LC 3: Chimie Durable

Niveau: Lycée

Prérequis : Chimie organique, Solvant, Catalyse

Référence :

- [1] culturesciences.chimie.ens.fr
- [2] Physique-Chimie TS Hachette
- [3] Physique-Chimie TS Nathan
- [4] Physique-Chimie TS Hatier
- [5] 40 expériences illustrées de chimie générale et organique (Elodie Martinand Lurin, Raymond Grüber p254
- [6] 100 manipulations de chimie organique et inorganique (J.Mesplède) (p266)
- [7] chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre (J.Girard) (p 200-201)
- [8] Olympiades 2010 : Etude du lait [lien]

[9] https://spcl.ac-

montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/3379/mod_resource/content/6/CH6%20Syntheses%2 0organiques_activite2.pdf

Programmes: Term S

Agir

Défis du XXIème siècle

En quoi la science permet-elle de répondre aux défis rencontrés par l'Homme dans sa volonté de développement tout en préservant la planète ?

Économiser les ressources et respecter l'environnement

Compétences exigibles
Extraire et exploiter des informations sur des réalisations ou des projets scientifiques répondant à des problématiques énergétiques contemporaines.
Faire un bilan énergétique dans les domaines de l'habitat ou du transport. Argumenter sur des solutions permettant de réaliser des économies d'énergie.
Extraire et exploiter des informations en lien avec : - la chimie durable, - la valorisation du dioxyde de carbone pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement.

- I- La chimie durable
- II- Vers des synthèses durables
- III- Valorisation des produits et des déchets

Introduction:

Sources: https://www.info-chimie.fr/histoire-les-industriels-de-la-chimie-et-la-pollution-au-xixe-siecle,35731

https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Leblanc

Avant d'étudier et de rentrer dans le coeur de la chimile durable, voyons comment cette chimie est née.

1) La fin du XVIIIe siècle/début du XIX siècle fut le temps de la révolution de la chimie.

DIAPO Révolution de la chimie

Lavoisier, grand chimiste français fût à l'origine de bcp découvertes clés. Il posa les bases de la chimie (travaux sur la combustion, sur l'oxydation [l'air joue un role], le concept de chaleur [n'est pas un fluide], la masse se conserve lors d'une transfo chim, propose un classement des élts.). On peu citer d'autres chimistes (Scheele [découvertes de bcp d'éléments, notamment dichlore en 1774], Berthollet (blanchiment par le dichlore)

Toutes ces découvertes bouleversèrent rapidement l'industrie, où elles trouvaient des applications immédiates. L'industrie chimique est véritablement née au cours du XIXème siècle.

Siècle notamment marqué par <u>l'apparition de la chimie organique</u> et la découverte de <u>bcp d'élts</u>. (Ex : Aux alentours de 1816, <u>Eugène Chevreul</u> commença une étude des <u>savons</u> ; 1850 : Berthellot synthèse organique éthanol / benzène)

- 2) Diapo: Développement de la chimie industrielle au XIXième siècle
- -Première raffinerie pétrolière en 1850 aux US (éclairage)
- -Vulcanisation du caoutchouc par Michellin puis Goodyear (1839)
- -Blanchiment par le chlore (Bertholet) synthétisé par le procédé Weldon

$$(MnO_2 + 4 HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2 H_2O)$$

- -L'industrie existait déjà si on pense à la métallurgie, mais il y eut un développement considérable de la sidérurgie à la fin du 18ieme siècle.
- 3) Cette industrie chimique nouvelle était extrêmement rentable mais extrêmement polluante. Il n'y avait <u>aucune restriction à l'époque</u>, on déplaçait hors des villes les usines sources de trop de nuisance, mais par besoin de main d'oeuvre des faubourgs se créaient autour de ces usines.

Exemple:

<u>Diapo : Procédé Leblanc</u> (Synthèse du carbonate de sodium à partir de NaCl ; Le carbonate de sodium était utilisé en quantité industrielle en <u>savonnerie</u> à l'époque moderne / <u>Sidérurgie</u>: fondant, un désulfurant, un désiliciant, déphosphorant et un dénitrurant / <u>Verre</u>) Il s'agit d'une base faible.

