

B- Enjeux énergétiques : l'exemple de la chimie

Le défi (du chimiste) au XXI^{ème} siècle :

Persister dans le développement et respecter l'environnement.

C'est-à-dire s'engager dans le développement durable.

I - La chimie participera au respect de l'environnement

1) Présentation : la chimie durable ou les 12 principes de la chimie verte (rappel)

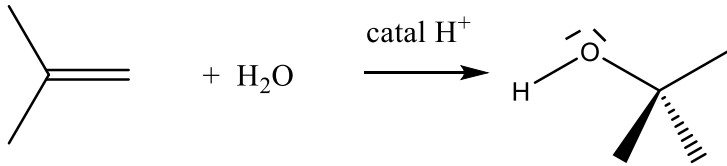
*Les 12 principes de la chimie verte
(1991, Anastas et Warner, chimistes américains)*

- 1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.*
- 2. L'économie d'atomes et d'étapes permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.*
- 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 stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).*
- 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. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).*
- 12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.*

Détaillons à l'aide de quelques exemples, cela nous aidera à comprendre que le questionnement du chimiste a beaucoup évolué.

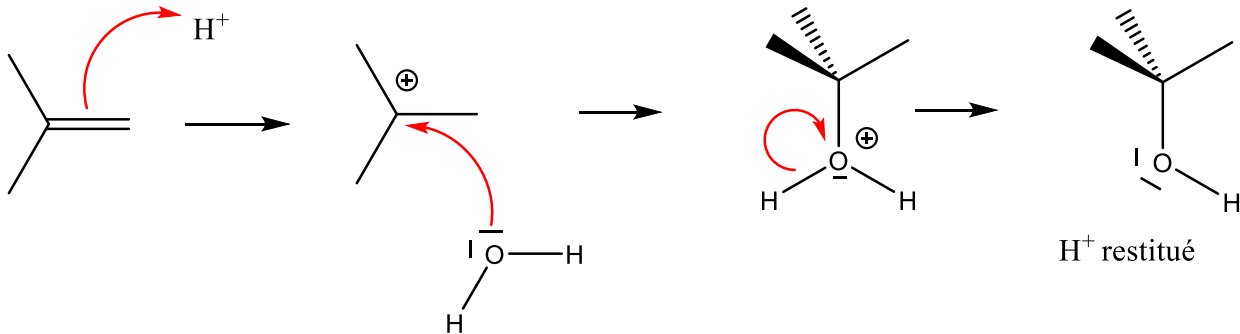
2) A propos d'économie d'atomes, d'économie d'énergie et limitation des déchets

Exemple 1 :



Pas de sous-produit dont il faudrait se débarrasser ou qu'il faudrait renvoyer dans une phase de recyclage ou autre, voilà typiquement une réaction adaptée en terme d'économie d'atomes !

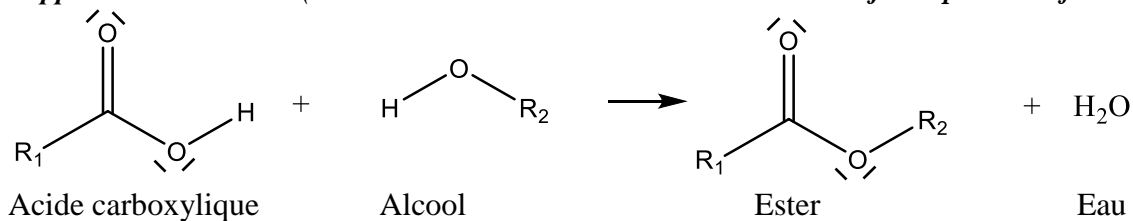
Remarque : cette réaction est catalysée par les acides, la catalyse est un facteur important en termes d'économie d'énergie.



Révélation : si l'on veut produire avec économie d'atomes, il faut donc favoriser les additions plutôt que les substitutions.

Exemple 2 : l'estérification

Rappel de la réaction... (dont le mécanisme d'addition-élimination a déjà été plusieurs fois détaillé)



Cette réaction a souvent été envisagée pour **protéger une fonction alcool**,

Qu'est-ce que cela signifie ?

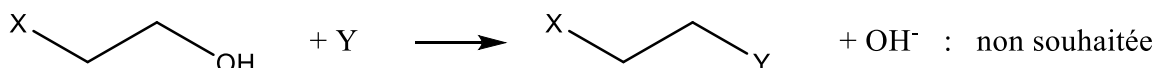
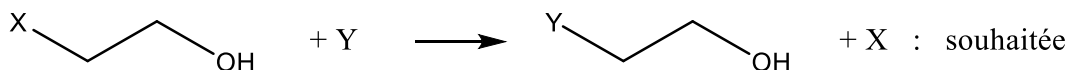
Imaginons une transformation chimique au cours de laquelle nous souhaitons faire réagir un groupe caractéristique X avec un autre groupe noté Y, par exemple une substitution qui peut être modélisée par :

$$\text{R-X} + \text{Y} \rightarrow \text{R-Y} + \text{X}$$

Nous savons que les groupe hydroxyles $-\text{OH}$ des fonctions alcools réagissent aussi avec Y.

Notre molécule de réactif possède le groupe X mais aussi une fonction alcool.

Nous risquons donc d'obtenir un autre produit que celui souhaité :



Nous voulons faire réagir X avec Y sans faire réagir la fonction alcool : nous décidons de mettre en œuvre préalablement une réaction avec le groupe alcool, une réaction qui va transformer le groupe alcool en groupe ester qui ne réagit pas avec Y : nous avons protégé la fonction alcool.

Cette réaction d'estérification ne semble pas poser problème, puisque le sous-produit est H₂O...

- Pourquoi pose-t-elle toutefois problème en termes énergétiques ?

- Parce qu'elle va générer un ensemble d'étapes supplémentaires et probablement coûteuses dans le cadre de la synthèse chimique réalisée :
 - o étape de protection de la fonction par estérification (réaction lente et limitée) ;
 - o étape d'élimination ou de recyclage de l'eau produite ;
 - o Mise en œuvre de la réaction mettant en jeu d'autres groupes d'atomes de la molécule (la réaction de substitution de X par Y).
 - o étape de dé-protection ;
 - o étape d'élimination ou de recyclage du sous-produit de la dé-protection.

Comment envisager les choses différemment ?

Proposer une réaction directe de fixation de Y qui ne risque pas d'impliquer la fonction alcool qu'ainsi nous ne serions pas obligés de protéger.

C'est assez évident, mais encore faut-il réussir à mettre au point tout un nouveau procédé.

Quelles pistes ?

La principale est la catalyse

Bien choisir son catalyseur...

... Un catalyseur sélectif.

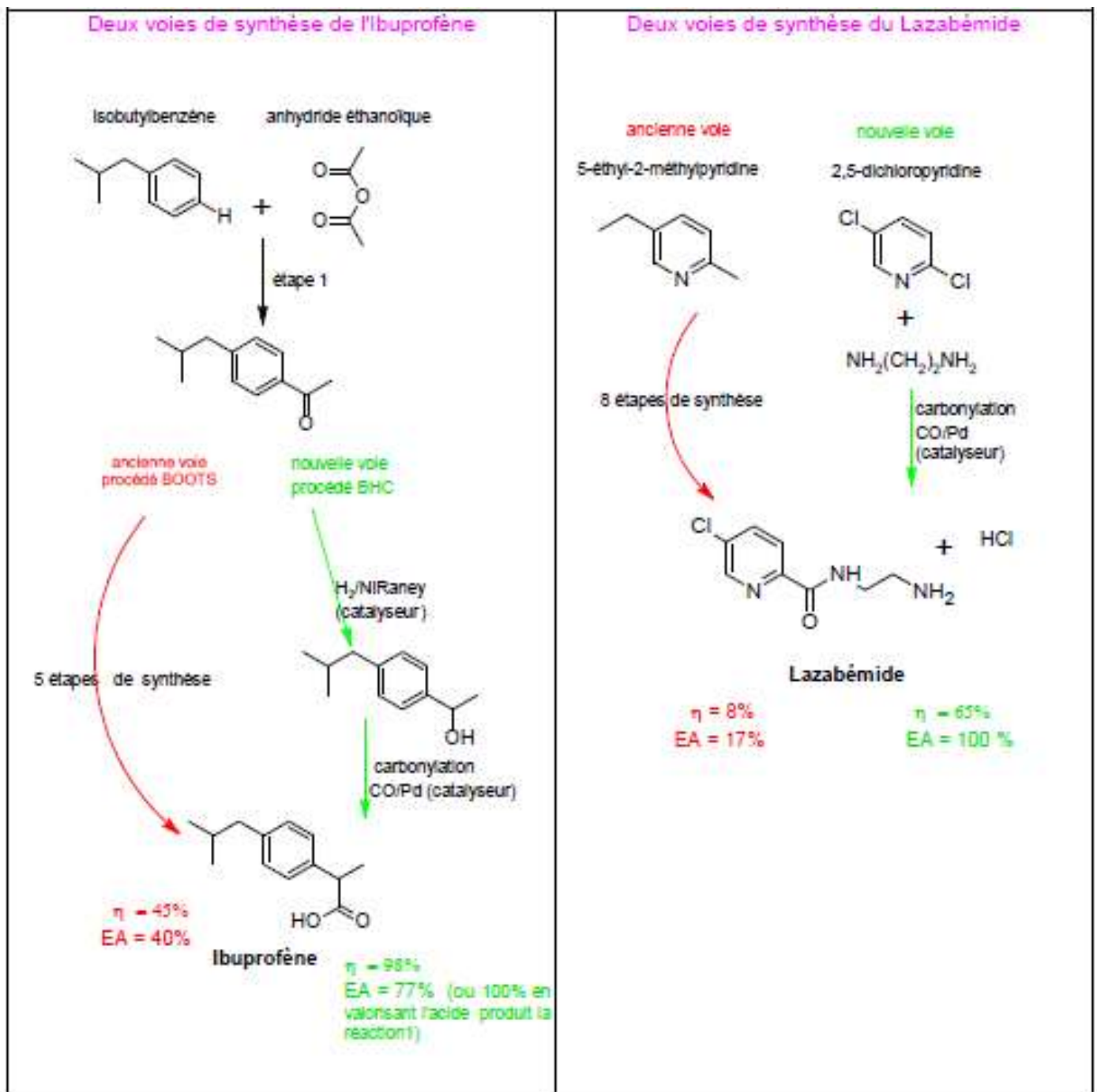
Nous saisissons bien ici le sens du mot « sélectif » : le catalyseur bien choisi permettra de remplacer X par Y selon une réaction rapide et dont la conséquence sera que l'on n'aura pas touché au groupe -OH (et on n'aura pas eu besoin de le protéger).

