

LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDES AU SERVICE DE LA CHIMIE VERTE

Parmi les 12 critères de base définissant la "chimie verte" (green chemistry), énoncés en 1998 par deux chimistes, Paul Anastas et John C. Warner, on trouve :

- produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets ;
- lorsque c'est possible, supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives (utilisation de l'eau comme solvant, utilisation de fluides supercritiques, de liquides ioniques) ;
- économiser l'énergie.

Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : chauffage par micro-ondes, réaction par voie photochimique, sonochimique, etc.

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle répond aux critères de la chimie verte.

A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts et permet de synthétiser de nombreux composés.

Les réactions mises en œuvre industriellement sont plus ou moins longues et complexes. On choisit d'étudier la réaction d'estérification.

PARTIE 1

Comment fonctionne le four à micro-ondes ?

PARTIE 2

L'estérification au four à micro-ondes, quels avantages ?

PARTIE 3

Le micro-onde Synthos 3000



**Le sujet comporte 3 parties indépendantes que le candidat peut traiter dans l'ordre de son choix.
Les documents sont réunis après l'énoncé.**

PARTIE 1 – COMMENT FONCTIONNE LE FOUR A MICRO-ONDES ?

A- PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.

Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents 1, 2 et 3.

1. A quoi est dû l'échauffement des produits dans le four à micro-ondes ?

D'après le document 1, l'échauffement des produits est dû à la mise en mouvement des molécules d'eau du produit à chauffer : « Sous l'action des micro-ondes, les molécules d'eau vont se mettre à changer d'orientation à la même fréquence de 2 450 000 000 fois par seconde. La mise en mouvement des molécules d'eau va produire de la chaleur qui va chauffer ou cuire les aliments. »

« Les fours à micro-ondes utilisent tous la même fréquence de 2,45 GHz. »

2. Quelles informations liées à la définition d'une fréquence permettent de retrouver cette valeur ?

Dans le document 1, on peut lire que « les molécules d'eau vont se mettre à changer d'orientation [...]

2 450 000 000 fois par seconde ».

2 450 000 000 = $2,45 \cdot 10^9$ fois par seconde correspond bien à une fréquence de 2,45 GHz.

3. Vérifier, par le calcul, qu'il s'agit bien de micro-ondes.

La longueur d'onde correspondante est $\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3 \cdot 10^8}{2,45 \cdot 10^9} = 0,122 \text{ m} = 12,2 \text{ cm}$.

D'après le document 3, les micro-ondes ont des longueurs d'ondes comprises entre 1 mm et 1m, donc il s'agit bien de micro-ondes.

4. Quel argument justifie l'utilisation par les industriels de cette fréquence ?

D'après le document 2, les ondes de cette fréquence absorbée par les molécules d'eau « peuvent être utilisées sans demande d'autorisation auprès des autorités ».

B – MICRO-ONDES, QUELLES PRECAUTIONS PRENDRE ?

On tolère un certain niveau de fuite pour les micro-ondes générées par le four. Il existe des normes concernant le niveau de « fuite » des fours.

Ces fuites sont mesurées par un capteur de surface S égale à $12 \text{ cm}^2 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, fournissant des résultats exprimés en dBm.

1. À l'aide des informations ci-dessous, compléter le tableau du document réponse (à rendre avec la copie) correspondant à des mesures effectuées sur un four correctement isolé contenant un objet à chauffer :

- Les relations entre la puissance exprimée en mW notée P_{mW} et la puissance exprimée en dBm notée P_{dBm} sont :

$$P_{\text{dBm}} = 10 \times \log(P_{\text{mW}}) \quad \text{et} \quad P_{\text{mW}} = 10^{\frac{P_{\text{dBm}}}{10}}$$

- La densité de puissance est donnée par le rapport $\frac{P}{S}$,

- Ainsi une puissance de $P = 1,0 \text{ mW}$, répartie sur une surface de 12 cm^2 , correspond à une densité de puissance de $8,5 \times 10^2 \text{ mW/m}^2$.

Distance (cm)	20	40	100
Puissance (dBm)	$P_{\text{dBm}} = 10 \times \log(P_{\text{mW}})$ $= 10 \times \log(0,204)$ $= -6,9$	- 15	- 20
Puissance (mW)	$P_{\text{mW}} = S \times d$ $= 1,2 \cdot 10^{-3} \times 1,7 \cdot 10^2$ $= 0,204$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$P_{\text{mW}} = 10^{\frac{P_{\text{dBm}}}{10}} = 10^{\frac{-20}{10}} =$ $0,010$
Densité de puissance (mW/m ²)	$1,7 \cdot 10^2$	27	$d = \frac{P}{S} = \frac{0,01}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 8,3$

2. Si le four fonctionne lorsqu'il est vide, la densité de puissance, à 20 cm de la porte, peut atteindre $2,7 \text{ W/m}^2$. Comparer cette valeur à celle d'un four contenant un objet.

