps		
réutilisation de la caféine pure (soda, médicaments...)		





Les Agropolymères, une solution ?

La France et les polymères



ANNUELLEMENT

- 6,72 millions de tonnes produit
- 7,5 milliards de chiffre d'affaires
- 40% utilisés dans l'industrie du packaging
- Seulement 300 000 tonnes recyclées



Download from
Dreamstime.com

© Monkey Business Images | Dreamstime.com

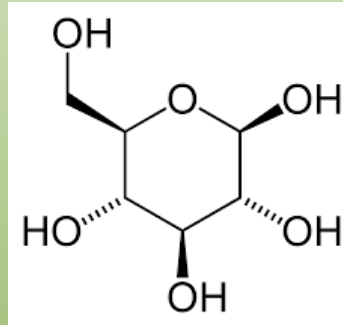


5095389

Monkey Business Images | Dreamstime.com

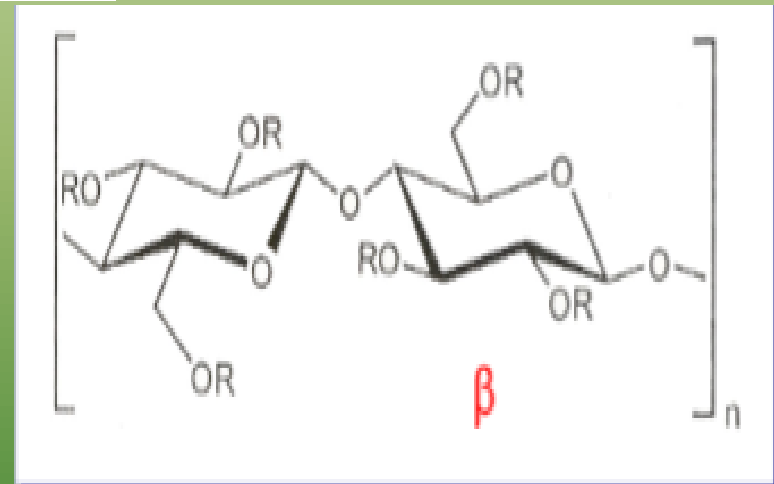
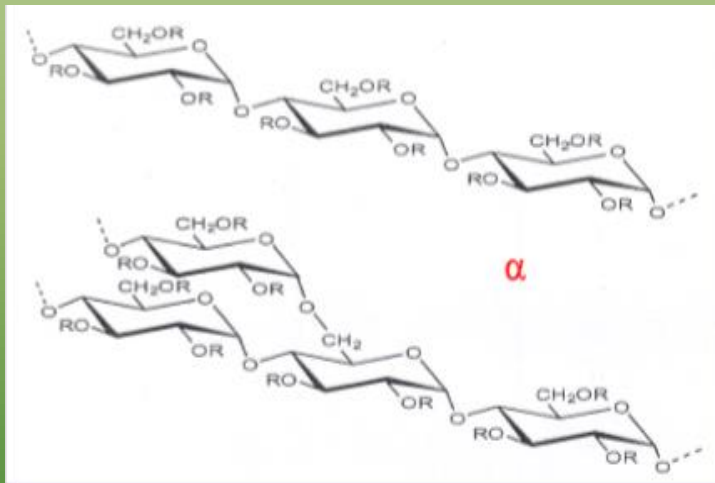
Enfin ! Les agropolymères !

Le glucose



L'amidon

La cellulose



- 0.06% de la production destinée à la chimie
- Utilisation pour les laques, explosifs, rayonne

-35 millions de tonnes produits
-Utilisation pour l'alimentation, colle à papier, pharmacie etc...

Utilisation d'une matière première renouvelable : la cellulose, l'amidon

- **La cellulose**

- 50 à 100 milliards de tonnes par an synthétisées par les plantes.
 - **Usage "bio"**
- Tissus végétaux
- Papier
- Emballages biodégradables
 - **Usage "pas bio"**
- Synthèse de plastiques non biodégradables

- **L'amidon**

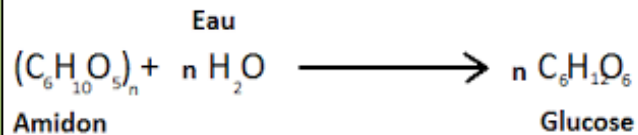
- 70 milliards de tonnes par an synthétisés par les plantes.
 - **Usage "bio"**
- bio plastique
- poudre d'amidon
 - **Usage "pas bio"**



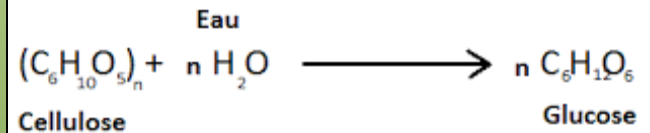
Les agrocarburants, dérivés de polymères

Au niveau moléculaire...

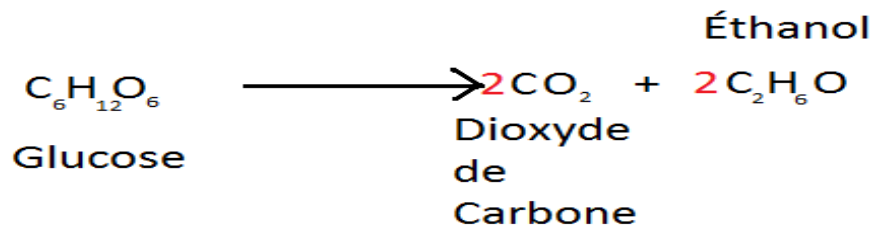
Hydrolyse de l'amidon



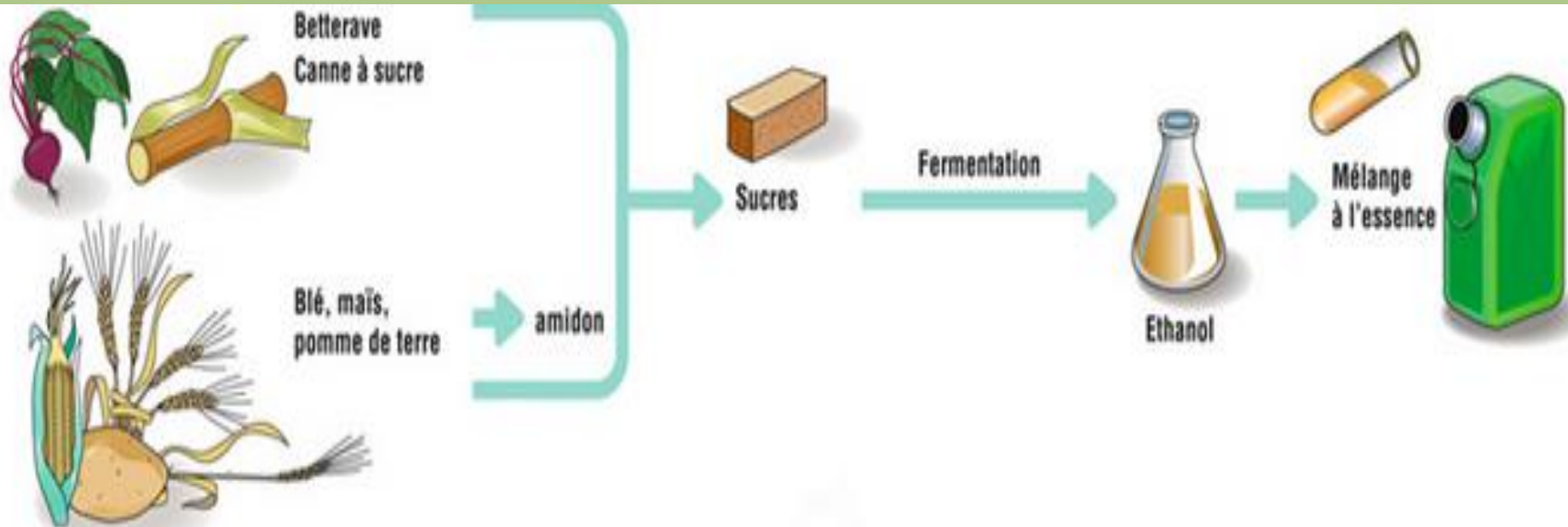
Hydrolyse de la cellulose



Équation de la fermentation alcoolique



En plus simple, c'est...



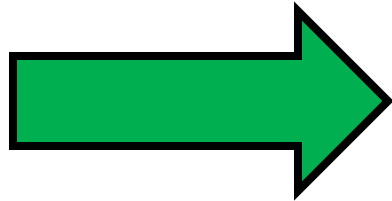
RENTABILITE !

INTENSIFICATION DES PROCEDES

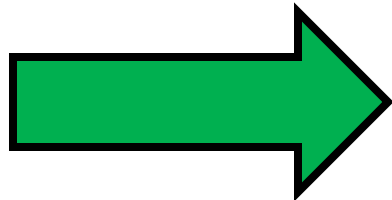
« SMALLER , CHEAPER , SAFER »



EXEMPLE D'ECONOMIE D'ENERGIE



REDUCTION DU VOLUME



INTEGRATION (MOINS DE MATERIELS)



LES APPLICATIONS



LES EQUIPEMENTS:

Lever les limitations de transfert :