On pourra donc dire que grâce au catalyseur, on a (exclusivement) sélectionné la réaction de remplacement de X par Y.

Pistes actuelles courantes pour élaborer les meilleurs catalyseurs :

- s'inspirer de la chimie du vivant et, en particulier de la catalyse enzymatique...
-

Deux exemples connus (synthèses de médicaments) :

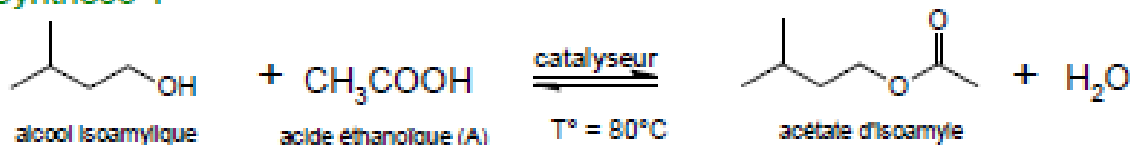


La notion d'économie d'atome est exprimée à l'aide d'une grandeur notée UA (« utilisation atomique ») ou EA (« économie atomique »)

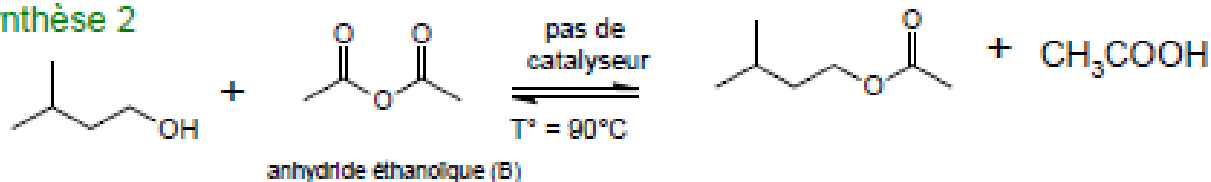
EA est le quotient :
$$\frac{\text{Masse obtenue de produit désiré}}{\text{Masse totale des réactifs apportés}}$$

A vous de jouer...

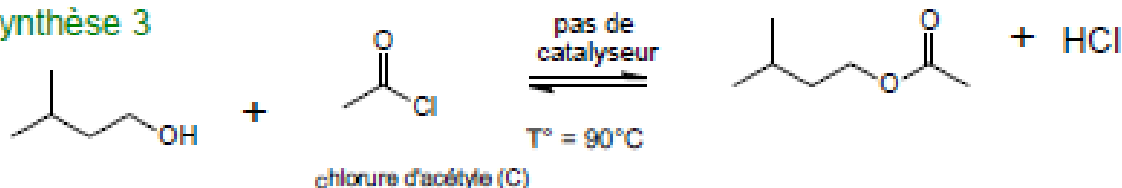
Synthèse 1



Synthèse 2



Synthèse 3



	Synthèse 1	Synthèse 2	Synthèse 3
η (%)	67	100	100
EA(%)			

Molécules	acétate d'isoamylic	alcool isoamylic	anhydride éthanóique(A)	acide éthanóique(B)	chlorure d'acétyle(C)	eau
masses molaires (g.mol ⁻¹)	130,19	88,15	102,09	60,05	78,50	18,00

Informations sur les réactifs A, B, C :

Les consignes de sécurité concernant l'utilisation de ces réactifs sont sensiblement les mêmes ainsi que leur coût d'achat.

La matière est conservée au cours de toute transformation chimique, c'est-à-dire que la masse totale présente est inchangée tout au long de la transformation. C'est pourquoi la grandeur EA est cohérente puisque indique en fait le pourcentage de produit obtenu par rapport à la totalité de la matière présente (ou mise en œuvre au départ, c'est pareil...)

Pour les trois synthèses d'ester proposées, on part à chaque fois d'un mélange équimolaire de réactifs (n mol de chaque). Nous pouvons donc la masse totale (masse initiale des réactifs apportés) : $n \times (M_{\text{réactif 1}} + M_{\text{réactif 2}})$

La quantité de matière d'ester formé sera de n mol si le rendement vaut 100 % et sera de $\eta \times n$ mol pour un rendement η quelconque.

$$\text{Nous avons donc EA} = \frac{\eta \times n \times M_{\text{ester}}}{n \times (M_{\text{réactif 1}} + M_{\text{réactif 2}})} = \frac{\eta \times M_{\text{ester}}}{(M_{\text{réactif 1}} + M_{\text{réactif 2}})}$$

Donc :

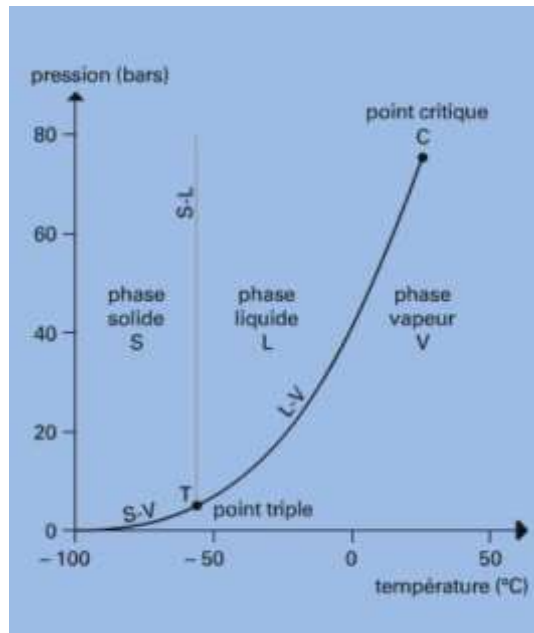
- synthèse 1, $EA_1 = \frac{0,67 \times 130,19}{(88,15 + 60,05)} = 0,59$
- synthèse 2, $EA_2 = \frac{1 \times 130,19}{(88,15 + 102,09)} = 0,68$
- synthèse 3, $EA_3 = \frac{1 \times 130,19}{(88,15 + 78,5)} = 0,78$

3) Alternative aux solvants polluants (exemples)

a. Le dioxyde de carbone supercritique

i. L'état supercritique, le cas de CO_2

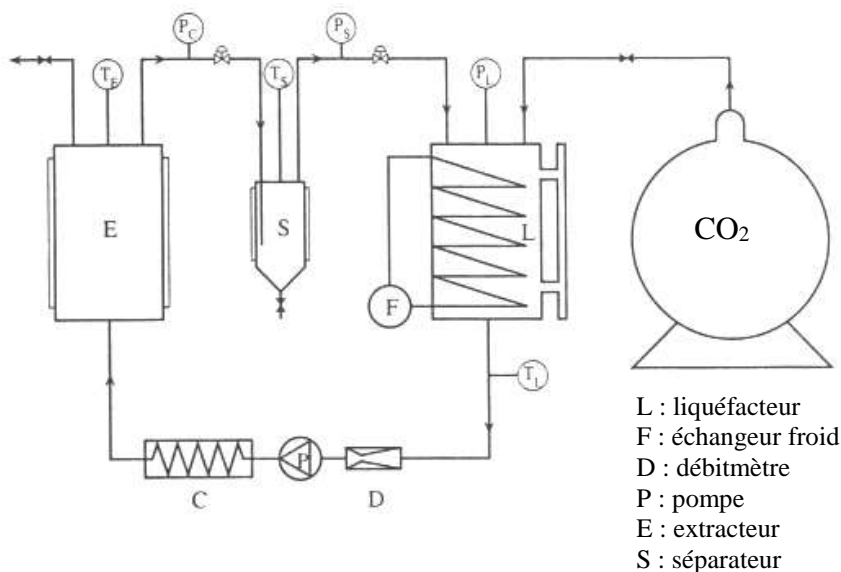
On peut passer continûment de l'état liquide à l'état gazeux en choisissant judicieusement les température et pression appliquées à un fluide, de façon à contourner le point critique qui borne la courbe d'équilibre liquide-vapeur.