D'après le tableau précédant, lorsqu'il contient un objet, la densité de puissance est $1,7 \cdot 10^2 \text{ mW/m}^2$ soit $0,170 \text{ W/m}^2$.

$$\frac{2,7}{0,170} = 16$$

À vide, la densité de puissance est 16 fois plus élevée que lorsqu'il y a un objet à l'intérieur du four.

3. Citer deux précautions d'usage à indiquer sur une notice d'utilisation d'un four à micro-ondes ?

D'après le résultat précédent, il faut indiquer :

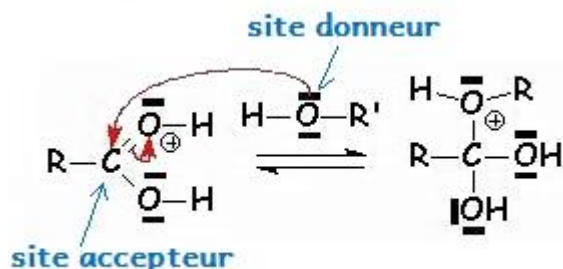
- que le four ne doit pas être utilisé à vide ;
- vérifier régulièrement que le four est correctement isolé.
- Ou éviter les fuites en veillant à bien fermer la porte.
- Ou éviter les fuites en maintenant la fermeture de la porte bien étanche (joint ou système de fermeture).

PARTIE 2 – L'ESTERIFICATION AUX MICRO-ONDES, QUELS AVANTAGES ?

A – ETUDE DU MECANISME.

Analyse du mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification fourni dans le document 4.

1. Expliquer le mécanisme réactionnel de l'étape n°2 du document 4 en précisant la nature des sites concernés et le type de réaction.

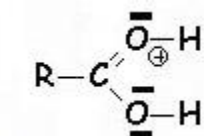


Un doublet non-liant de l'atome d'oxygène de l'alcool vient attaquer l'atome de carbone du groupe carboxyle de l'acide carboxylique.

Il s'agit d'une réaction d'addition.

2. Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré utilisé lors de la réaction.

L'acide sulfurique concentré est un catalyseur de la réaction. Il fournit le proton H^+ qui va réagir avec l'acide carboxylique pour former son acide conjugué :



Ceci renforce le caractère électrophile de l'atome de carbone.

Lors de la dernière étape, un proton est libéré ce qui régénère H_2SO_4 .

B – COMPARAISON DES PROTOCOLES.

Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents 5, 6 et 7.

1. Concernant la synthèse par chauffage à reflux.
 - 1.1. Un réactif a été introduit en excès. Lequel ? Justifier.

D'après le document 7, lors du chauffage à reflux on a mis en réaction :

- 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol.
- 20 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,35 mol.

D'après l'équation de la réaction (document 5), 1 mole d'acide réagit avec 1 mole d'alcool. Donc ici, le réactif limitant est le de 3-méthylbutan-1-ol.

1.2. Calculer le rendement R_1 de la réaction d'estérification. Le comparer à celui obtenu à partir d'un mélange équimolaire. Conclure.

D'après le document 7, on obtient 15,5 mL d'ester, soit $n = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,87 \times 15,5}{130} = 0,104 \text{ mol}$

D'après l'équation de la réaction (document 5), on peut obtenir au maximum $n = 0,14 \text{ mol}$ d'ester (autant que le réactif limitant introduit)

On a donc $R_1 = \frac{0,104}{0,14} = 0,74$ soit 74 %.

D'après le document 7 : « pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement est de 67 % . »

Le rendement a donc été amélioré en utilisant un mélange non-équimolaire.

2. Concernant la synthèse par micro-ondes.

2.1. Quel est l'écart entre les températures de réaction des deux protocoles ?

D'après le document 7, dans le montage à reflux, le milieu réactionnel atteint 120 °C alors que dans le micro-onde, il atteint 180 °C.

L'écart est donc de 60 °C.

2.2. En déduire que le temps de réaction dans le four micro-ondes est égal à 42 s.

D'après le document 5 : « On montre qu'une augmentation de dix degrés permet de diviser par deux le temps de réaction ».

Le montage à reflux nécessite un temps de réaction de 45 min.