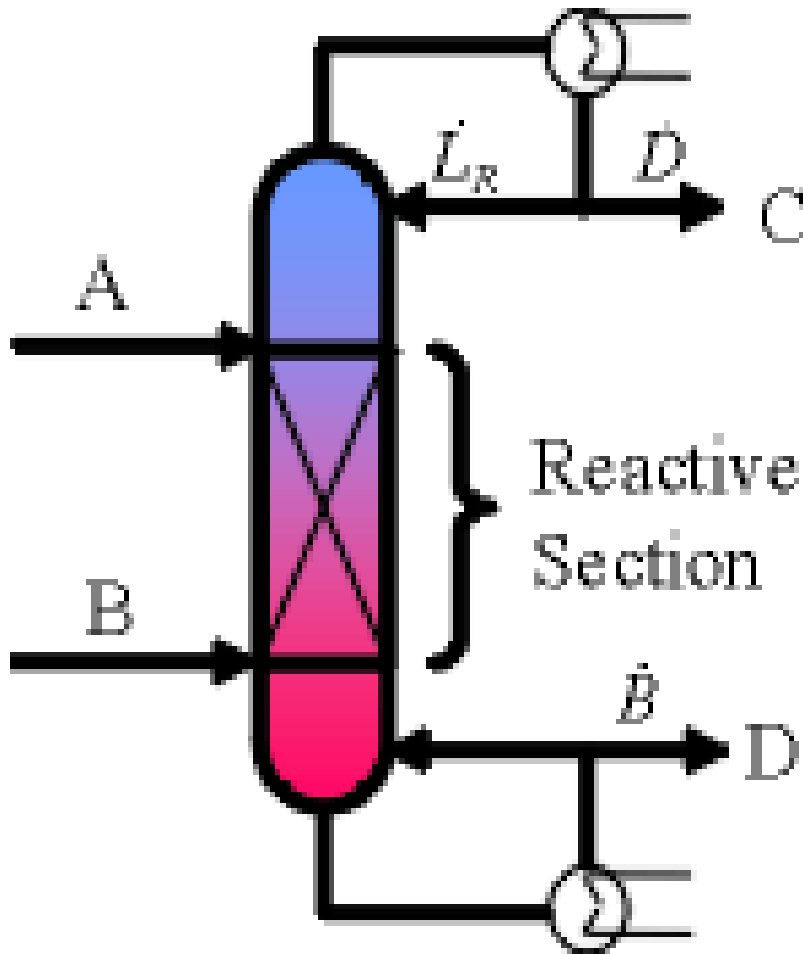
- ↗ des surfaces de contact,
- ↗ puissance/volume,
- Contrôle de l'hydrodynamique

LES METHODES

- Couplage réaction-séparation
- Mode de transmission de l'énergie
- Opérations périodiques

EXEMPLE D'APPLICATION

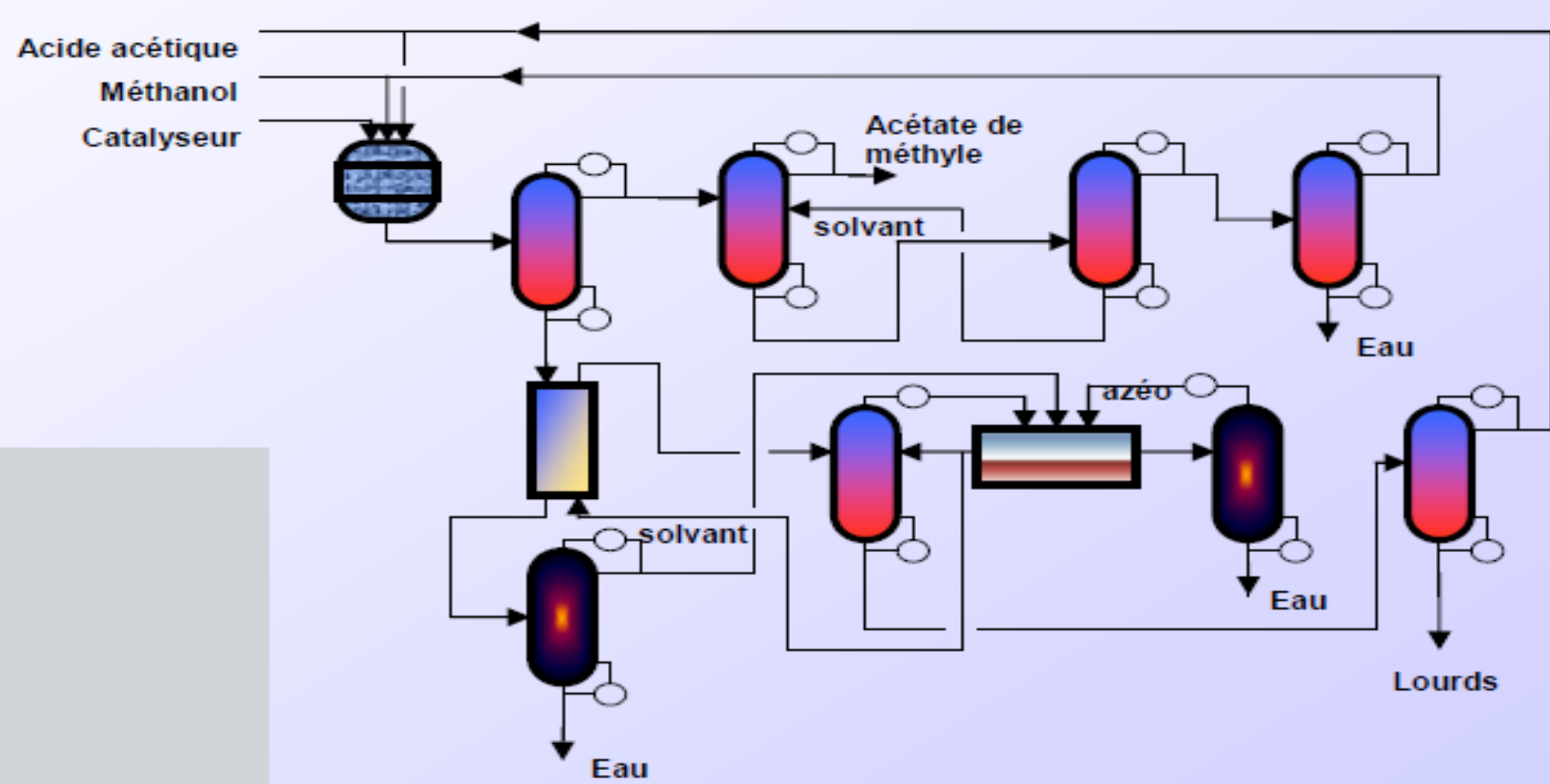
➔ DISTILLATION REACTIVE



-1 COLONNE UNIQUE

- Coûts d'équipements et de fonctionnement divisés par 5

-Meilleure intégration énergétique



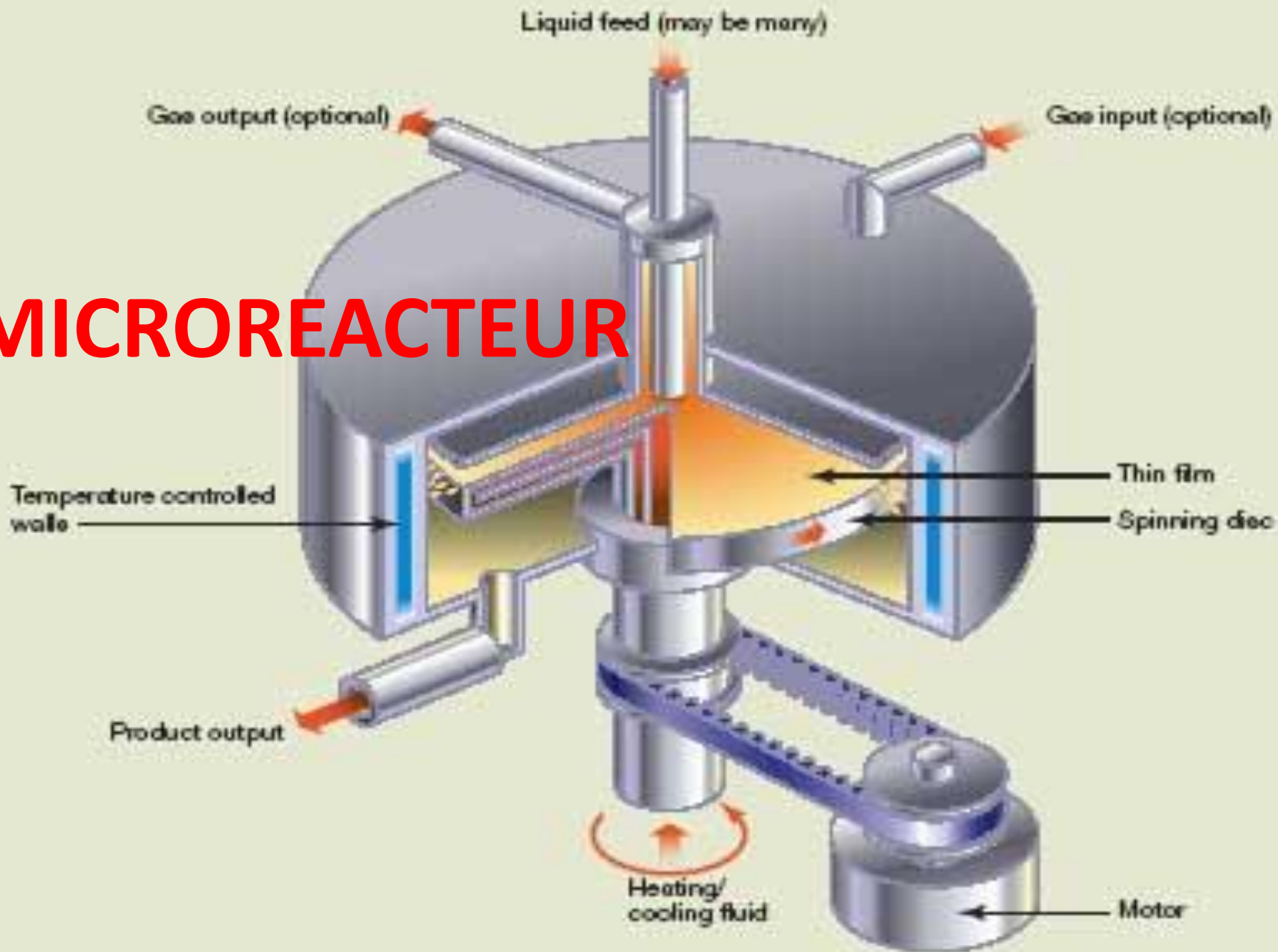
1 REACTEUR
1 DECANTEUR
1 EXTRACTEUR
2 COLONNES FLASH