Lorsque les paramètres T et P sont assez éloignés de ceux du point critique ($T_c = 31^\circ\text{C}$ et $P_c = 74$ bar pour CO_2), le fluide est appelé supercritique et présente des propriétés très surprenantes et intéressantes :

- Il est aussi fluide qu'un gaz (viscosité 100 fois plus faible que le liquide) permettant des transferts de masse rapides
- Il est aussi dense qu'un liquide
- C'est un très bon solvant vis-à-vis de nombreux composés organiques ou minéraux

ii. Extraction par CO_2 supercritique



Cette technique est déjà développée en parfumerie car elle présente beaucoup d'avantages :

- absence d'hydrolyse, d'estérification, d'oxydation, de traumatismes thermiques
- aucun résidu de solvant dans l'absolue obtenue
- solvant non polluant, disponible donc peu cher

iii. Polluant à matière première : CO₂ est une valeur sûre !

Le dioxyde de carbone, considéré comme un agent polluant, responsable de l'effet de serre et du réchauffement climatique, est devenu une matière première intéressante pour les industriels car elle leur permet de répondre aux principes de la chimie verte.

Visionner la vidéo sur la conférence Cyclope de Stéphane Sarrade (chef du département de physico-chimie du CEA) entre 36 min et 56 min : <http://www-centre-saclay.cea.fr/fr/LES-GRANDS-DEFIS-DE-LA-CHIMIE-par-Stephane-Sarrade-chef-du-departement-de-physico-chimie-du-CEA> ou lire le document ci-dessous... Vous pourrez ensuite réfléchir aux propositions de réflexions qui suivent...

Le CO₂ supercritique présente à un certain niveau de température et de pression (31°C et 73 bar) un état supercritique c'est-à-dire qu'il sera ni liquide, ni gazeux. Il est dense comme un liquide et visqueux comme un gaz. Il ressemble à un aérosol, un brouillard épais.

Le CO₂ est une matière première facile à obtenir et il est facilement transformable en fluide supercritique dans l'industrie.

Le CO₂ supercritique présente un pouvoir solvant équivalent aux solvants organiques. Il est stable, ininflammable, pas cher, non toxique et inodore. Il permet de faire de l'extraction sans solvant organique.

Le CO₂ gazeux est comprimé, chauffé. Il rentre dans un autoclave où l'on a mis des produits à traiter. Il suffit ensuite de faire chuter la pression du CO₂ supercritique contenant l'extrait pour qu'il redevienne gazeux et perde son pouvoir solvant. Il ne va pas laisser d'empreinte sur le produit extrait et est totalement recyclé.

Un exemple le plus connu d'application est celui du café décaféiné. Dans les années 70, le café était décaféiné grâce au chloroforme, au benzène et trichloréthylène.

Malheureusement, les personnes qui buvaient du café décaféiné ont commencé à présenter des pathologies type cirrhose du foie liées aux traces résiduelles de solvants organiques. En 1973, il a été interdit d'utiliser ces solvants. La société General Food (qui possède la marque de café Maxwell®) a alors utilisé le CO₂ supercritique. Depuis 30 ans, 50% du café décaféiné est produit ainsi dans le monde. D'autres produits sont concernés comme le thé. Lipton fait traiter le thé de ses sodas par le CO₂ supercritique pour enlever la caféine.

Une autre application en agroalimentaire et en cosmétique est la purification des arômes et des phytoproduits. A Grasse, capitale française de la parfumerie, les quatre plus grands parfumeurs sont équipés d'extracteurs au CO₂ supercritique. Depuis une vingtaine d'année, des installations se développent partout dans le monde. L'Asie a beaucoup plus investi en installations supercritiques que l'Europe ou même les Etats-Unis. Parmi les méthodes développées en Asie, la pharmacopée chinoise utilise ce procédé pour obtenir des produits ultra purs.

Une application, un peu célèbre chez nous au CEA, est celle liée aux bouchons en liège : 7 à 8% des bouteilles sont dites bouchonnées c'est-à-dire qu'elles présentent un goût de bouchon. Ce sont des microorganismes vivant naturellement dans le liège qui produisent une molécule, le trichloroanisole responsable de ce goût. Or, 10 nanogrammes de cette molécule dans 1 g de liège suffisent. Le numéro 2 mondial des producteurs de bouchons en liège nous a demandé de développer un procédé afin de résoudre ce problème. Il a fallu 7 ans pour y parvenir. Actuellement, cette société traite 800 millions de bouchons par an selon ce procédé et va doubler prochainement sa capacité production.

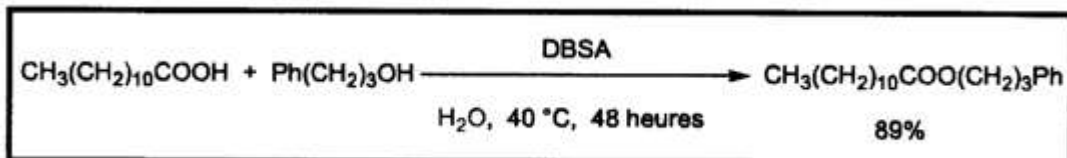
Une dernière application est liée aux médicaments : la plupart des principes actifs présents dans ces médicaments ne sont pas solubles dans les solvants et dans l'eau notamment. Or nous sommes formés à 70% d'eau. Quand on prend un médicament, on espère le solubiliser dans l'organisme pour que la molécule active atteigne sa cible.

Statistiquement, les pharmaciens savent que 1 mg de paracétamol sur une dose de 1000 mg ira là où il y a besoin. Les laboratoires Pierre Fabre nous ont demandé un procédé pour rendre ces molécules plus solubles dans notre organisme. Au CEA, on a imaginé exploser ces molécules c'est-à-dire les microniser. On les solubilise dans le CO₂ supercritique puis on va les détendre à travers un jet (une buse) pour les microniser. Cela produit une modification de structure et augmente la biodisponibilité d'un facteur 1000. Cela veut dire qu'au lieu d'injecter 1000 mg de principe actif, on peut maintenant en injecter 1mg avec le même effet thérapeutique. C'est énorme car on économise 999 mg de principe actif et on diminue les effets secondaires dus à la prise du médicament. En plus, on retrouve dans les cours d'eau un très grand nombre de molécules non métabolisées par l'organisme (hormones des pilules contraceptives, paracétamol, ibuprofène...). Les chercheurs américains ont fait des prélèvements dans les eaux des côtes maritimes autour des grandes villes et sont persuadés qu'il y a l'équivalent d'un demi Doliprane® par mètre cube d'eau de mer !

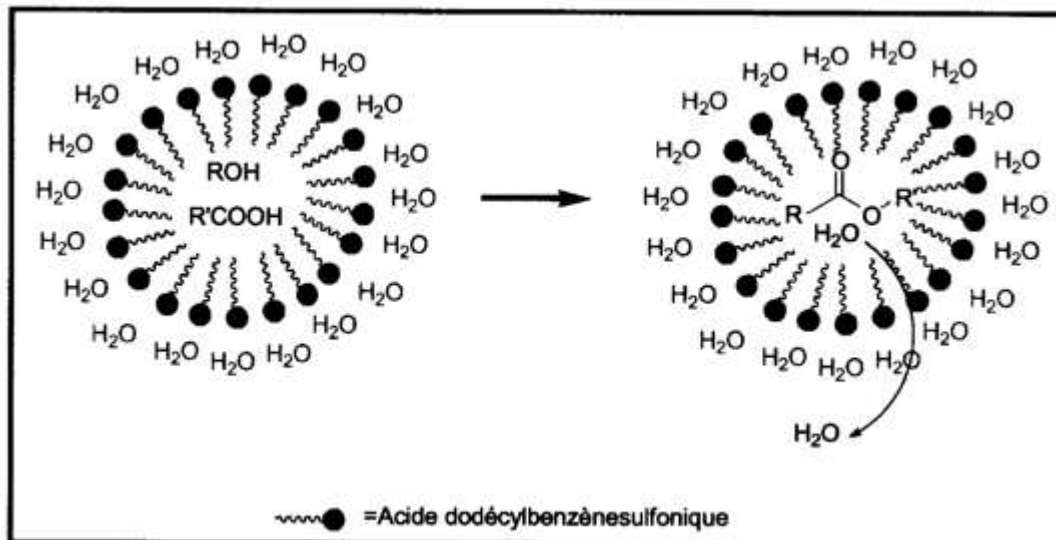
- **Expliquer pourquoi le CO₂ supercritique peut être qualifié de solvant vert.**
- **Citer des secteurs d'activités utilisant le CO₂ supercritique.**
- **Pourquoi est-ce intéressant de microniser le principe actif d'un médicament?**
- **Montrer que l'utilisation du CO₂ supercritique est une alternative au 4^{ème} principe de la chimie verte.**

b. L'eau !

Exemple n°1 : estérification réalisée dans l'eau



(« DBSA » : DodecylBenzenSulfonic Acid)



c. Les liquides ioniques (et éventuellement chiraux)

d. Les liquides issus de la biomasse

Pas de développement pour ces deux derniers exemples mais vous pouvez consulter l'excellente présentation le thème « solvants et chimie verte » sur le site Eduscol : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants-alternatifs-%C2%AB-verts-%C2%BB#ioniques>

e. Remarque : synthèses sans solvants

L'apport d'énergie se fait par ultra-sons, micro-ondes,
L'homogénéisation se fait au mortier, ou avec un broyeur...