D'après le texte, pour chaque écart de 10 °C, on divise le temps par 2. L'écart étant de 60°C (6 fois 10 °C), on doit donc diviser ce temps de réaction 6 fois par 2 : $t = \frac{45}{2^6} = 0,70 \text{ min} = 42 \text{ s}$

2.3. Les rendements obtenus lors de plusieurs essais de cette synthèse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rendement R_2	95	87	92	89	90	93	92	97	94	91

On rappelle différents éléments permettant de calculer l'incertitude sur la détermination du rendement.

Résultat pour une grandeur G : $G = \bar{g} \pm U_G$ avec \bar{g} la valeur moyenne de G et U_G son incertitude.

Calcul de l'incertitude U_G : $U_G = t_{\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Valeur moyenne du rendement : $\bar{R}_2 = 92\%$

$t_{\%}$: coefficient de Student pour 10 mesures et un intervalle de confiance de 95% : $t_{\%} = 2,3$

$\sigma = 2,9$

n : nombre d'essais

Calculer à partir de ces données l'incertitude U_G sur le rendement R_2 pour un intervalle de confiance de 95 %. Présenter votre résultat sous la forme d'un encadrement.

$$U_G = t_{\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 2,3 \times \frac{2,9}{\sqrt{10}} = 2,1$$

Donc on a $(92 - 2,1) \% < R_2 < (92 + 2,1) \%$ soit : $89,9 \% < R_2 < 94,1 \%$

3. Consommation d'énergie.

3.1. Calculer l'énergie consommée lors du chauffage à reflux sachant que la puissance électrique du chauffe-ballon est 250 W.

Durée du chauffage : $t = 45 \text{ min} = 45 \times 60 = 2700 \text{ s}$

$E = P \times t = 250 \times 2700 = 6,75 \cdot 10^5 \text{ J} = 675 \text{ kJ}$

3.2. Calculer l'énergie consommée lors du chauffage par micro-ondes sachant que la puissance électrique du four est 1000 W.

Durée du chauffage : $t = 42 \text{ s}$

$E = P \times t = 1000 \times 42 = 4,2 \cdot 10^4 \text{ J} = 42 \text{ kJ}$

C-EN QUOI LA TECHNOLOGIE MICRO-ONDES REpond-ELLE A CERTAINS DES CRITERES DE LA CHIMIE VERTE ?

Rédiger en quelques lignes votre réponse...

La notation tiendra compte des arguments avancés et de la qualité de la rédaction.

L'introduction rappelle trois critères de la chimie verte. Deux ont pu être vérifiés ici :

1. produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets ;

On a vu que le rendement de la réaction en four à micro-onde est supérieur à celui de la réaction en montage à reflux tout en partant d'un mélange équimolaire. L'utilisation du four à micro-onde ne nécessite donc pas d'utiliser un réactif en excès pour avoir un fort rendement, ce qui permet donc de produire moins de déchets.

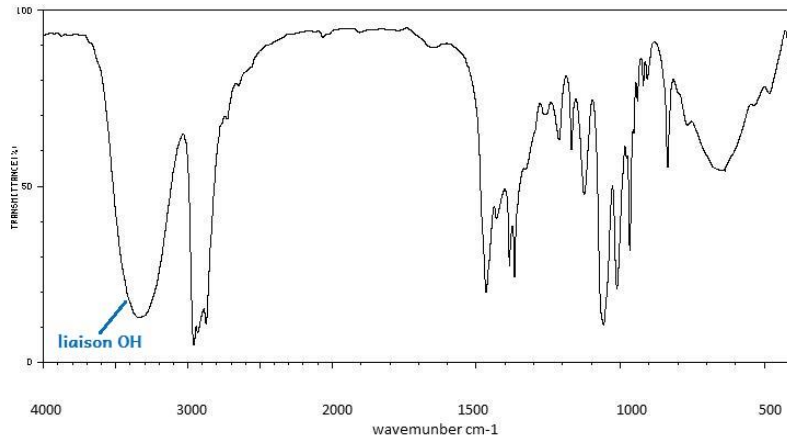
2. économiser l'énergie ;

Le chauffage à reflux coûte 675 kJ, celui en micro-onde seulement 42 kJ pour un meilleur rendement. La synthèse par micro-ondes, permet bien d'économiser l'énergie.

D- ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGE DES REACTIFS ET PRODUIT.