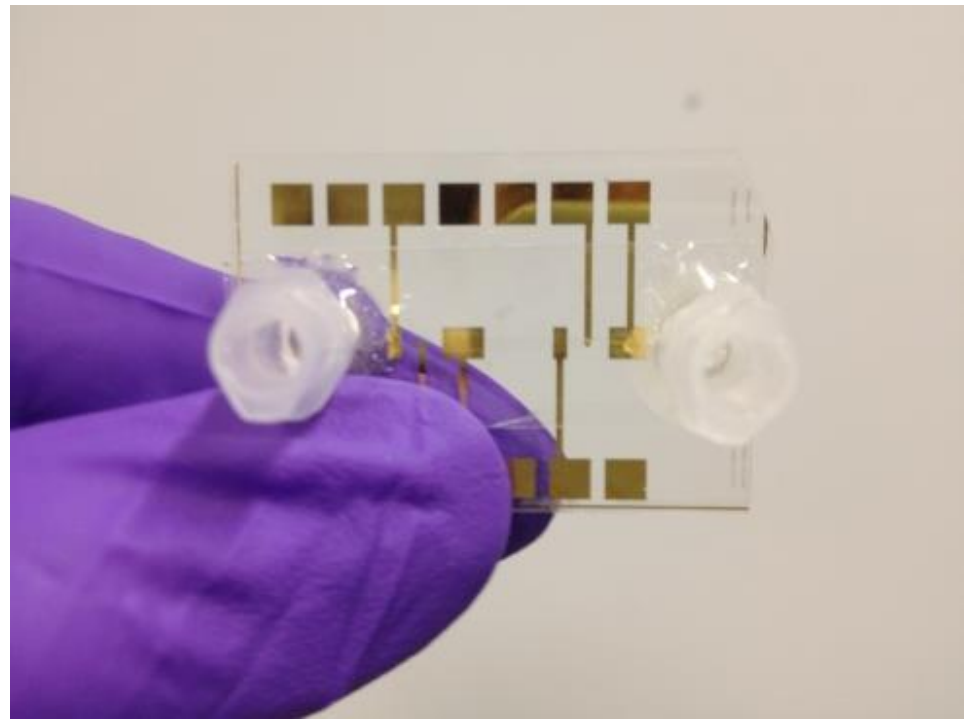
6 DISTILLATIONS
22 FLUX
5 RECYCLAGES

REACTEUR CLASSIQUE

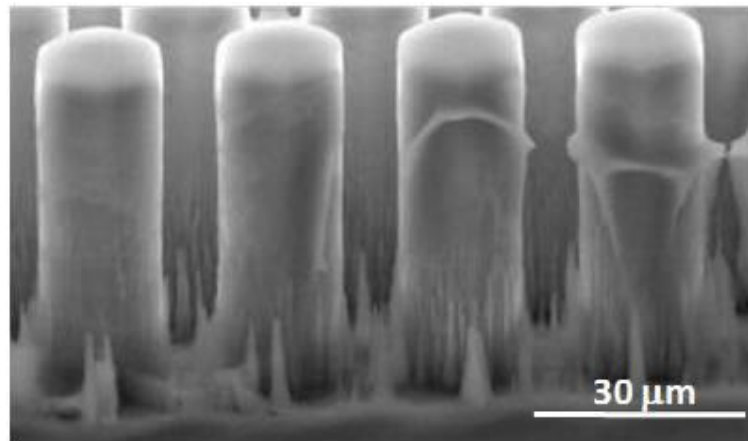


MICROREACTEUR

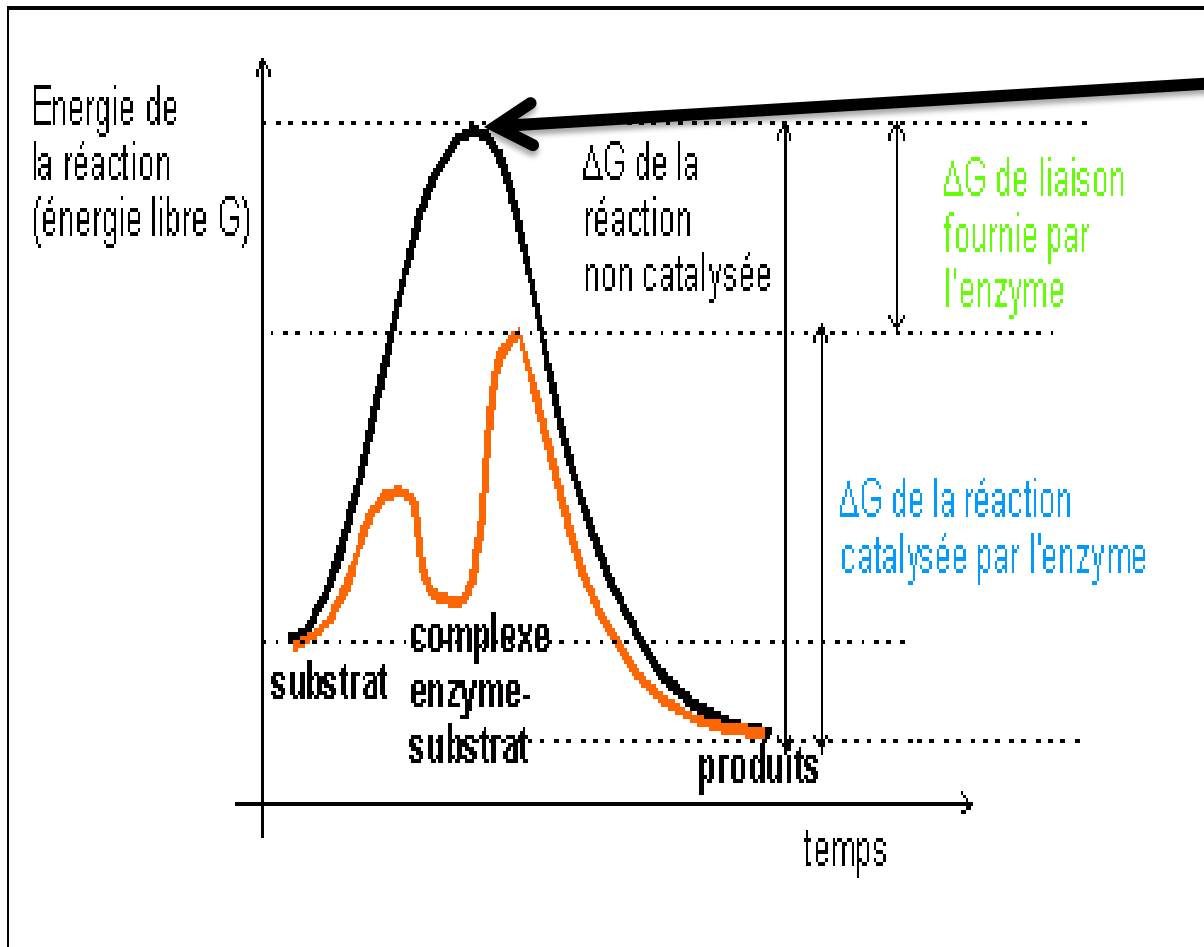




microréacteur en silicium avec dépôt d'alumine

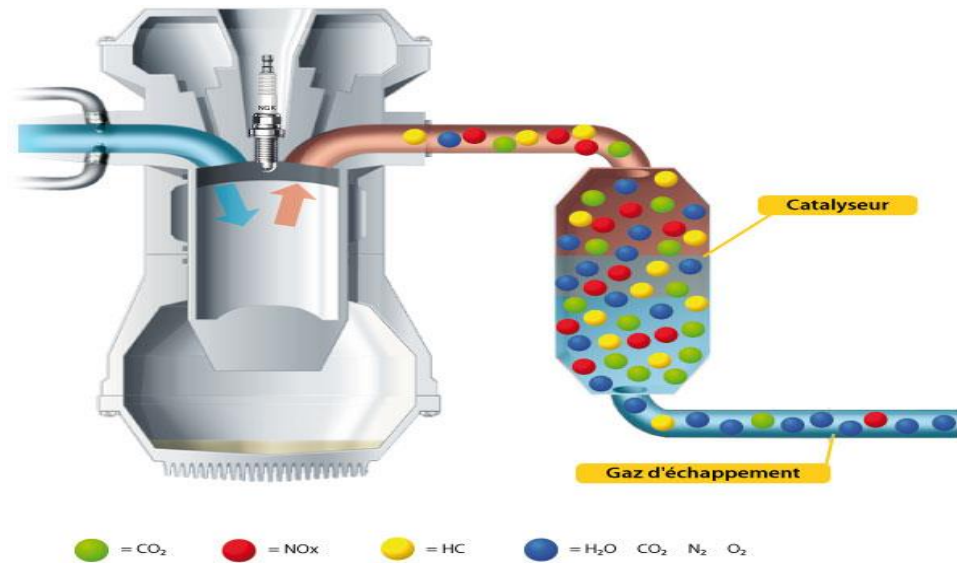


METHODES ALTERNATIVES D'ACTIVATION



Complexe ACTIVE
-Energie très élevée

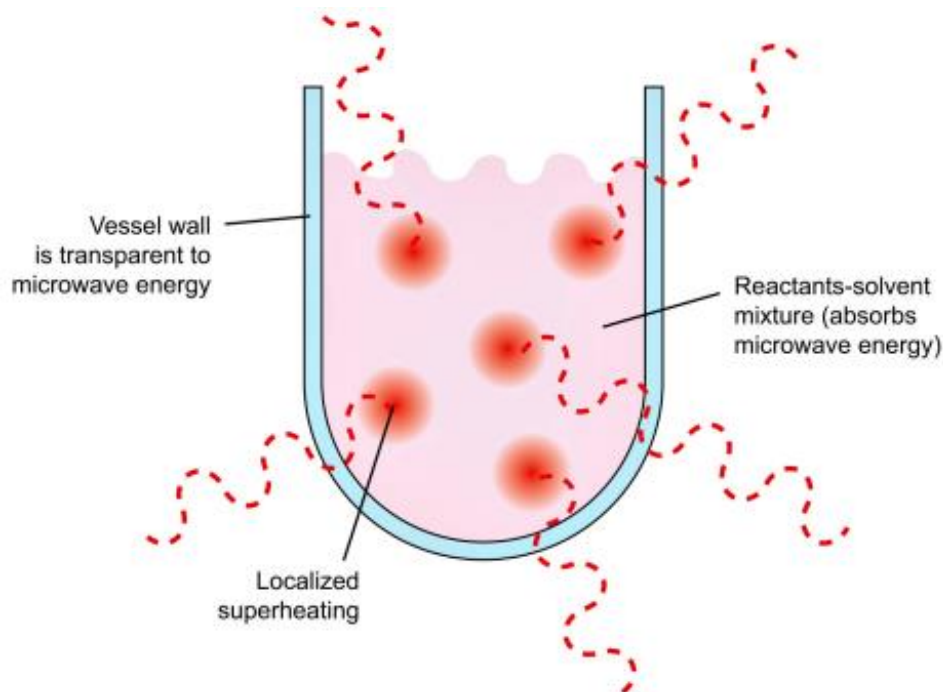
-Utiliser des
CATALYSEURS



Apporter de
l'énergie au bon endroit

UTILISATION DES MICRO-ONDES

Comment les micro-ondes chauffent-elles une substance?