Exemple n°2 : estérification réalisée au micro-onde



Conditions et résultats : micro-onde 170°C, 30 min très pur, 100 kg/jour

4) Valorisation de CO₂

a. Stockage

- **Géologique** : le CO₂ est capté (par des amines par exemple réaction acide/base), transporté et stocké dans des veines géologiques adaptées.
- **Biologique** : on apporte un excès de CO₂ à des plantes qui se développent plus vite et mieux (photosynthèse).

b. Mieux : réutilisation (car CO₂ est non toxique et non inflammable)

- **Minéralisation** : Elle consiste à faire réagir CO₂ avec un oxyde (calcium, fer..) afin d'aboutir à un carbonate utilisable en construction par exemple :



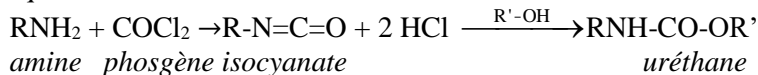
- **Biologique** (micro-algues) : un kg de CO₂ peut engendrer 600 g de biomasse sous forme de micro-algues de débouchés variés (énergie, engrais, alimentation animale...).

- **Dans l'industrie chimique** :

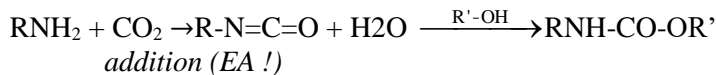
° Le CO₂ est utilisé comme solvant à l'état supercritique (extraction du café, extraction liquide d'arômes, réactions chimiques, stérilisation en médecine, formulation de médicaments, de nanomatériaux...).

° Le CO₂ est un réactif chimique qui remplace avantageusement le phosgène COCl₂ (dangereux) dans la synthèse des polycarbonates (biberons...) et des polyuréthanes (mousses d'isolation, des sièges de voitures...) :

« Procédé historique » :



« Procédé Monsanto » :



Beaucoup de projets ANR (Agence Nationale de Recherche) dans ces directions...
(tapez « projets ANR chimie verte » sur internet, vous verrez...)

Rappel des mots clés à considérer :

- limitation des déchets ;^[1]_[SEP]
- agro ressources ;^[1]_[SEP]
- chimie douce ;^[1]_[SEP]
- sélectivité ;
- choix des solvants ;^[1]_[SEP]
- recyclage ;^[1]_[SEP]
- économie d'atomes ;
- Valorisation des déchets chimiques ultimes : dioxyde de carbone et urée, par exemple.

II – Retour sur la notion de sélectivité en chimie

Une synthèse est sélective lorsque malgré plusieurs réactions théoriquement possibles, on réussit à obtenir un seul produit.

Une réaction chimique peut elle-même être dite sélective : les réactifs possèdent chacun plusieurs sites donneurs et accepteurs mais on n'obtient pourtant qu'un seul produit lorsque l'on mélange ces réactifs et que l'on met en œuvre leur transformation.

1) le cas de la synthèse de la phénacétine

Le cas a été entièrement discuté dans le cadre de TP (synthèse du paracétamol + synthèse de la phénacétine)

a) Présentation

La molécule, son intérêt, ...

b) Préparation (séance 1)

Matières premières, réactifs, options possibles, choix de solvants...

Préparer doc élèves. Constamment, les options discutées, les espèces chimiques évoquées doivent être soumises aux critères « chimie verte ».

c) TP

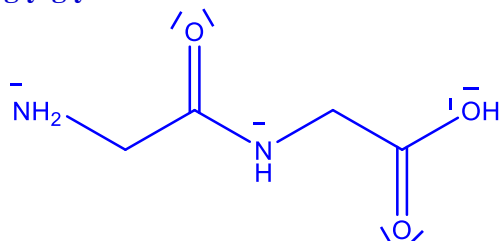
2) Le cas de la synthèse des protéines : **activité du livre (Hatier) p 502-503**

a)

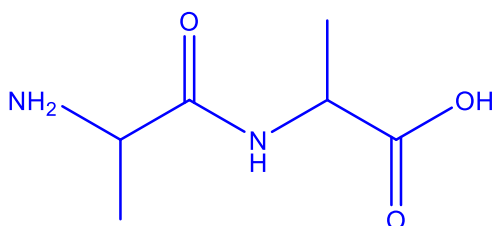
Le dipeptide de la figure 6 peut être désigné par le terme gly-ala.

Nous pouvons donc à partir d'un mélange de glycine et d'alanine obtenir aussi : gly-gly, ala-ala et ala-gly.

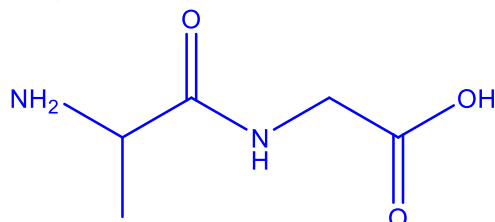
- gly-gly :



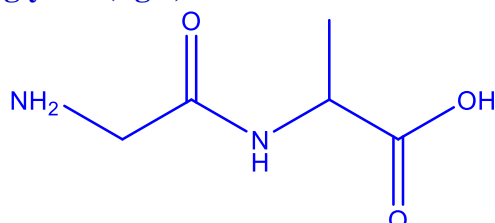
- ala-ala :



- ala-gly :



- gly-ala (fig.6) :

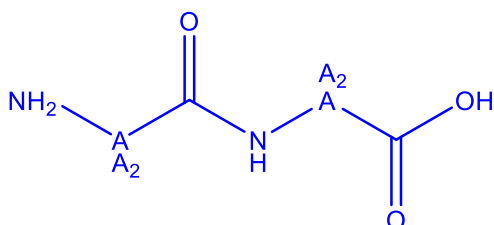
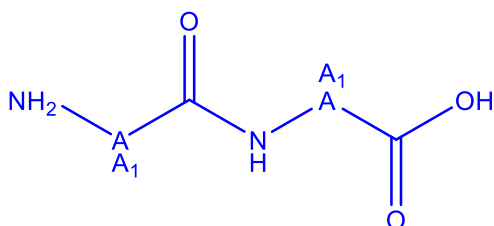
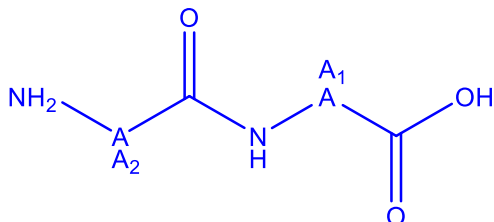
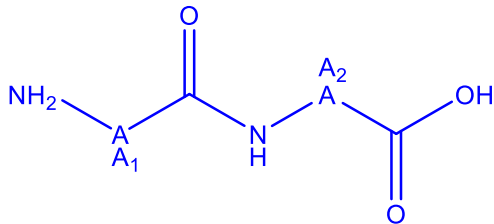


b) Les exemples possibles sont nombreux...

- gly-gly-gly-gly...
- ala-gly-ala-gly...
- ala-ala-ala-gly-gly-gly...

c) La réaction se fait entre le groupe amino d'une fonction amine et le groupe carboxyle. Chaque acide aminé possède ces deux groupes caractéristiques. Donc n'importe quelle molécule d'acide aminé du mélange peut réagir avec n'importe quelle autre molécule d'acide aminé du mélange (y compris une molécule identique). L'enchaînement des motifs d'acides aminés dans le polypeptide ne sera pas maîtrisable si l'on n'envisage pas de précautions.

d) Les dipeptides possibles seront (en versions non protégées...) :



e) Différentes étapes

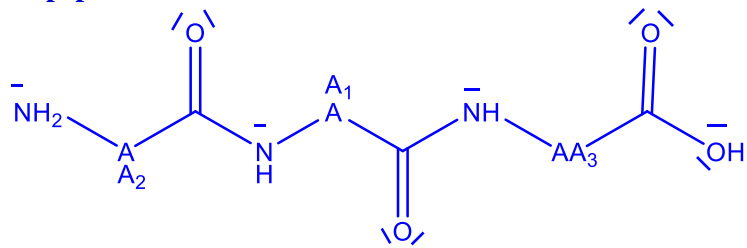
f) Idem

- Etape 1 : protection du carboxyle de AA1
- Etape 2 : protection de l'amino de AA2
- Etape 3 : réaction (formation du groupe amide, liaison peptidique) entre le groupe amino de AA1 et le groupe carboxyle de AA2 laissés sans protection et aptes à réagir.
- Etape 4 : déprotection du groupe carboxyle de du dipeptide issue de AA2-AA1.
- Etape 6 : ce dipeptide, dont le carboxyle est non protégé réagit avec le groupe amino de l'acide aminé AA3 dont on a protégé le carboxyle. On obtient le tripeptide 1 : AA2-AA1-AA3.
- Etape 5 : déprotection du groupe amino de la partie du dipeptide AA2-AA1.
- Etape 7 : ce dipeptide, dont le groupe amino est non protégé réagit avec le groupe carboxyle de l'acide aminé AA3 dont on a protégé l'amino. On obtient le tripeptide 2 : AA4-AA2-AA1.