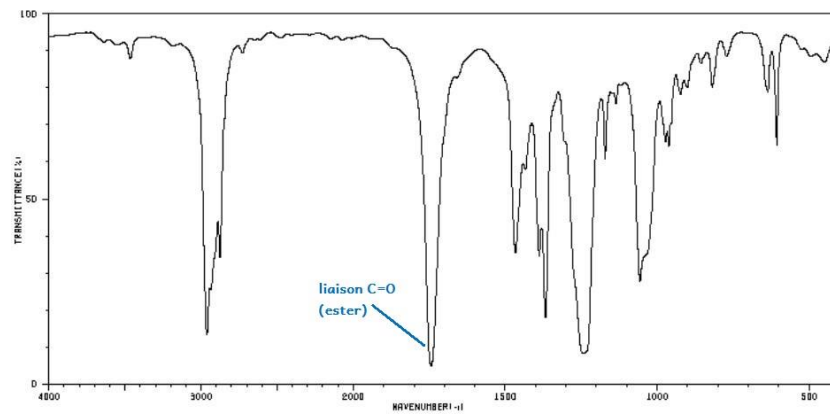
La table des nombres d'ondes des vibrations d'élongation et de déformation est donnée dans le document 8.

1. A partir de ce document, identifier sur le **document réponse (à rendre avec la copie)** les spectres IR du 3-méthylbutan-1-ol, de l'acide éthanoïque et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.
2. Entourer la ou les vibration(s) ayant permis l'identification de la molécule et donner le nom de la liaison correspondante.



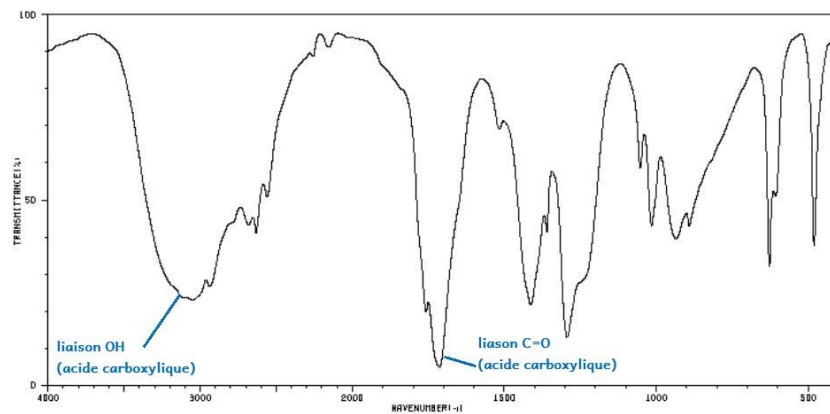
Spectre A :

3-méthylbutan-1-ol



Spectre B :

éthanoate de 3-méthylbutyle



Spectre C :