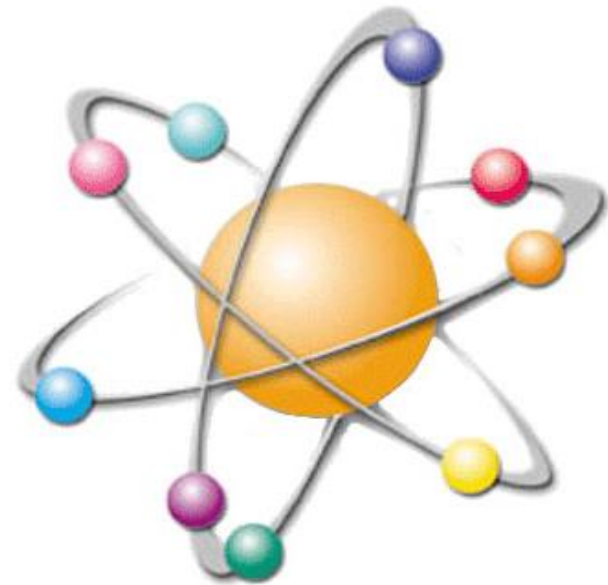
Les micro-ondes agissent directement avec les molécules présentes dans le mélange :

- Augmentation rapide de la température

- Contrôle de réaction aisé

→ Après arrêt des micro-ondes : arrêt de la réaction

Economie d'atomes ou Utilisation Atomique (U.A.)



1) Rendement conventionnel :

$$\frac{\text{Masse de produit obtenu}}{\text{Masse de produit théorique}} \times 100 \longrightarrow \underline{\text{Non considération d'éventuel impacts environnementaux}}$$

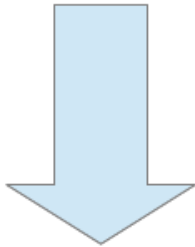
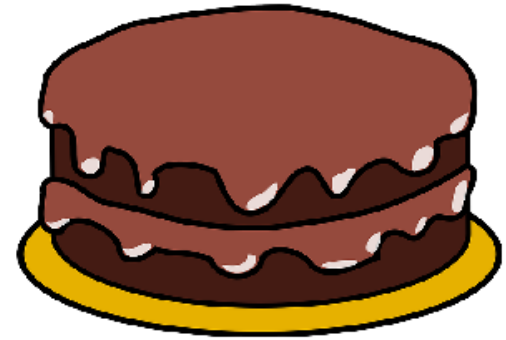
2) Chimie durable :

$$\text{Economie d'atomes} = \frac{\text{Somme des masses atomiques dans le produit visé}}{\text{Somme des masses atomiques des réactifs}}$$

Revenons au gâteau :

Ingrédients d'un quatre quart:

- 200 g de farine
- 200 g de beurre
- 200 g de sucre
- 4 œuf (environ 200 grammes)
- 1 sachet de levure chimique (environ 10 grammes).



Gâteau quatre quart de 750 grammes.

Rendement :

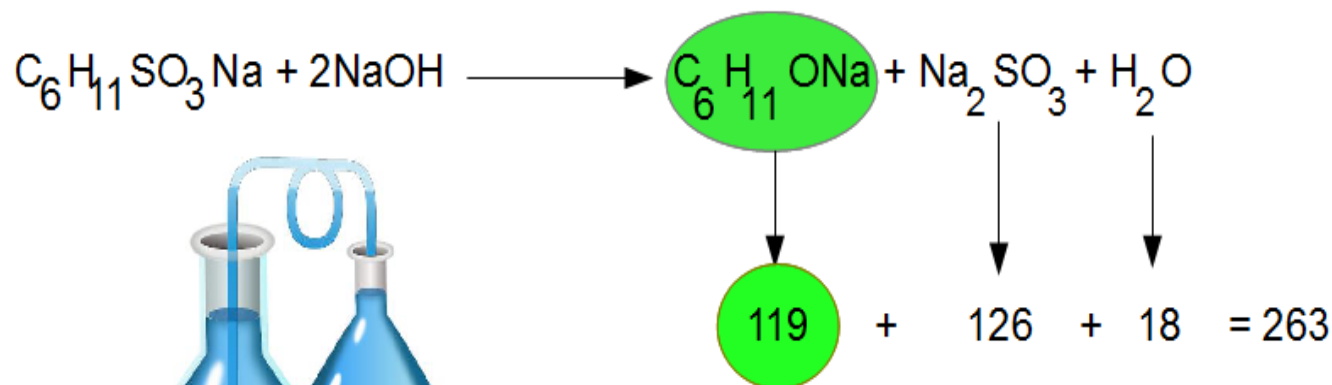
$$\text{Gâteau quatre quart de 750 grammes.} \longrightarrow \frac{750}{200 + 200 + 200 + 200 + 10} \times 100 = 74,3\%$$

Rendement conventionnel adapté car rien d'important à part le gâteau (autres produits négligeables)

Entre deux recettes, lorsque l'on aime l'aliment préparé dans les deux cas, on préférera la recette amenant à un rendement maximum.

Cas de la synthèse du phénol

(Par fusion alcaline d'un sulfonate)



Somme des masses molaires
engagés dans la réaction:
263 g/mol.

$$\text{Economie d'atomes} : \frac{119}{263} \times 100 = 44,6\%$$

BAC !!

« Calculer la valeur de l'utilisation atomique du procédé Boots mettant en jeu six étapes dont le bilan global est traduit par l'équation de réaction suivante :



MC = 12g/mol ; MH = 1g/mol ; MO = 16g/mol ; MN = 14g/mol ; MNa = 23g/mol ; MCl = 35,5 g/mol

REPONSE



$\frac{\text{masse molaire du produit final} \times 100}{\text{somme des masses molaires de tous les réactifs}}$

=

$$\frac{206}{514,5} \times 100$$

=

$$0,40 \times 100$$

=

40%



Pourquoi favoriser ce principe ?



-On tient compte des autres produits que celui qui nous intéresse vraiment

-Permet d'appréhender un impact environnemental des sous produits

Mais encore...

Coefficient d'environnement (C_e)



C_e : coefficient d'environnement

E :

$$\text{Facteur E} = \frac{\sum_i M(\text{déchet } i)}{M(\text{produit désiré})}$$

Le produit du coefficient d'environnement et du facteur E donne :
le quotient environnemental $EQ = E * C_e$,
indicateur de l'impact des déchets produits. .

(On prend le C_e du déchet le plus dangereux)





Ce (Chlorure de sodium):
1
faible impact environnemental.

Ce (Chrome) :
100 ~ 1000
extrêmement dangereux.

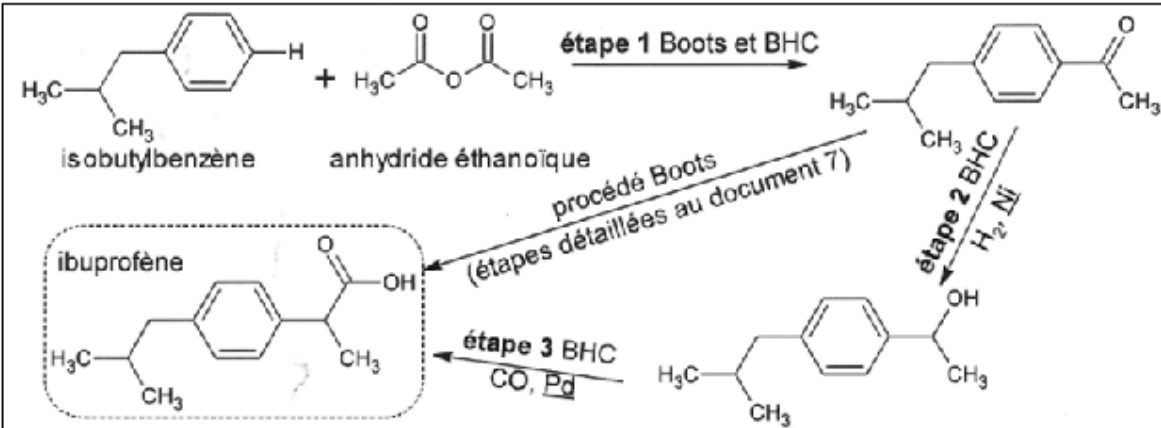


BAC !!!

L'utilisation atomique du procédé des laboratoires Boots est $UA_1 = 0,40 = 40\%$.
On montre que l'utilisation atomique UA_2 du procédé de la société BHC vaut environ 77%.

Conclure

Document 1 : Procédés Boots et BHC



2. Deuxième partie : analyse des voies de synthèse

Utilisation atomique : définition

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique (qui ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés). Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. L'indicateur de l'efficacité d'un procédé est l'« utilisation atomique (UA) ».