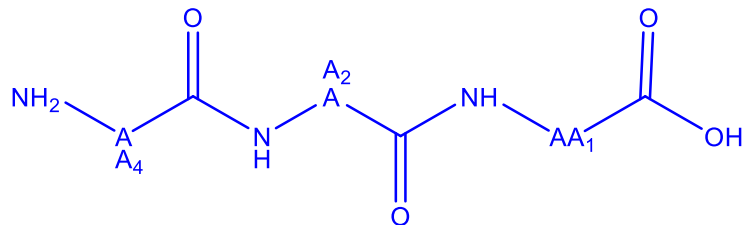
g) Selon que l'on se place en milieu acide ou basique, on privilégie la déprotection du groupe amino de la molécule (milieu acide) ou, au contraire celle du groupe carboxyle (milieu basique).

h) Formules topologiques :

- Tripeptide 1 :



- Tripeptide 2 :



i) Pour ne pas qu'ils réagissent avec eux-mêmes...

j) C'est assez fastidieux... Il suffit de reconsidérer le schéma de la figure 7 en procédant aux remplacements suivants :

- Ala remplace AA2
- Gly remplace AA1
- Ala remplace AA3
- Ala remplace AA4

IV – Exercices (pages suivantes)

Le byssus de la moule

Les moules sont des mollusques qui ont la faculté de s'accrocher à toutes sortes de supports : rochers, cordes, coques de bateau.

Une glande sécrète le byssus, une colle très puissante qui durcit sous forme de filaments élastiques résistant à l'eau, aux rayonnements ultraviolets et au sel.

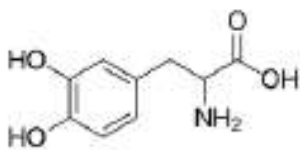


Cet exercice étudie quelques propriétés remarquables de ces filaments.

La recherche de nouveaux adhésifs efficaces en milieu aqueux a conduit à isoler les deux principales protéines responsables de l'adhésion du byssus : la Mfp-3 et la Mfp-5 (Mfp pour *Mussel foot protein*) contenant de la L-3,4-dihydroxyphénylalanine, un acide aminé rare plus communément appelé L-DOPA.

Les parties 1 à 4 de cet exercice sont indépendantes

1. Propriétés adhésives

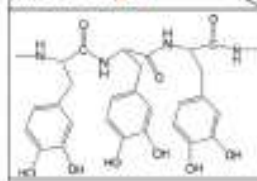


3,4-dihydroxyphénylalanine

Mfp5
 SSEEYKGGYYPGNAYHYHSGGSYHG
 SGYHGGYKGYKAKKYYYKYKNS
 GKYYLKKARKYHRKGYKYYGGSS

Mfp3
 ADYYGPNYGPPRRYGGGNRYNRY
 GRRYGGYKGVNNGWNRGRRGKYW

Y: DOPA
 S: Phosphoserine
 R: Hydroxyarginine

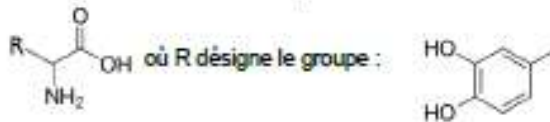


Séquençage de la Mfp-3 et de la Mfp-5

d'après Haeshin et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America. Vol.103. N°36. 2006.

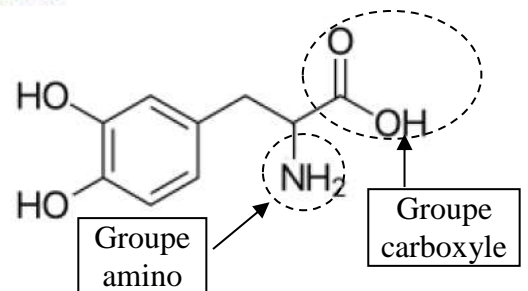
1.1. L'introduction indique que le byssus contient un acide aminé rare, la 3,4-dihydroxyphénylalanine. Justifier que cette molécule est bien un acide aminé.

Dans la suite de l'exercice, on simplifiera la formule de la 3,4-dihydroxyphénylalanine :

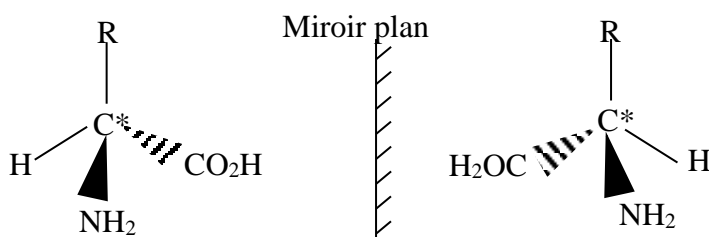


1.2. La L-DOPA est un des deux énantiomères de la 3,4-dihydroxyphénylalanine. Représenter ces deux énantiomères.

1.1. La 3,4-dihydroxyphénylalanine est un acide aminé car cette molécule possède un groupe amino $-NH_2$ et un groupe carboxyle $-CO_2H$.



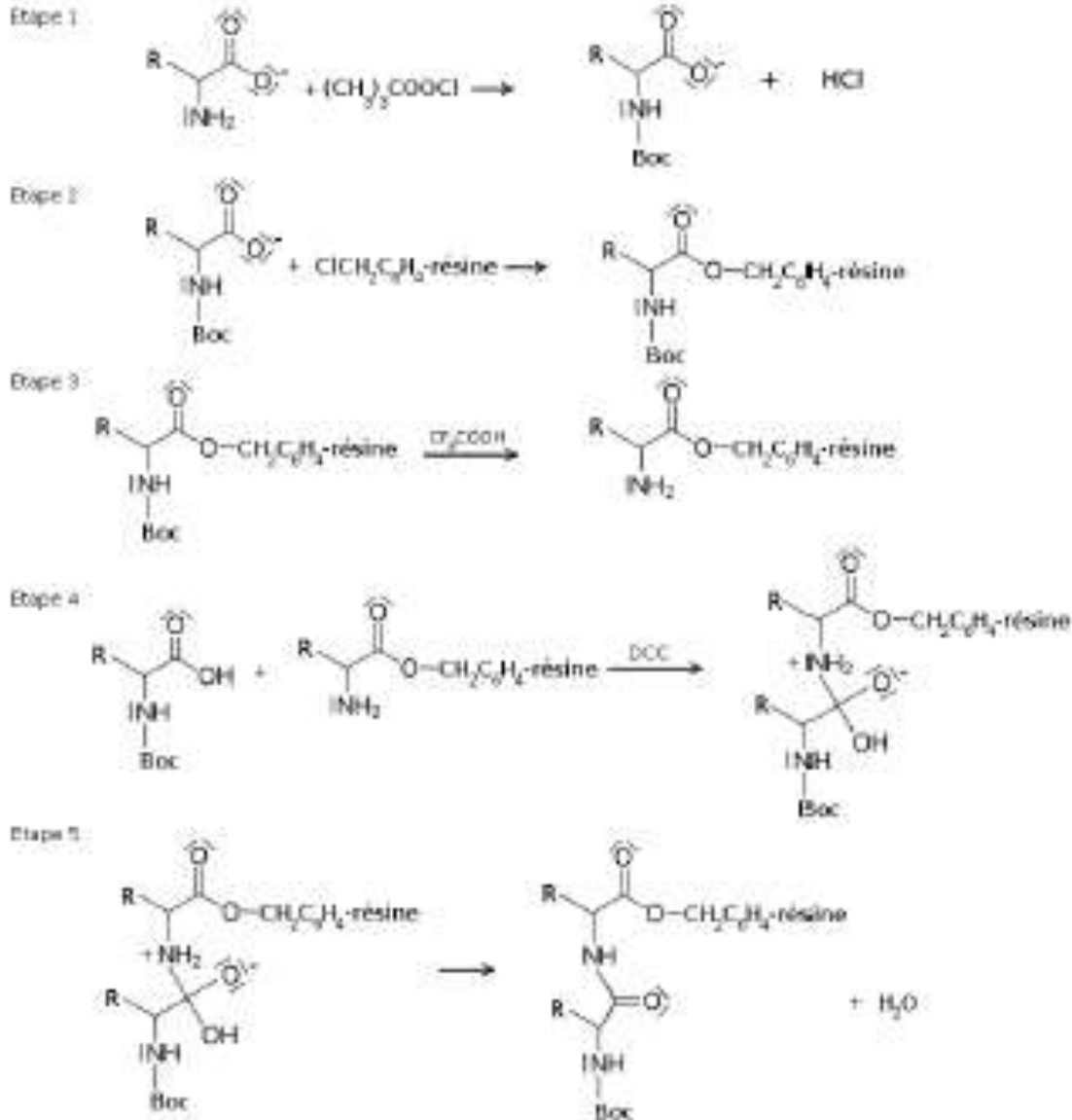
1.2. La molécule L-DOPA possède un atome de carbone asymétrique repéré par une étoile (*). Ces deux énantiomères, stéréoisomères de configuration, sont images l'un de l'autre dans un miroir plan. En représentation de Cram on a :



2. Synthèse des protéines des filaments du byssus

La synthèse en laboratoire des protéines Mfp-3 et Mfp-5 est étudiée à l'Université de l'Illinois, notamment pour l'élaboration d'adhésifs à usage médical. Pour obtenir un rendement convenable, on réalise une synthèse dite convergente, c'est-à-dire la création de petits polypeptides qui sont ensuite assemblés pour former la protéine finale.