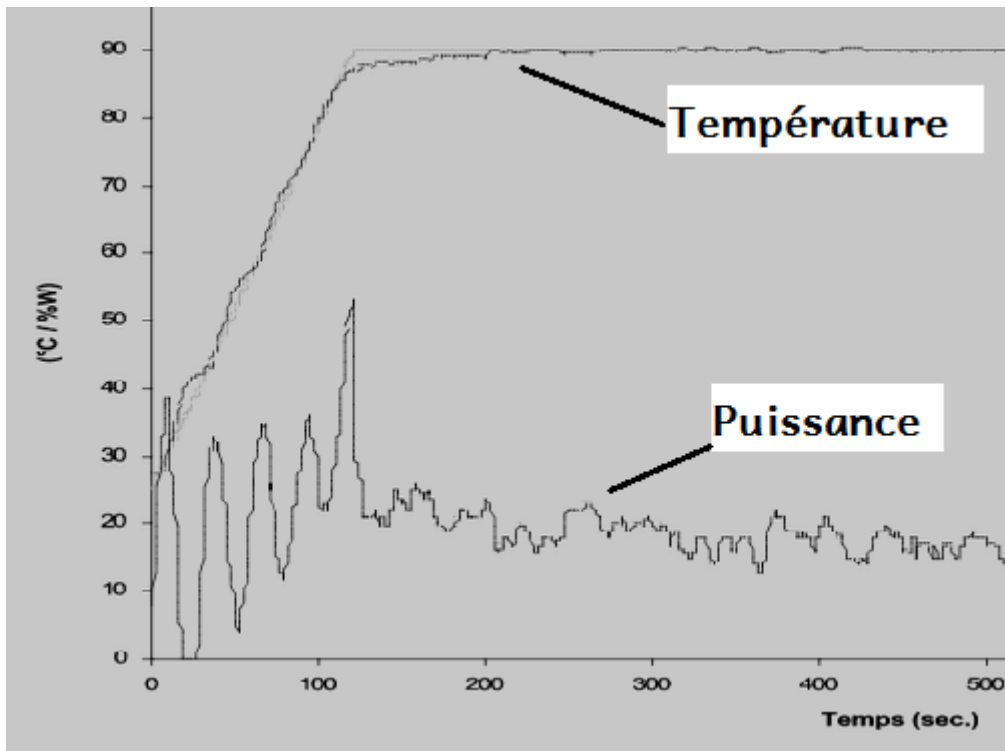
acide éthanoïque

PARTIE 3 – LE MICRO-ONDES SYNTHOS 3000

Le four à micro-ondes Synthos 3000 permet de réaliser des synthèses avec contrôle de la température. L'énergie micro-onde produite par le magnétron est focalisée sur l'échantillon par le guide d'onde. Un détecteur infra-rouge mesure la température de la réaction et envoie l'information pour modifier la puissance générée.

Un dispositif d'agitation permet l'homogénéisation de l'échantillon.

L'enregistrement de la variation de la puissance et de la température à partir de la mise en route est donné ci-dessous.



A partir de cet enregistrement :

1. Indiquer la grandeur réglée, la grandeur réglante et la valeur de consigne.

Grandeur réglée : température du mélange

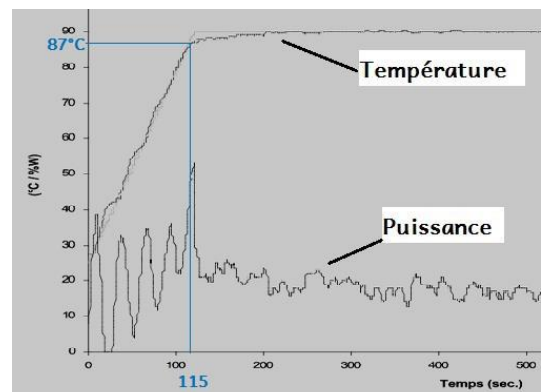
Grandeur réglante : la puissance

Valeur de consigne : 90°C

2. La température initiale du mélange est égale à 25 °C. A quel instant le système a réalisé 95 % de sa montée en température ?

La température finale est 90 °C. Le système doit donc augmenter la température du mélange de $90 - 25 = 65$ °C.

Le système aura réalisé 95 % de sa montée en température lorsqu'elle aura monté de $65 \times 0,95 = 62$ °C, donc qu'elle sera arrivée à $25 + 62 = 87$ °C.



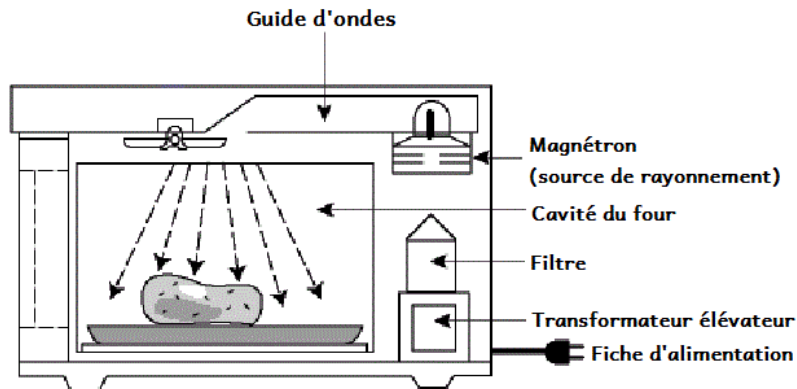
À l'aide du graphique, on trouve que c'est au bout de 115 s.

3. Quelle caractéristique d'une réaction chimique peut faire varier la quantité d'énergie que l'on doit apporter pour chauffer le milieu réactionnel ?

Le fait qu'une réaction peut être exothermique ou endothermique va faire varier la quantité d'énergie que l'on doit apporter pour chauffer le milieu.

DOCUMENT 1

Fonctionnement d'un micro-ondes :



L'énergie électrique apportée via la prise de courant alimente le magnétron. Celui-ci génère les micro-ondes. Les ondes produites sont ensuite guidées et pénètrent dans l'enceinte métallique où se trouve l'aliment à chauffer. Elles vont y pénétrer et atteindre les molécules d'eau qui s'y trouvent.

Sous l'action des micro-ondes, les molécules d'eau vont se mettre à changer d'orientation à la même fréquence de 2 450 000 000 fois par seconde. La mise en mouvement des molécules d'eau va produire de la chaleur qui va chauffer ou cuire les aliments.