L'utilisation atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs :

$$\text{Utilisation atomique : } UA = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_j M(\text{réactif } j)}$$

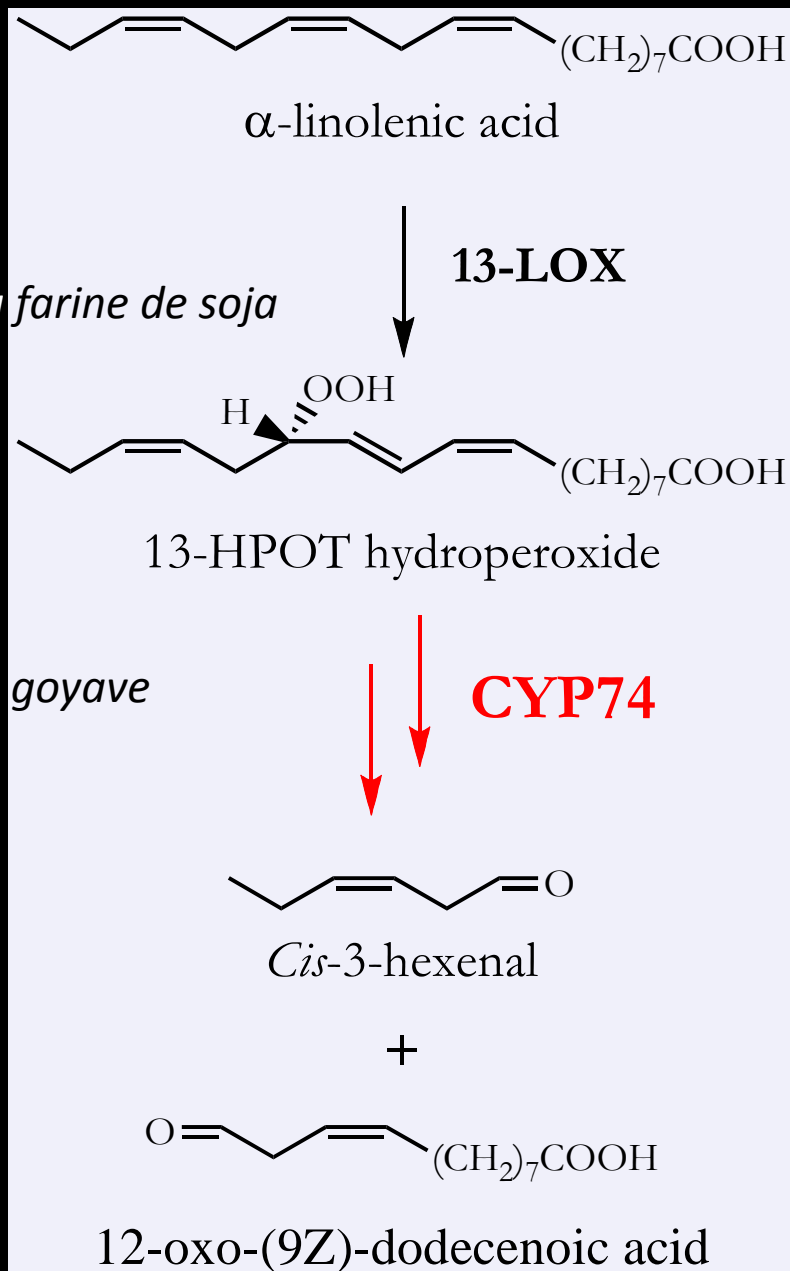
D'après <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/787>



Biocatalyse

Synthèse du cis-3-hexenal par des enzymes purifiées

lipoxgénase provenant de la farine de soja



hydropéroxyde lyase provenant de la goyave



cis-3-hexenal:

Arôme note verte
Odeur d'herbe coupée

Une réaction **biocatalysée** est une réaction chimique s'effectuant à l'aide d'un **biocatalyseur**, c'est-à-dire une enzyme extraite de cellules.

**l'enzyme est une grosse molécule, généralement une protéine.
Elle est utilisée par les organismes vivants et on l'extrait
et on l'utilise ici hors contexte naturel
dans les procédés chimiques.**

Catalyse

Réactifs

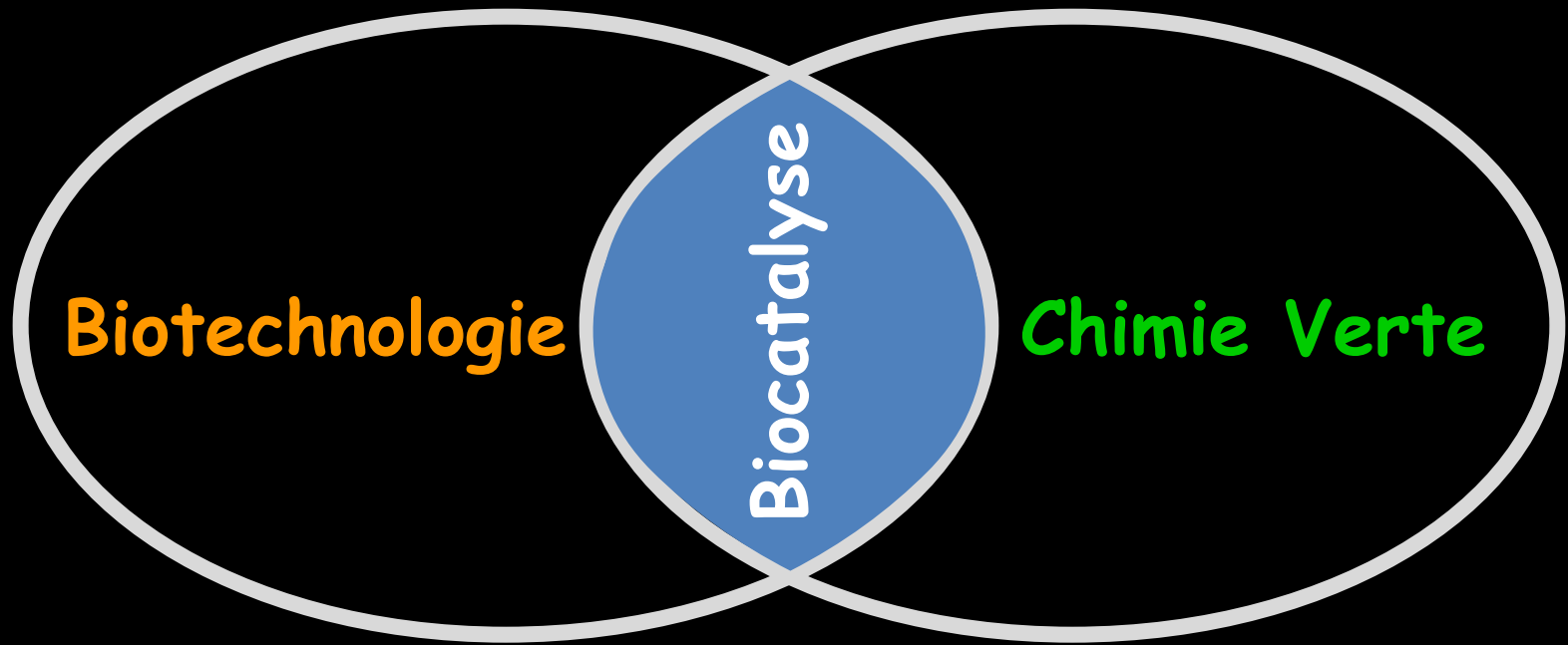
"pas de catalyseur (ou catalyseur classique)