On étudie ici la création d'un dipeptide obtenu à partir de deux molécules de L-3,4-dihydroxyphénylalanine. Des étapes de la synthèse sont présentées ci-dessous :



(Dans l'étape 4, DCC désigne le *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimide)

La première étape consiste à protéger le groupe amino de l'acide aminé par addition d'un groupe 1,1-diméthyléthoxycarbonyle ($(\text{CH}_3)_2\text{COOC-}$, noté Boc en abrégé).

2.1. Justifier la nécessité de cette première étape pour la suite de la synthèse.

L'étape 4 de la synthèse du dipeptide fait intervenir deux molécules de L-DOPA.

Sans précautions particulières, on obtiendrait non pas un mais quatre dipeptides par réaction entre les groupes amino NH_2 et carboxyle COOH des deux acides aminés.

Afin de n'obtenir qu'un seul dipeptide sur les quatre, il est nécessaire de protéger des groupes et notamment le groupe amino de la première molécule de L-DOPA ce qui est réalisé dans l'étape 1 en remplaçant un atome d'hydrogène par le groupe « Boc ».

Dans la L-3,4-dihydroxyphénylalanine, le groupe carboxyle est un acide faible dont le pKa est proche de 2,2 alors que le groupe amino est une base faible caractérisée par un pKa proche de 9,4.

- 2.2. Montrer à l'aide d'un diagramme de prédominance que le pH doit être supérieur à 9,4 pour l'étape 1.
- 2.3. Compléter, sur l'ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE, l'étape 4 en faisant apparaître les flèches courbes du mécanisme réactionnel.
- 2.4. À quelle catégorie de réactions correspondent respectivement l'étape 4 et l'étape 5 du mécanisme ? Justifier.
- 2.5. En une phrase, préciser quelle serait l'étape suivante qui permettrait la croissance de la chaîne peptidique par l'ajout d'un troisième acide amine.

La L-DOPA appartient à deux couples acide / base :

$R-CH(NH_3^+)-CO_2H / R-CH(NH_3^+)-CO_2^-$ de pKa voisin de 2,2

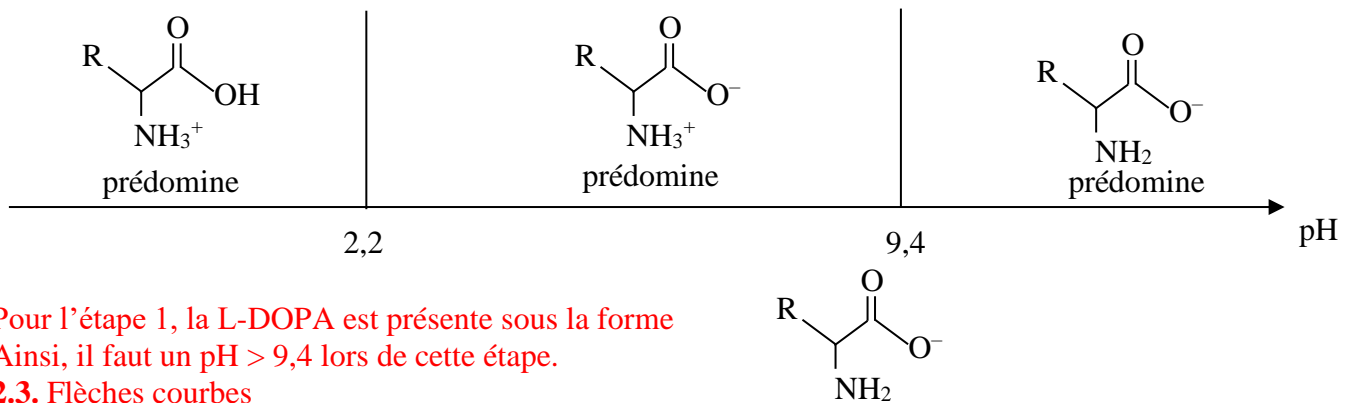
$R-CH(NH_3^+)-CO_2^- / R-CH(NH_2)-CO_2^-$ de pKa voisin de 9,4

Pour $pH > 9,4$:

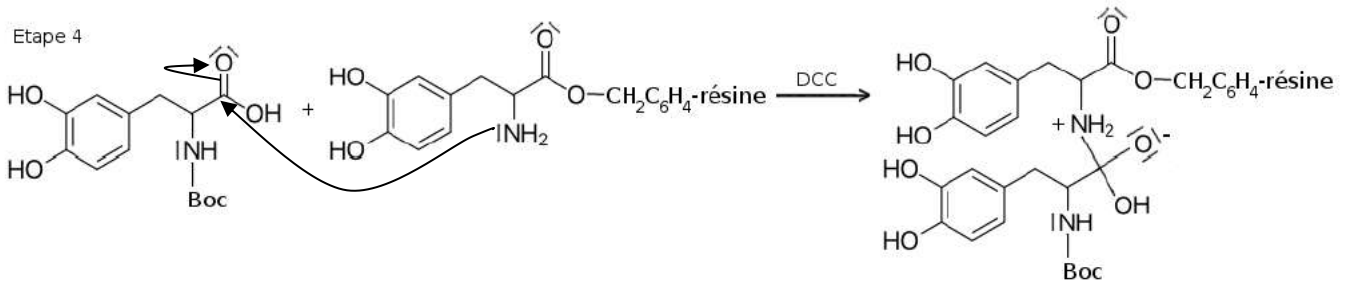
- le groupe carboxyle $-CO_2H$ de la L-DOPA est transformé en groupe $-CO_2^-$ car $pH > 2,2$ et donc c'est la base conjuguée du premier couple qui prédomine ;

- le groupe amino $-NH_2$ reste sous cette forme car c'est la base conjuguée du second couple qui prédomine.

On a donc le diagramme de prédominance suivant :



2.3. Flèches courbes



2.4. Étape 4 : Il s'agit d'une réaction d'addition : tous les atomes des réactifs sont présents dans le seul produit.

Étape 5 : Il s'agit d'une réaction d'élimination : formation d'une double liaison et élimination d'une petite molécule (H_2O).

2.5. Afin de permettre la croissance de la chaîne peptidique, il faudrait déprotéger le groupe $-NHBoc$ pour qu'il devienne $-NH_2$ ou le groupe $-CO_2-CH_2C_6H_4-résine$ pour qu'il devienne $-COOH$.

3. Extraction des protéines des filaments du byssus

Données Masse volumique du byssus : $\rho = 640 \text{ kg.m}^{-3}$

Pourcentage massique du byssus en Mfp-3 et Mfp-5 : 0,9 %

Pour s'arrimer, une moule forme un réseau d'une cinquantaine de filaments de byssus qui mesurent entre 4 et 6 cm de long. Pour déterminer leur diamètre, on procède à des expériences de diffraction avec trois fils étalons et un filament de byssus que l'on peut assimiler à un cylindre.



Fil étalon	Diamètre a en μm
F ₁	60
F ₂	90
F ₃	120



Figure A



Figure B



Figure C



Figure obtenue avec le filament de byssus

On rappelle que l'écart angulaire θ du faisceau peut être relié à la longueur d'onde λ (en m) de la lumière monochromatique et au diamètre a (en m) du fil par l'équation :

$$\theta = \frac{\lambda}{a}$$

3.1. Associer chacune des figures A, B et C à l'un des fils F₁, F₂ et F₃. Justifier.

3.2. On souhaite déterminer la valeur du diamètre a du filament de byssus.

3.2.a. Établir la relation entre l'écart angulaire θ et la largeur L de la tache centrale de diffraction. On se placera dans le cas où l'on peut faire l'approximation $\tan \theta \approx \theta$ pour un angle θ petit.

3.2.b. Montrer par un calcul que le diamètre a vaut environ 100 μm .

3.3. À l'université de Pohang en Corée du Sud, les recherches visent à obtenir les protéines adhésives Mfp-3 et Mfp-5 en les extrayant à partir de véritables filaments de byssus.

3.3.a. En prenant une longueur moyenne de 5 cm pour les filaments du byssus, déterminer la masse de protéine adhésive extraite à partir d'une seule moule.

3.3.b. Estimer le nombre de moules qu'il faut traiter pour obtenir 1 gramme de protéines adhésives extraites des filaments de byssus. Conclure sur la pertinence d'une exploitation des ressources naturelles.

3.1. Comme $\theta = \frac{\lambda}{a}$, avec λ fixée, on a θ qui est inversement proportionnel à a . Ainsi, plus le diamètre du fil est petit plus l'angle θ est grand et plus la largeur L de la tache centrale de diffraction est grande. On a donc : F1 \Leftrightarrow 60 μm \Leftrightarrow figure C

F2 \Leftrightarrow 90 μm \Leftrightarrow figure B

F3 \Leftrightarrow 120 μm \Leftrightarrow figure A

3.2.a. On a : $\tan \theta = \frac{\text{côté opposé}}{\text{côté adjacent}} = \frac{L/2}{D} = \frac{L}{2D}$

et pour de petits angles $\tan \theta \approx \theta$ donc : $\theta = \frac{L}{2D}$.

3.2.b. En égalant les deux expressions de θ : $\frac{\lambda}{a} = \frac{L}{2D}$

soit $a = \frac{2\lambda D}{L}$

Graphiquement, la largeur L de la tache centrale de la figure de diffraction du filament de byssus est : $L = 2,0 \text{ cm}$

$$a = \frac{2 \times 630 \times 10^{-9} \times 1,60}{2,0 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}$$

Soit $a \approx 100 \mu\text{m}$.