DOCUMENT 2

Bandes de fréquences :

Les équipements ISM (industriel, scientifique, et médical), comme les radars, les fours à micro-ondes font appel à des bandes de fréquences, dites bandes ISM, bandes attribuées sans licence.

En Europe, les bandes de fréquences ISM sont définies ci-dessous :

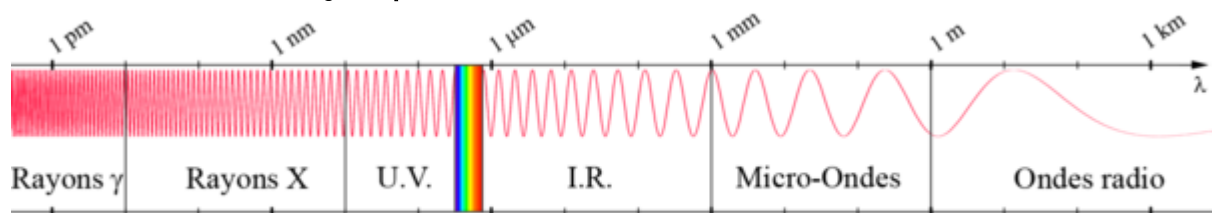
- 26,957 - 27,283 MHz
- 40,660 - 40,700 MHz
- 433,05 - 434,79 MHz
- 2,4 - 2,5 GHz
- 5,725 - 5,875 GHz
- 24 - 24,25 GHz

1 MHz = 10^6 Hz
1 GHz = 10^9 Hz

Ces bandes peuvent être utilisées sans demande d'autorisation auprès des autorités pour des applications industrielles, scientifiques, médicales, domestiques ou similaires, à l'exception des applications de radiocommunication.

DOCUMENT 3

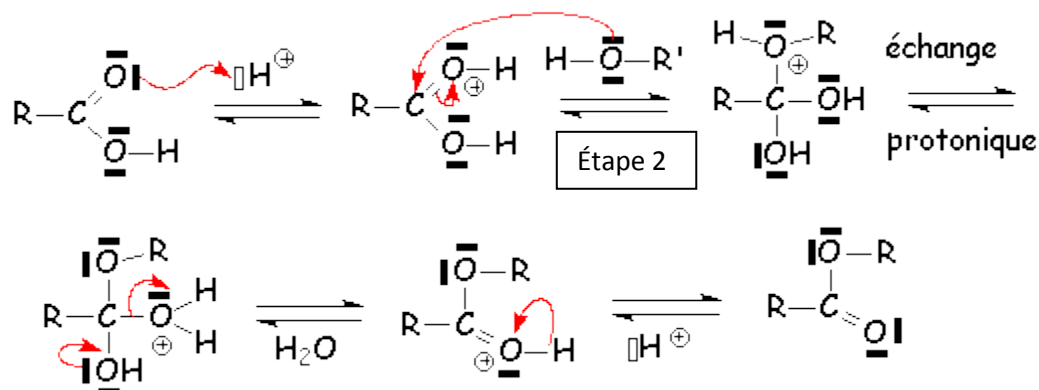
Spectre des ondes électromagnétiques :



Donnée : La célérité des ondes électromagnétiques dans le vide et dans l'air est de $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

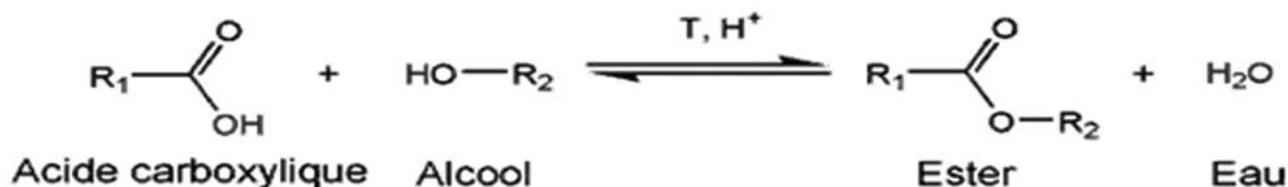
DOCUMENT 4

Un des mécanismes de la réaction d'estérification en présence d'acide sulfurique concentré est décrit ci-dessous :