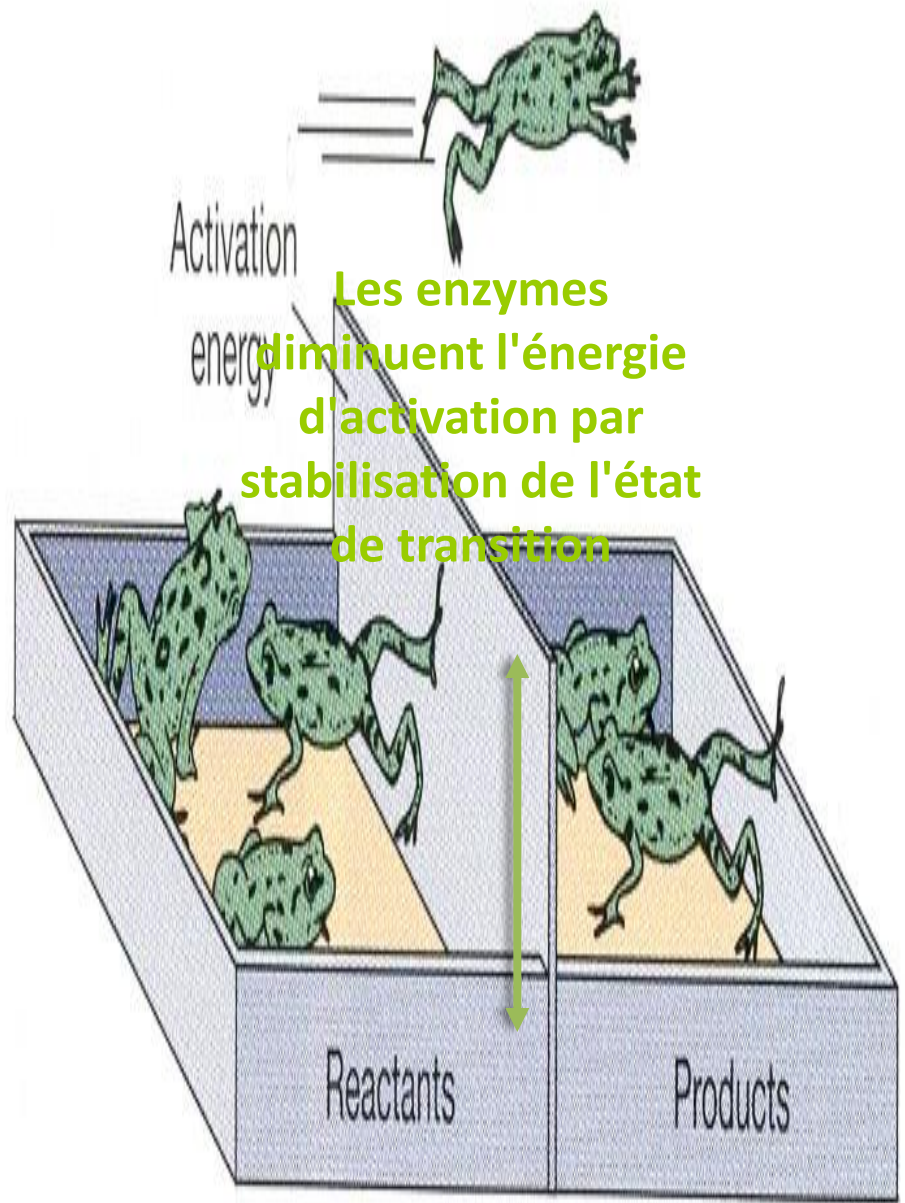
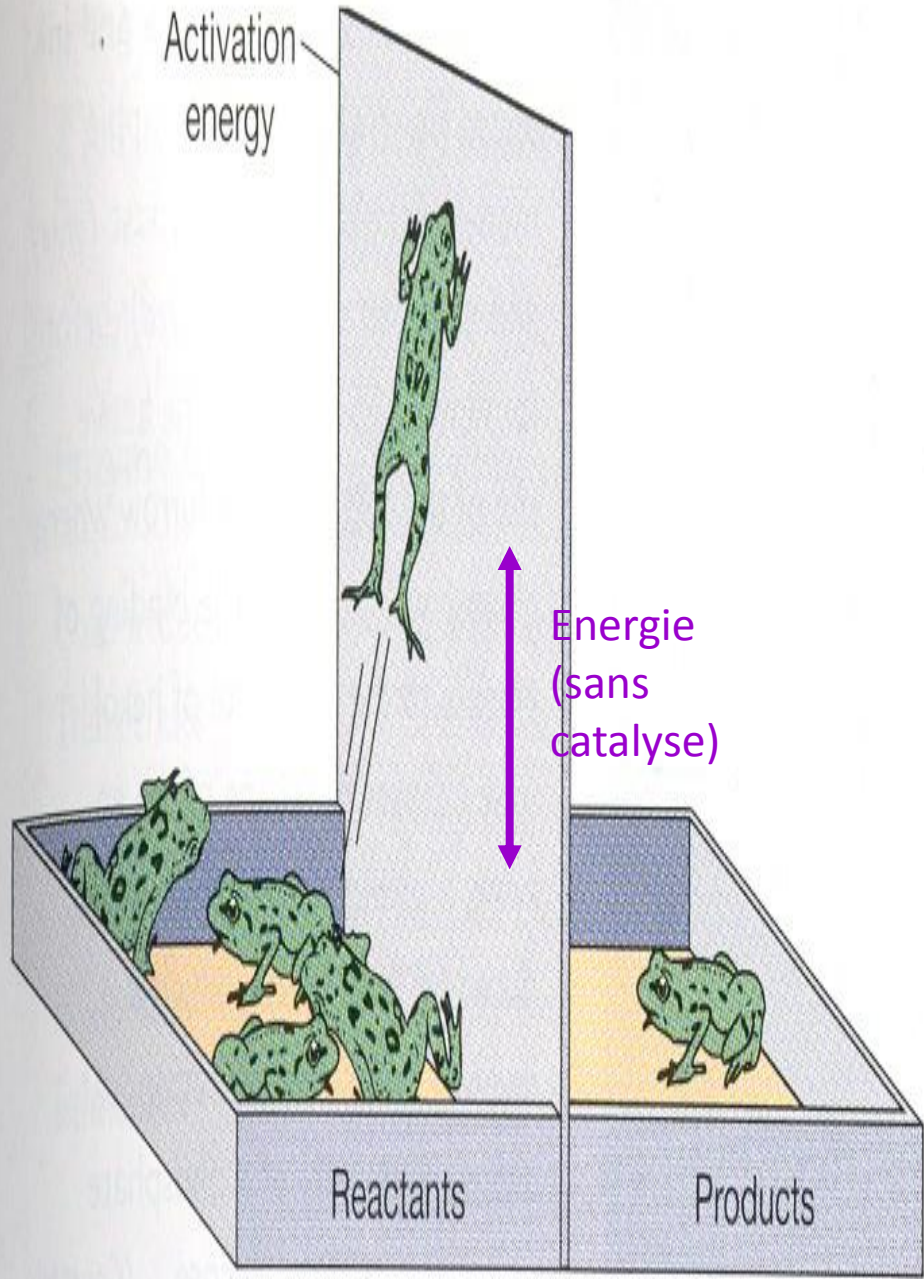
Produits



biocatalyseur = Enzyme(s) ou cellules



La biocatalyse est à l'interface
de la **Biotechnologie** et de la **Chimie**



Pourquoi utiliser un biocatalyseur?

→ 1) Accélération des réactions

Les enzymes sont des catalyseurs

- ne figurent pas dans le bilan de la réaction
- **accélèrent la vitesse** de réaction par abaissement de la barrière d'énergie entre substrat et produit

Pourquoi utiliser un biocatalyseur?

➔ 1) Accélération des réactions

Les enzymes sont des catalyseurs

- ne figurent pas dans le bilan de la réaction
- ne modifient pas les constantes d'équilibre
- **accélèrent la vitesse** de réaction par abaissement de la barrière d'énergie entre substrat et produit

Efficacité très élevée par rapport aux catalyseurs chimiques

➔ **facteur d'accélération = 10^8 à 10^{10} voire 10^{12} à 10^{17}**

Pourquoi utiliser un biocatalyseur?

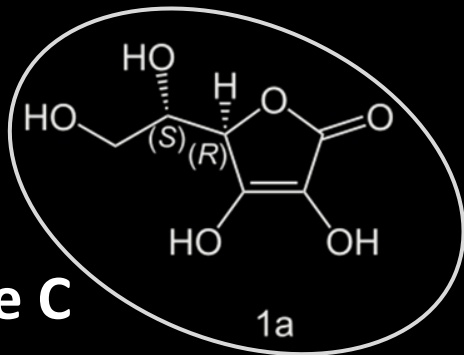
➔ 2) Extraordinaire sélectivité des enzymes

➤ Stéréospécificité

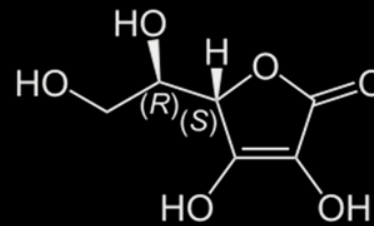
- Diastéréosélectivité

deux diastéréoisomères présentent des activités physico-chimiques différentes et peuvent présenter des activités biologiques totalement différentes.

Vitamine C



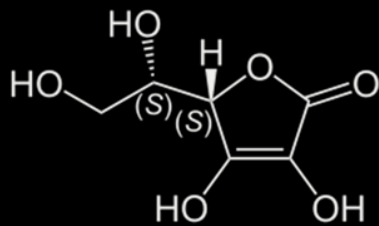
1a



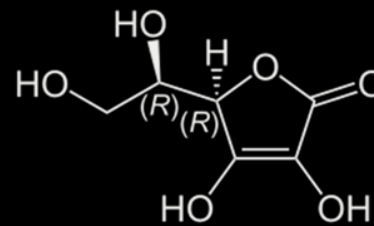
1b

Acide L-ascorbique
(vitamine C) (1a)

Acide D-ascorbique (1b)



2a



2b

Acide L-isoascorbique (2a)

Acide D-isoascorbique (2b)

Avantages

1 – Très efficaces

2 – Ecologique

3 – Fonctionnent dans des conditions douces

4 – Compatibles entre eux

5 – Spécificité de substrat assez large

6 - Grand choix de réactions possibles

7 – Chimiosélectivité

Inconvénients

1- Choix du biocatalyseur

Reste très empirique (screening ...)

2- N'existent que sous une forme énantiomérique

3- Recyclage difficile

4- Conditions expérimentales assez strictes

Température et pH

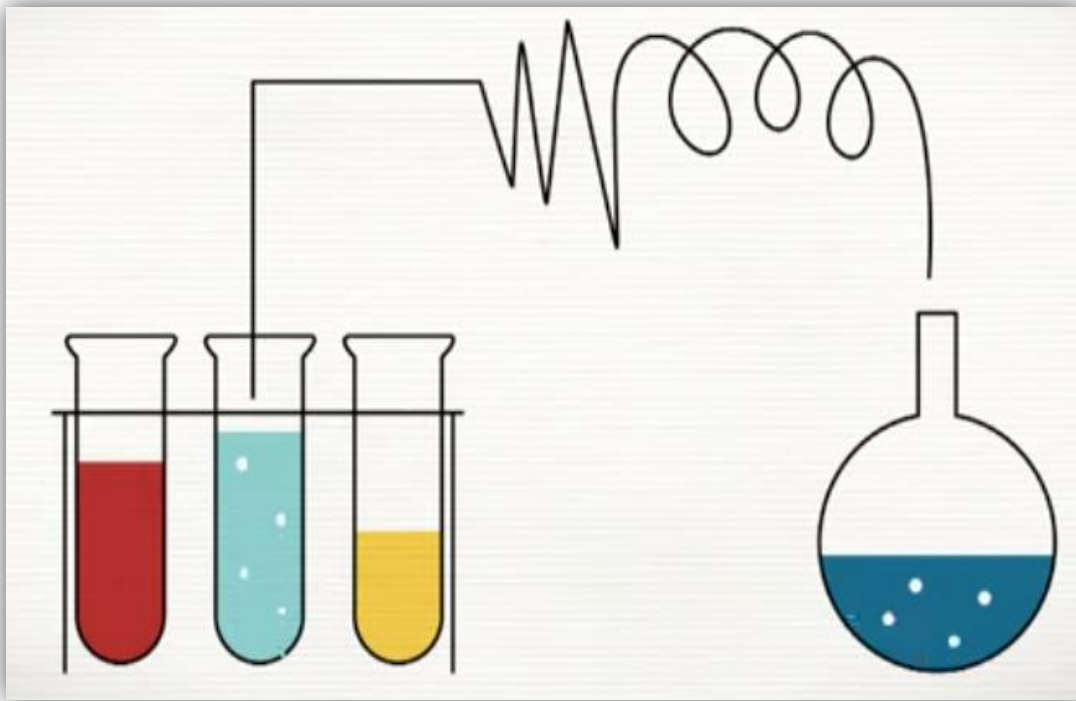
5- Activité maximum dans l'eau

Problème : majorité des produits organiques sont peu solubles dans l'eau

[substrat] faible. Parfois possibilité de travailler dans des solvants organiques (ex : *lipases*)