La fabrication du carbonate de sodium par le procédé Leblanc, par exemple, rejetait dans l'air des tonnes de chlorure d'hydrogène, produit du CaS qui était jeté et consommait énormément d'énergie.

(Autre exemple si besoin : synthèse de l'acide sulfurique (par le procédé des chambres de plomb), d'importantes quantités de gaz sulfureux et nitreux)

• Première étape : attaque à l'acide sulfurique à chaud

Le sel marin ou chlorure de sodium NaCl est chauffé avec de l'acide sulfurique (H2SO4) fort coûteux pour produire du sulfate de sodium (Na2SO4) et de l'acide chlorhydrique (HCl) gazeux selon l'équation suivante :

```
2 NaCl<sub>solide</sub> + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2 HCl (réaction à chaud)
```

• Deuxième étape : la réduction

Le sulfate de sodium obtenu est d'abord mélangé avec du charbon de bois réducteur.

Troisième étape : la calcination

• Le sulfure de sodium obtenu est ensuite mélangé avec de la craie (ou carbonate de calcium CaCO3). Le sous-produit sulfure de calcium CaS n'est pas valorisable. Il est jeté. Ceci dit il peut servir à plein de choses ajd : peinture économique /épilage des peaux /engrais /séparations des minerais /traitement du caoutchouc (vulcanisation

Fin du game : 1870 supplanté par le procédé Solvay pq très honnéreux.

4) Avec les deux guerres mondiales et notamment après la seonde GM, pdt les trentes glorieuses la chimie ne cesse de se développer ... Notamment l'industrie pharmaceutique (énormément dans les années 1950)

Mais à force de croissance et de développement tous azimuts, l'industrie chimique a fini par prendre des risques. Il fallait aller vite : tout n'était pas produit en sécurité. De même que l'on ne s'inquiétait pas de générer des déchets qui n'étaient pas toujours traités et pouvaient se retrouver dans la nature.

Slide : Explosion de la chimie au XXième siècle

Plusieurs catastrophes chimiques qui ont eu lieu à la fin du siècle et bouleversé les mentalités, initié une prise de conscience des risques liés à la chimie. <u>IL fallait changer l'industrie chimique.</u>

5) Et c'est dans une démarche plus générale, vraiment sociétale, qu'à la fin du XXième siècle, la notion de développement durable est née. Selon cette idée, les sociétés humaines doivent vivre et répondre à leurs besoins sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs propres besoins. Le développement durable repose sur une société qui mêle écologie/social et économie. (1987)

Slide: Développement durable

Au travers de cette prise de conscience, s'est écrit l'idée de repenser l'industrie de la chimie. (1990). Et de créer une chimie durable :

I. La chimie durable

[1] [2]p438

[1]

Pourquoi la chimie a sa place dans une société prônant le développement durable ?

- La chimie est un pôle économique et génère plus de 2000 milliards d'euros par ans dans le monde.
- C'est un pôle social : permet de nous nourrir, crée des emplois, permet de soigner, consomme et produit de l'énergie.
- Rôle environnemental important car elle produit et émet des substances dans l'environnement. Son développement peut être un outils pour l'environnement.

La chimie durable a donc pour objectif de limiter son impact sur l'environnement et cela a été formulé la première fois en 1991, est né alors le concept de chimie verte.

En 1991 : agence américaine pour la protection de l'environnement pose une première définition de la chimie verte (au tableau) : la chimie verte a pour but de promouvoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire et/ou de supprimer l'utilisation ou la synthèse de substance dangereuses.

Cette définition est un peu trop globale et en 1998, Warmer et Anastas ont introduits les 12 principes de la chimie verte qui sont les suivants : ~Slide : 12 principes de la chimie verte

On peut regrouper cela en 5 leviers :

- Les solvants qui ont une importance cruciale
- L'énergie : réduire les couts énergétiques des synthèses notamment.
- La matière première : Trouver des matières premières renouvelables et non nocives
- La catalyse qui permet de réduire le temps de réaction.
- Les produits finis et les déchets : les valoriser notamment.