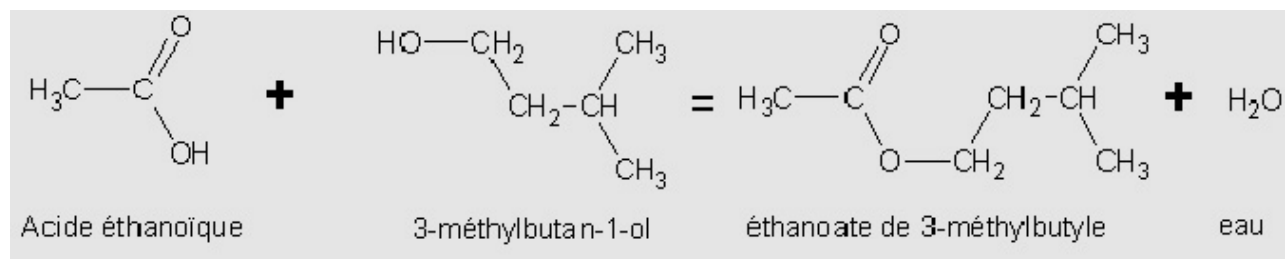
DOCUMENT 5

Une réaction d'estérification est une réaction lente, équilibrée et athermique:



L'étude concerne la synthèse d'un ester : l'éthanoate de 3-méthylbutyle (arôme de banane).

L'équation de la réaction est :



La synthèse assistée par micro-ondes est la meilleure voie pour les laboratoires de recherches car elle permet d'effectuer en quelques secondes (refroidissement inclus) des synthèses pouvant durer plusieurs heures dans un système de chauffage conventionnel.

En effet, chaque réaction chimique est régie par une cinétique. Plus la température de la synthèse est élevée, plus la synthèse s'effectue rapidement. On montre qu'une augmentation de dix degrés permet de diviser par deux le temps de réaction. Ainsi, le gain de temps peut alors être considérable. La contrainte limitant cette possibilité reste toutefois les températures d'ébullition des espèces chimiques concernées. Parmi les techniques utilisées dans les laboratoires de synthèse, on retrouve le four à micro-ondes de synthèse.

Caractéristiques : chauffage et refroidissement très rapides (10°C par seconde) ;
 plusieurs synthèses en simultané possibles,
 grande répétabilité.

DOCUMENT 6	
Produits	Données physiques
3-méthylbutan-1-ol	$M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 128 \text{ °C}$ $\rho = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}$ Très peu soluble dans l'eau
Acide éthanoïque	$M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 118 \text{ °C}$ $\rho = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$ Très soluble dans l'eau
Éthanoate de 3-méthylbutyle	$M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 142 \text{ °C}$ $\rho = 0,87 \text{ g.mL}^{-1}$ Très peu soluble dans l'eau

DOCUMENT 7
<p>Préparation classique : le chauffage à reflux.</p> <p>Introduire dans le ballon :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol. - 20 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,35 mol. - Quelques grains de pierre ponce ou quelques billes de verre. - 1 mL d'acide sulfurique concentré. <p>Adapter le réfrigérant et porter le mélange à l'ébullition douce à 120°C pendant 45 min.</p> <p>Après le chauffage à reflux, les réactifs et les produits restent dans le milieu réactionnel.</p> <p>Procéder alors à une extraction liquide-liquide, filtrer puis sécher pour récupérer l'ester.</p> <p>À la fin de la synthèse, on obtient ainsi un volume d'ester $V(\text{ester}) = 15,5 \text{ mL}$.</p> <p>Remarque : pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement est de 67 %.</p>
<p>Autre voie de préparation : le micro-onde.</p> <p>Introduire dans un récipient adapté :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol. - 8 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,14 mol. - 1 mL d'acide sulfurique concentré. <p>Placer le récipient sur le bord du plateau tournant de sorte qu'il soit agité en permanence.</p> <p>Sur la position de puissance maximale (1000 W), la température du milieu réactionnel atteint 180°C.</p> <p>Le temps d'irradiation est fractionné en courtes périodes afin de limiter l'évaporation des réactifs et de l'ester.</p> <p>Sortir le récipient avec des gants adaptés et laisser refroidir le mélange. Une forte odeur de banane devrait se dégager.</p> <p>Procéder alors à une extraction liquide-liquide, filtrer puis sécher pour récupérer l'ester.</p> <p>A la fin de la synthèse, on obtient ainsi un volume d'ester $V(\text{ester}) = 19,5 \text{ mL}$ correspondant à un rendement de 93%.</p>

DOCUMENT 8

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde de vibrations de valence de quelques liaisons.