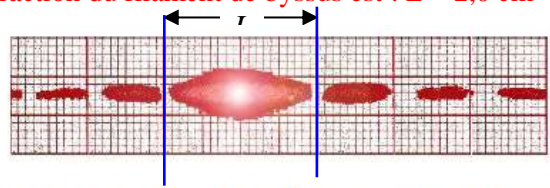


Figure obtenue avec le filament de byssus

3.3. Une moule forme une cinquantaine de filament
 $\ell = 5 \text{ cm} = 5 \times 10^{-2} \text{ m}$.

Pourcentage massique du byssus en Mfp-3 et Mfp-5 : $P = \frac{m(\text{Mfp3} - \text{Mfp5})}{m(\text{filament})} = 0,9 \%$

Masse volumique du filament de byssus : $\rho = 640 \text{ kg.m}^{-3}$

Or : $\rho = \frac{m(\text{filament})}{V(\text{filament})}$.

On assimile le filament à un cylindre de rayon de hauteur ℓ et de surface $S = \pi R^2 = \pi \left(\frac{a}{2}\right)^2$.

Ainsi : $V(\text{filament}) = \pi \ell \left(\frac{a}{2}\right)^2$.

La masse de Mfp-3 et Mfp-5 que l'on peut extraire d'un filament de byssus est :

$m(\text{Mfp-3 Mfp-5}) = P \times m(\text{filament})$

soit $m(\text{Mfp-3 Mfp-5}) = P \times \rho \times V(\text{filament})$

finalement : $m(\text{Mfp-3 Mfp-5}) = P \times \rho \times \pi \times \ell \times \left(\frac{a}{2}\right)^2$

$$m(\text{Mfp-3 Mfp-5}) = 0,9 \times 10^{-2} \times 640 \times \pi \times 5 \times 10^{-2} \times \left(\frac{100 \times 10^{-6}}{2}\right)^2 = 2,26 \dots \times 10^{-9} \text{ kg} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ kg}$$

Pour une moule formant 50 filaments, la masse de protéines adhésive est :

$m_l(\text{Mfp-3 Mfp-5}) = 50 \times 2,26 \dots \times 10^{-9} \text{ kg} \approx 1 \times 10^{-7} \text{ kg} = 1 \times 10^{-4} \text{ g}$.

3.3.b. 1 moule $\Leftrightarrow 1 \times 10^{-4} \text{ g}$

N moules $\Leftrightarrow 1 \text{ g}$

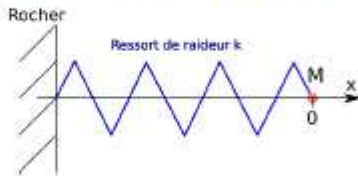
Donc $N = 10^4$ moules.

Il faut donc 10 000 moules (!) pour extraire 1 g de protéine adhésive. Ce nombre est trop élevé, l'exploitation des ressources naturelles n'est donc pas pertinente.

4. Propriétés élastiques des filaments de byssus

Les propriétés adhésives du byssus ne suffisent pas à expliquer la résistance de l'ancrage des moules, surtout en période de tempête hivernale.

Pour étudier le comportement dynamique de la moule soumise aux vagues, on assimile celle-ci à un point matériel M et le réseau de filaments de byssus à un ressort de raideur $k = 500 \text{ N.m}^{-1}$. Initialement, la moule est à l'abscisse $x = 0$ et, à $t = 0$, la vague lui communique une vitesse initiale $w = 2 \text{ m.s}^{-1}$ dirigée suivant l'axe x .



Données

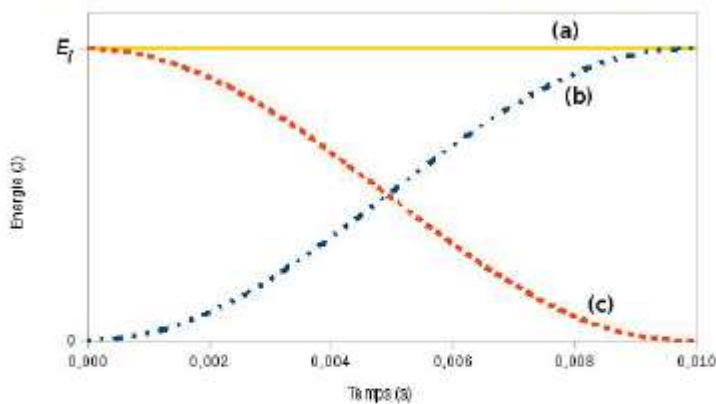
Masse d'une moule : $m = 20 \text{ g}$

Force maximale avant rupture du réseau de filaments de byssus : $F_{\text{max}} = 5,1 \text{ N}$

L'intensité de la force de rappel d'un ressort d'axe (O,x) est $F = k \cdot x$ et l'énergie potentielle élastique E_{pe} du ressort est donnée par la relation :

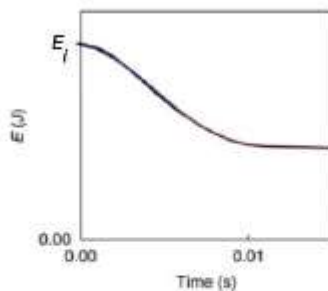
$$E_{pe} = \frac{1}{2} k \cdot x^2$$

Dans cette partie, on néglige les variations d'énergie potentielle de pesanteur et, dans un premier temps, on considère que l'énergie mécanique se conserve durant le mouvement. Les évolutions temporelles des énergies sont représentées sur le graphique ci-après :



- 4.1. Identifier parmi les courbes (a), (b) et (c) celle qui correspond à l'énergie cinétique E_c , à l'énergie potentielle élastique E_{pe} et à l'énergie mécanique E_m . Justifier brièvement.
- 4.2. Calculer la valeur de l'énergie mécanique initiale que l'on note E_i .
- 4.3. Montrer que l'allongement maximal x_{max} (à $t = 0,010 \text{ s}$) des filaments de byssus est de l'ordre de 1,3 cm.
- 4.4. En déduire la valeur maximale de la force de rappel F que le réseau de filaments de byssus devrait exercer et conclure.

En réalité, les filaments jouent aussi un rôle d'amortisseur et dissipent de l'énergie.



Evolution temporelle de l'énergie mécanique en situation réelle. D'après Qin et Buehler, Nature Communications, Vol 4, 2013.

- 4.5. Montrer que la dissipation d'énergie par le réseau de filaments de byssus permet à la moule de rester accrochée à son support malgré la tempête.

4.1. $E_{pe} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$ or initialement $x = 0$, ainsi l'énergie potentielle élastique initiale est nulle.

Sa courbe représentative est donc la courbe (b).

On considère que l'énergie mécanique E_m se conserve, sa valeur est alors constante.

Sa courbe représentative est la courbe (a).

L'énergie cinétique est liée à la vitesse par la relation $E_C = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$. La vague a initialement communiqué une vitesse à la moule, cette vitesse diminue au fur et à mesure que le filament se tend. Ainsi E_C diminue et sa courbe représentative est la courbe (c).

4.2. Énergie mécanique initiale :

$$E_i = E_{Ci} + E_{pei}$$

$$E_i = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_0^2 + 0$$

$$E_i = \frac{1}{2} \times 20 \times 10^{-3} \times 2^2 = 4 \times 10^{-2} \text{ J}$$

4.3. L'énergie mécanique se conserve entre la position initiale $x = 0$ et la position correspondant à l'allongement maximal où $x = x_{\max}$ et $v_f = 0$.

$$E_i = E_f$$

$$E_i = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x_{\max}^2$$

$$x_{\max}^2 = \frac{2E_i}{k}$$

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{2E_i}{k}}, \text{ on ne retient que la solution positive.}$$

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{2 \times 4 \times 10^{-2}}{500}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ m} = 1,3 \text{ cm}$$

$$4.4. F_{\max} = k \cdot x_{\max}$$

$$F_{\max} = 500 \times 1,3 \times 10^{-2} = 6,3 \text{ N}$$

On trouve une valeur supérieure à la force maximale avant rupture, donnée de l'énoncé, $F_{\max} = 5,1 \text{ N}$.

Le modèle du système masse-ressort appliqué à la moule avec conservation de l'énergie mécanique n'est pas satisfaisant pour expliquer les propriétés élastiques des filaments de byssus.