6 - Problème d'inhibition

Prévention et limitation des déchets

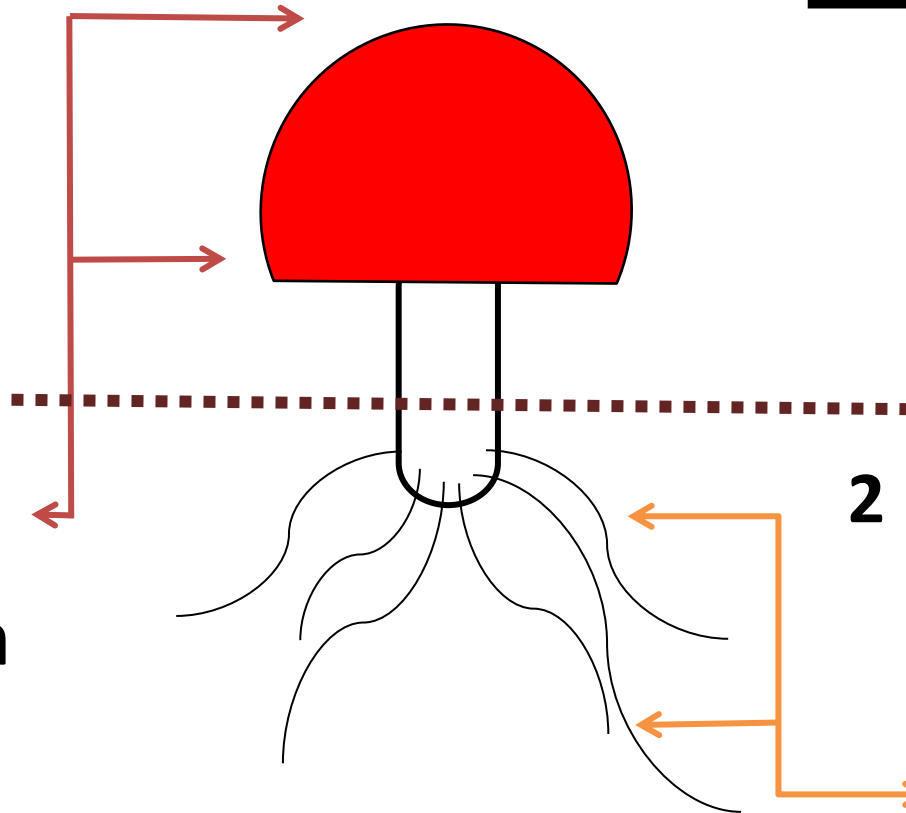


Des champignons
très très gourmands...

Le champignon



1



2



Le mycélium
(hyphes)

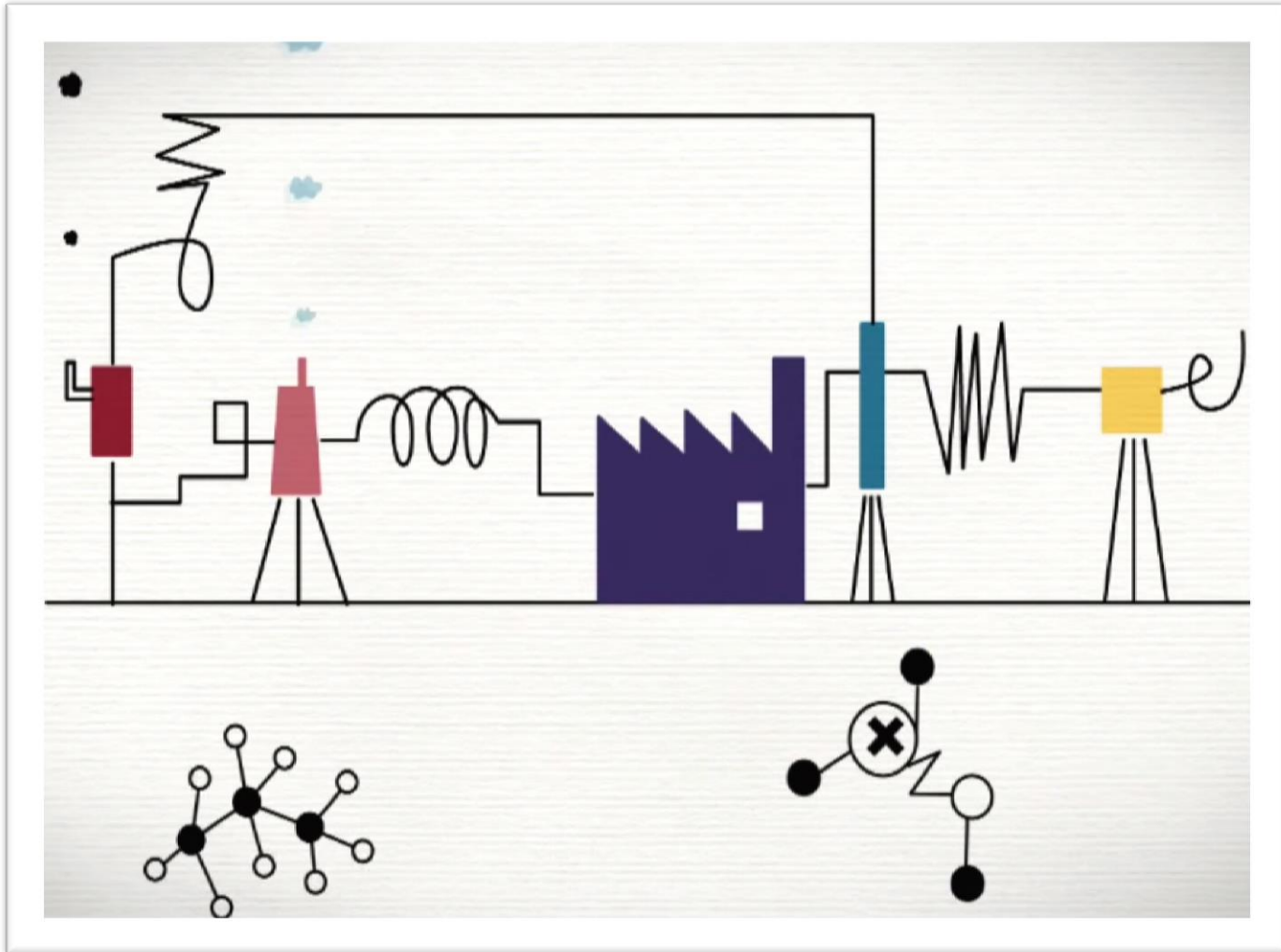
Appareil de
dissémination
(spores)

Le mycélium

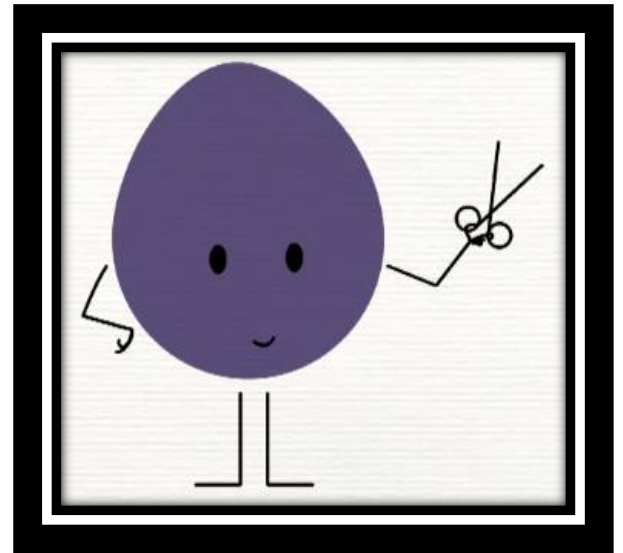


- Peut atteindre plusieurs dizaines de km
- Enzymes puissantes
- Décompose tous les déchets
- Mycorization

Et les déchets toxiques ?



Des ciseaux !!



- Transport des molécules
- Destruction des liaisons des molécules
- CO₂ et autres molécules moins dangereuses
- Transformations des métaux en ions

MYCOREMEDIATION

Avantages

- Limiter l'accumulation des déchets
- Non-polluant
- Résistant
- Vie dans des conditions extrêmes

Que font les scientifiques aujourd'hui ...

- Expériences test
- Dressage
gastronomique
des
champignons
- Sites industriels
- D'autres utilités





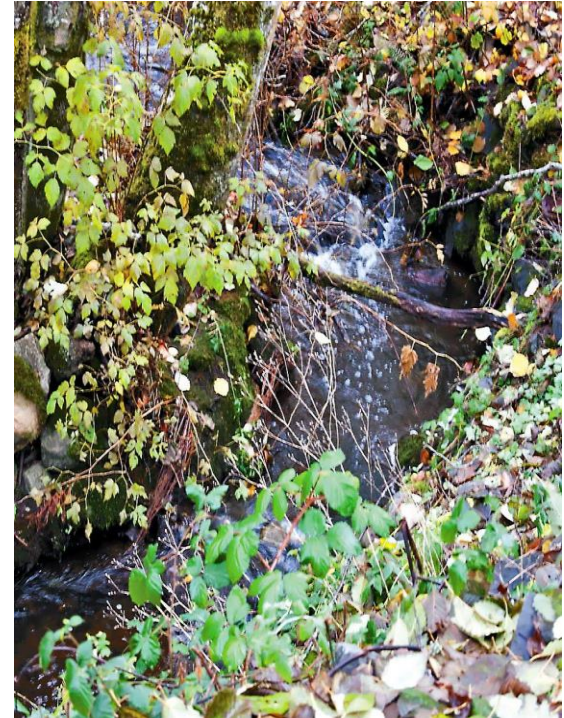
15 %

D'autres exemples ...