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité F : Fort ; M : moyen F : faible
O - H	Alcool ou phénol libre	valence	3590 - 3650	F (fine)
O - H	Alcool ou phénol lié	valence	3200 - 3600	F (large)
C - H	aromatique	valence	3000 - 3100	m
C - H	alcane	valence	2850 - 3000	F
C - H	aldéhyde	valence	2700 - 2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	valence	2500 - 3200	F à m (large)
C = O	Aldéhyde et cétone	valence	1650 - 1730	F
C = O	Acide carboxylique	valence	1700 - 1725	F
C = O	ester	valence	1735 - 1750	F
C = O	Amide	valence	1630 - 1700	F
C = C	Alcène	valence	1620 - 1690	m

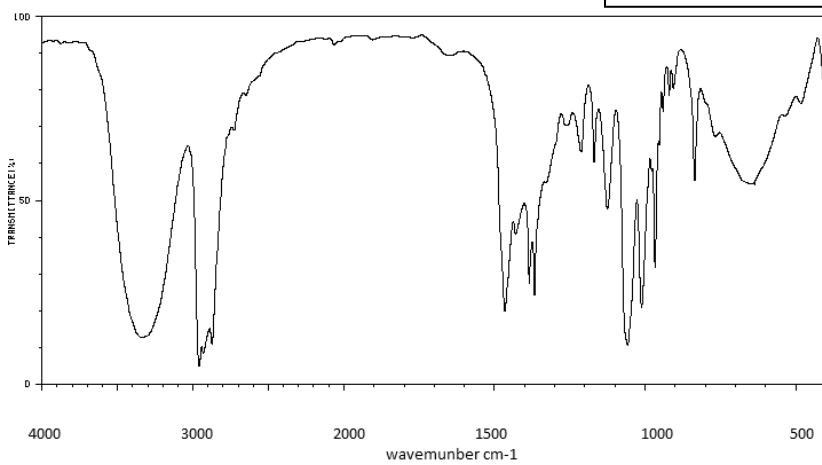
Document réponse à rendre avec la copie.

PARTIE 1 (B – MICRO-ONDES, QUELLES PRECAUTIONS PRENDRE ?). Question 1

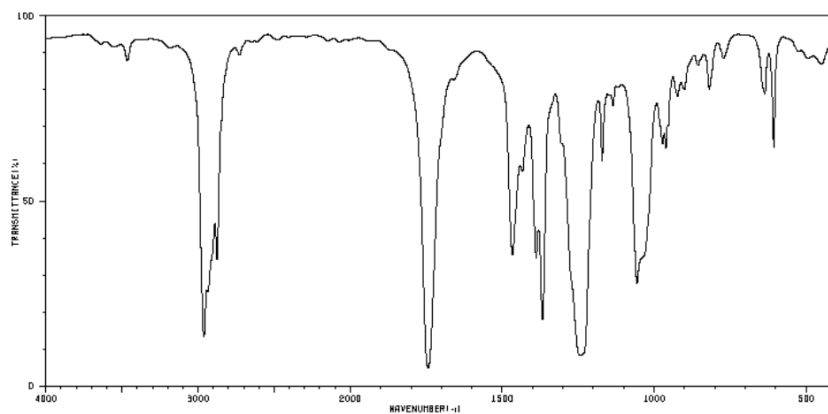
Distance (cm)	20	40	100
Puissance (dBm)		- 15	- 20
Puissance (mW)		$3,2 \cdot 10^{-2}$	
Densité de puissance (mW/m ²)	$1,7 \cdot 10^2$	27	

PARTIE 2 (D- ETUDE DE SPECTRE).

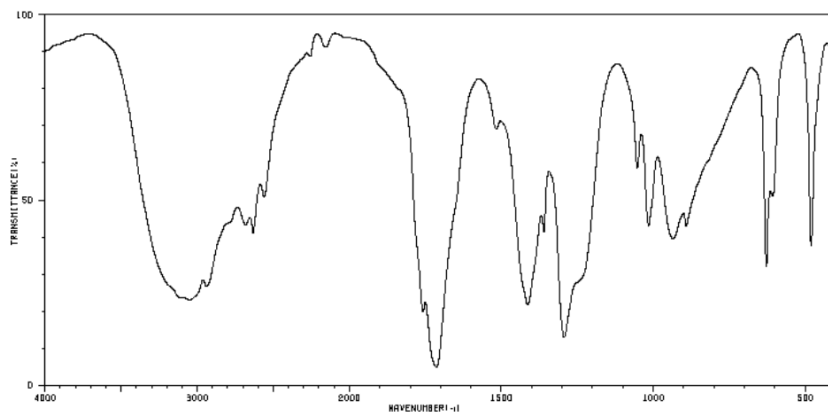
Wavenumber: nombre d'ondes en cm⁻¹



Spectre A :



Spectre B :



Spectre C :