4.5. En déterminant l'échelle de l'axe vertical de l'énergie, on peut accéder à l'énergie finale réelle. Puis trouver la valeur réelle de l'allongement maximal. Et enfin trouver la force subie.

$$4,5 \text{ cm} \rightarrow E_i = 4 \times 10^{-2} \text{ J}$$

$$2,2 \text{ cm} \rightarrow E_f ?$$

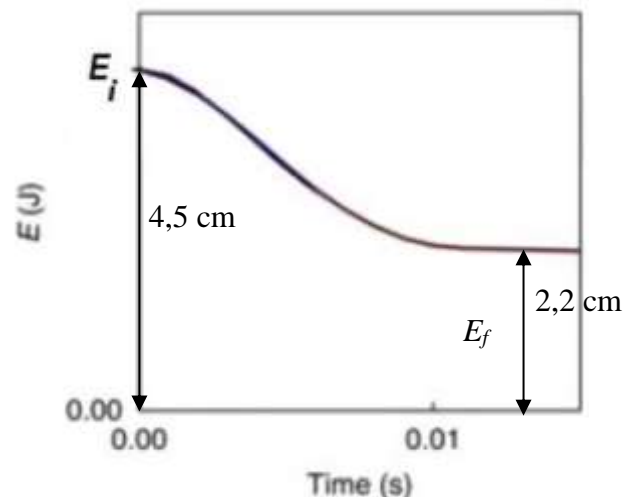
$$E_f = (4 \times 10^{-2} \times 2,2 / 4,5) = 2 \times 10^{-2} \text{ J}$$

$$F_{\max} = k \cdot x_{\max}$$

$$F_{\max} = k \cdot \sqrt{\frac{2E_f}{k}} = \sqrt{k \cdot 2E_f}$$

$$F_{\max} = \sqrt{500 \times 2 \times 2 \times 10^{-2}} = 4,5 \text{ N} < 5,1 \text{ N}$$

Ainsi il n'y a pas rupture du faisceau de filaments.



Valorisation du dioxyde de carbone

Une usine sidérurgique du sud de la France, située en bordure de mer, produit chaque année 4 millions de tonnes d'acier. Cette production s'accompagne de l'émission de 8 millions de tonnes de dioxyde de carbone.

Un des objectifs de la COP 21 est de réduire de 24 % l'émission de CO₂ dans le secteur de l'industrie.

Pour contribuer à cet objectif, on cherche à capter le CO₂ émis lors de la production d'acier pour le stocker ou à le valoriser afin d'éviter son rejet dans l'atmosphère.

Un site voisin de marais salants en reconversion, de surface disponible 6000 hectares, pourrait être exploité. Le CO₂ émis serait utilisé dans la culture intensive d'une microalgue naturellement présente sur ce site, la *Dunaliella salina*.

Les microalgues sont des microorganismes photosynthétiques qui assurent leur croissance en transformant l'énergie solaire en énergie chimique quand elles sont en présence d'eau, de dioxyde de carbone, d'éléments inorganiques (azote N, phosphore P, potassium K, ...).

Les quantités de nutriments nécessaires à la croissance d'un kilogramme de microalgues sont indiquées dans le tableau suivant.

Nutriments	Masse nécessaire pour 1 kg d'algue	Disponibilité
Dioxyde de carbone	1,83 kg	Fourni par les fumées industrielles en grande quantité.
Azote N	0,07 kg	Apporté sous forme de nitrate NO ₃ ⁻ en quantité non limitée.
Phosphore P	0,01kg	Apporté sous forme de phosphate PO ₄ ³⁻ en quantité non limitée.
Eau	40 kg (soit 40 L)	Provenant de la mer Méditerranée.

Données :

$$1 \text{ hectare} = 1,00 \times 10^4 \text{ m}^2$$

$$\text{Masses molaires : } M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

1. Croissance des microalgues

La croissance des microalgues est optimale pour une concentration massique en chlorure de sodium (Na⁺_(aq) + Cl⁻_(aq)) égale à 106 g.L⁻¹. Celle-ci peut être corrigée par ajout de chlorure de sodium NaCl solide ou d'eau.

On cherche à déterminer la teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer qui alimente les bassins du marais salant et la masse de chlorure de sodium à ajouter éventuellement.

Protocole de détermination de la teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer :

- Diluer 10 fois un échantillon d'eau de mer prélevé à l'entrée du marais salant.
- Introduire un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution obtenue dans un erlenmeyer de 150 mL et ajouter quelques gouttes d'une solution contenant des ions chromate CrO₄²⁻_(aq).
- Verser progressivement, sous agitation, des volumes connus d'une solution de nitrate d'argent (Ag⁺_(aq) + NO₃⁻_(aq)) de concentration molaire $C' = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les ions argent réagissent prioritairement avec les ions chlorure pour former un précipité blanc de chlorure d'argent. L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



Lorsque pratiquement tous les ions chlorure ont disparu, les ions argent ajoutés réagissent *ensuite* avec les ions chromate en donnant une coloration rouge.

Cette couleur rouge apparaît lorsqu'on a versé 11,5 mL de solution de nitrate d'argent dans la solution analysée.

1.1. Nommer la méthode de détermination de la teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer mise en jeu.

Il s'agit d'un dosage par titrage (car on met en œuvre une réaction chimique impliquant l'espèce à doser) colorimétrique (car l'équivalence de la réaction de dosage va être détectée par un changement de couleur, ici apparition de la couleur rouge due à la formation d'un précipité de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$).

1.2. Schématiser et légender le dispositif utilisé.

- **Bécher avec solution diluée (indiquer le volume) + barreau aimanté + indicateur (chromate).**
- **Sous le bécher un agitateur magnétique.**
- **Au-dessus du bécher, une burette graduée contenant la solution aqueuse de nitrate d'argent (indiquer sa concentration).**

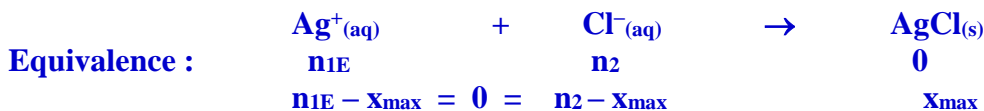
1.3. Le volume de 11,5 mL peut être assimilé au volume versé à l'équivalence du titrage. Justifier.

Le précipité de chromate d'argent rouge ne se forme que lorsqu'il n'y a plus d'ions chlorure dans la solution, c'est-à-dire que nous venons d'apporter la quantité d'ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ nécessaire pour réagir avec tous les $\text{Cl}^-(\text{aq})$ initialement présents...

Autrement dit les réactifs de la réaction support du titrage ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction...

Autrement dit, nous avons atteint l'équivalence.

1.4. Déterminer la concentration massique en chlorure de sodium de l'eau de mer à l'entrée du marais salant.



$$X_{\text{max}} = n_{1E} = n_2$$

$$c_{\text{Ag}^+} V_E = c_{\text{Cl}^-} V$$

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{Ag}^+} V_E}{V} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 11,5}{10} = 5,75 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le titrage ayant été mis en œuvre dans une solution diluée 10 fois, nous multiplions la valeur trouvée par 10 pour obtenir la concentration molaire en ions chlorure dans l'eau de mer :

$$c_{\text{mer}} = 0,575 \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce qui correspond à une concentration massique en chlorure de sodium dissous : $c = c_{\text{mer}} \times M_{\text{NaCl}}$

$$C = 0,575 \times 58,5 = 33,6 \text{ g.L}^{-1}$$

1.5. Déterminer la masse de chlorure de sodium NaCl solide qu'il faut ajouter à chaque litre d'eau de mer introduit lors du premier remplissage du marais, pour assurer une croissance optimale des microalgues.

$$106 - 33,6 = 72,4 \text{ g de NaCl}(\text{s}) \text{ à dissoudre doivent être ajoutés.}$$

2. Réduction de l'émission de dioxyde de carbone

La croissance des microalgues nécessite en outre un apport d'énergie de 1736 kJ par mole de dioxyde de carbone transformé. Cette énergie, apportée par la lumière, est liée à l'ensoleillement du site.

En un jour, la région du marais salant reçoit une énergie solaire moyenne par mètre carré de $1,5 \times 10^7 \text{ J.m}^{-2}$. La part de cette énergie disponible pour la croissance des microalgues est égale à 5%.

2.1. Déterminer l'énergie totale apportée par la lumière sur les marais salant pouvant servir à la croissance des microalgues en une journée.

Par mètre carré, les algues utilisent 5% de l'énergie solaire reçue : $0,05 \times 1,5 \times 10^7 = 7,5 \times 10^5 \text{ J.m}^{-2}$.

Soit, pour le marais de 6000 ha ($6 \times 10^7 \text{ m}^2$) : $4,5 \times 10^{13} \text{ J}$. (En une journée)

2.2. En déduire la masse de CO₂ pouvant être absorbée par l'exploitation du marais salant pour la culture des microalgues en une journée.

L'énergie calculée précédemment est utilisée pour absorber le CO₂ atmosphérique, à raison de 1736 kJ ($1,736 \times 10^6 \text{ J}$) par mol de CO₂ absorbé.

La quantité (en mol) totale de CO₂ absorbé vaut donc $n = \frac{4,5 \times 10^{13}}{1,736 \times 10^6} = 2,6 \times 10^7 \text{ mol}$.

La masse correspondante est $m = n \times M_{\text{CO}_2} = 1,14 \times 10^9 \text{ g}$ (1140 tonnes)

2.3. La part des 8 millions de tonnes de CO₂ produite par l'aciérie en une année, pouvant être absorbée par cette technique, permet-elle d'atteindre l'objectif fixé par la COP 21 ?

Si ce n'est pas le cas, proposer une solution pour augmenter cette part.

En une année, la masse de CO₂ absorbé vaut (en tonnes) $1140 \times 365,25 = 4,16 \times 10^5 \text{ tonnes}$

Par rapport aux $8 \times 10^6 \text{ tonnes}$ de CO₂ produites par l'aciérie, cela représente :

$$\frac{4,16 \times 10^5}{8 \times 10^6} = 5,2 \%$$

Objectif non atteint

Je vous laisse développer des pistes d'améliorations possibles...