Micro-algues

Bactéries



Mycofiltration

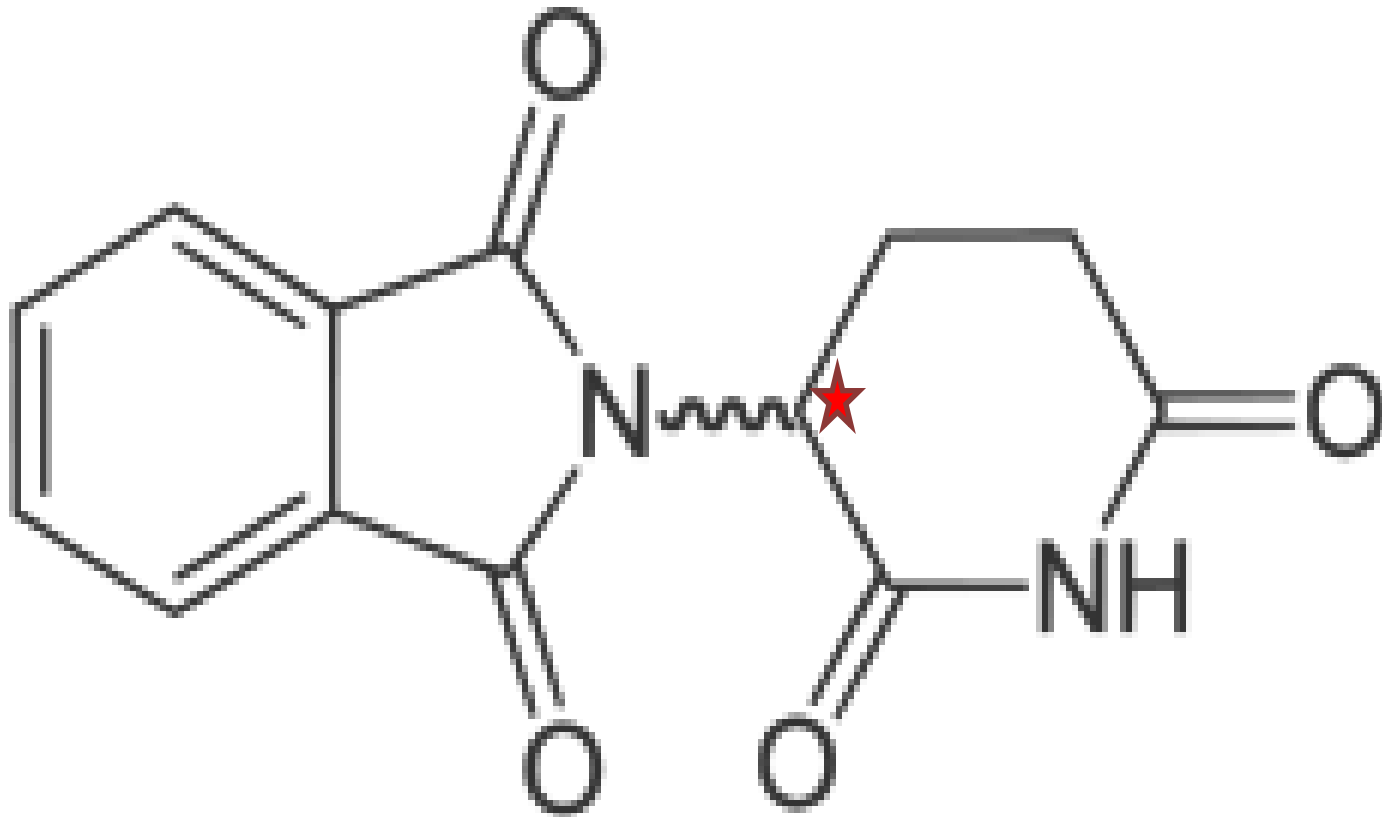
Le Thalidomide

Une tragédie médicale



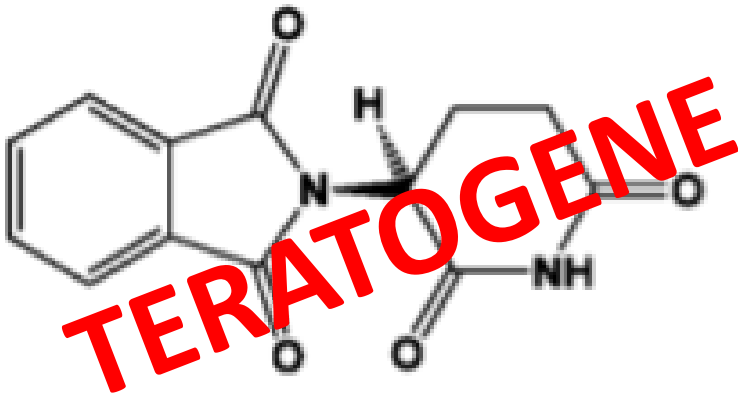
L'origine de ce drame ...

Au niveau microscopique

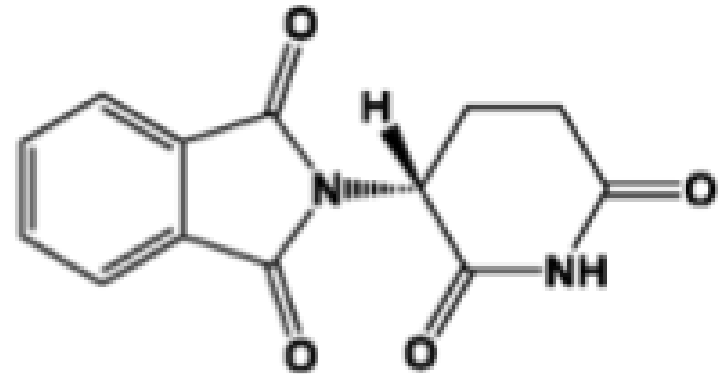


Une molécule chirale

Elle existe donc sous la forme de deux énantiomères ...



(S)-Thalidomide



(R)-Thalidomide

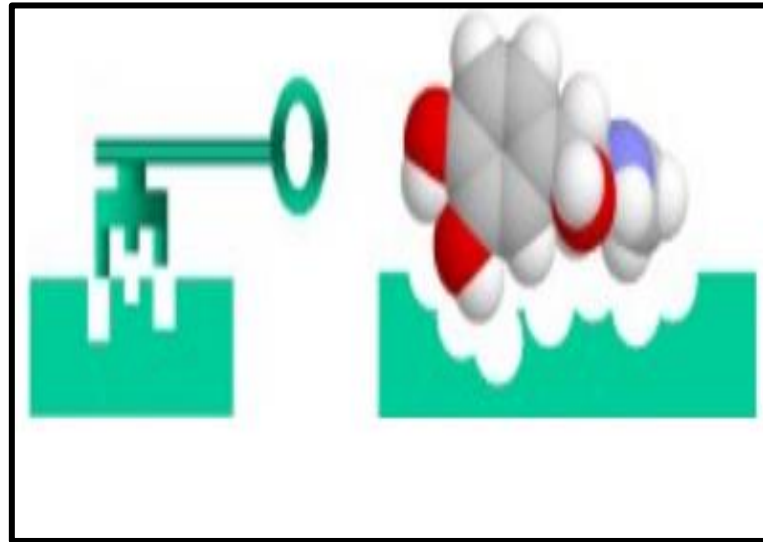
... qui n'ont pas les mêmes effets.

Conséquence : la stéréospécificité

Mécanismes de reconnaissance entre molécules biologiques :

- enzyme-substrat
- médicament-protéine cible

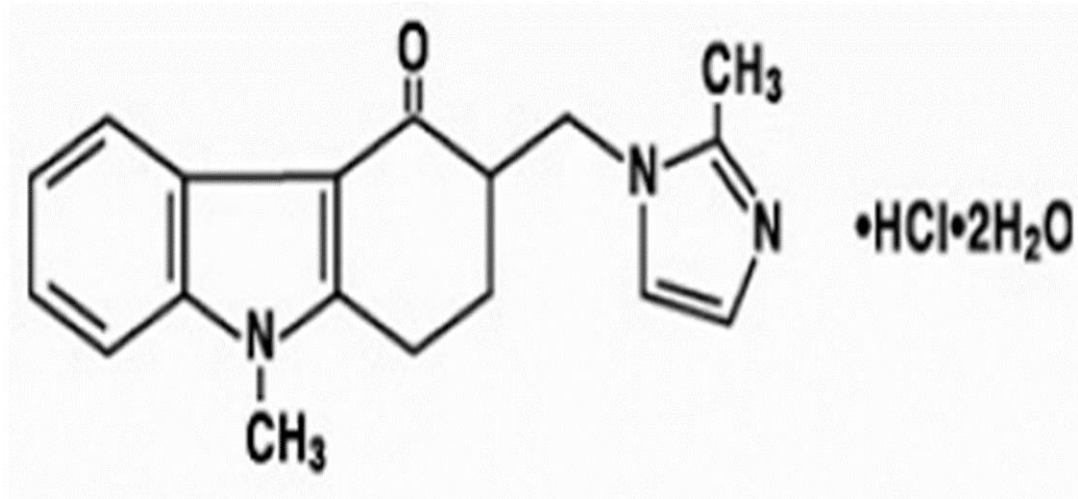
modèle : « **famille de clés – familles de serrure** »



Assurant la reconnaissance d'un seul des deux énantiomères.

**Comment la forme
tératogène a-t-elle pu être
reconnue ?**

Aujourd'hui, des alternatives au
thalidomide existent



LE ZOFRAN

Développement durable et chimie verte

Paul Anatas et John Warner

12 principles of *Green Chemistry*

1. Prevention
2. Atom economy
3. Less hazardous chemical syntheses
4. Designing safer chemicals
5. Safer solvents and auxiliaries
6. Design for energy efficiency
7. Use of renewable feedstocks
8. Reduce derivatives
9. Catalysis
10. Design for degradation
11. Real-time analysis for pollution prevention
12. Inherently safer chemistry for accident prevention

Développement durable et chimie verte



1. Prévention des déchets
2. Economie de matière
3. Synthèses chimiques moins nocives
4. Conception de produits chimiques plus sûrs
5. Réduction des solvants et auxiliaires de synthèse
6. Amélioration du rendement énergétique
7. Utilisation de matières premières renouvelables

Paul T. Anastas
John C. Warner

Paul T. Anastas
John C. Warner

Les annales de bac

Chimie verte en général mais aussi

Sujet sur les enzymes (Métropole 2013 ex1)

Valorisation du CO₂ (Nelle Calédonie 2013 synthèse de documents)

Economie d'atomes (Pondichéry 2013, Antilles Guyane remplacement 2013)