L'activité principale de l'industrie chimique, c'est la synthèse, la synthèse de produits chimiques, de matériaux. Qu'est ce une synthèse durable ? Comment s'est elle construite ?

II. Vers des synthèses durables

1) Les solvants
[lien1][lien2]

L'usage des solvants est aujourd'hui soumis à des restrictions importantes. Rappelons ce qu'est un solvant.

Solvant = support de la réaction chimique, ils permettent de mettre en contact les réactifs.

Dans l'industrie chimique c'est souvent des **composés organiques volatils** (COV ou VOC en anglais) ce qui est un problème car ils posent des problèmes environnementaux et sanitaires : souvent **inflammables** et **ou toxique**.

C'est une vraie problématique car :

- 35% des COVs libérés sont des solvants
- 50% des gaz à effets de serre sont dû à l'utilisation de solvant
- Il faut l'éliminer en fin de réaction : consommation énergétique

Il existe des alternatives à ces solvants :

- L'eau (pas si vert car haute Teb, demande bcp d'énergie pour l'éliminer)
- Les liquides ioniques (non volatils à Tamb, non inflammables et Teb <100°C)

https://fr.wikipedia.org/wiki/Liquide ionique

Certains fluides supercritiques (CO2 supercritique sert à décaféiner le café)

Il existe également d'autres alternatives comme les réactions sans solvants.

C'est ce qu'on va voir tout de suite avec la synthèse d'une Chalcone qui est très étudiée pour ses propriétés anticancéreuses.

Expérience 1: Synthèse d'une chalcone sans solvant (sous hotte) [5] p.254

- <u>Devant le jury</u> : Ajouter 9,8 mmol (1,2 mL) de 4-méthoxybenzaldéhyde $C_8H_8O_2$ + 9,7 mmol (1,3 mL) de4-méthylacétophénone $C_9H_{10}O$ dans un mortier contenant de la soude mis en poudre.
- <u>Devant le jury</u>: Mélanger avec le mortier (Pour augmenter la probabilité de contact)
 /Essorage Büchner (à priori pas devant le jury). Ca prend 5 minutes
- En préparation : faire aussi la synthèse et mettre à l'étuve.
- Devant le jury : Utiliser le produit séché, calculer Tfus et rendement
- rendement =(m/M)/0,0097 où M=252,31 g.mol-1
- faire la recri directement si trop galère pour pvr filtrer correctement

La chalcone est une énone aromatique (énone = une fonction cétone et une double liaison) Rq: Seule la 4-méthylacétonphénone est énolisable (première étape A/B) (atomes hydrogènes en alpha d'un groupe carbonyle)

Condensation alodlique = réaction de condensation (formation H2O) en chimie organique , dans lequel un énol ou un ion énolate réagit avec un groupe carbonyle composé pour former un β -hydroxyaldéhyde ou β -hydroxycétone, suivi par une déshydratation pour donner un conjugué énone.

Condensation aldolique croisée car l'énolate réagit avec un aldéhyde!

Mécanisme dans le livre de protocole !! [5]

On voit apparaitre un solide,

Regardons l'équation de réaction :

~Slide: équation de réaction

On a formé un solide blanc, c'est la chalcone mélangée avec des restes de NaOH et quelques traces d'eau.

En préparation on a essoré puis séché à l'étuve le solide obtenu pour éliminer les traces d'eau, nous allons vérifier que le solide obtenu est bien pur en mesurant sa Tfus.

- Mesure banc Köfler de Tfus

La valeur tabulée pour cette chalcone est T_{fus} tab = 98°C.

On voit que cette synthèse entre dans la chimie verte car elle n'utilise pas de solvant et qu'elle forme très peu de déchets. Cette synthèse a été étudiée dans les années 1980, l'intérêt de l'absence de solvant est que les réactifs sont très proches les uns des autres, ce qui ici facilite la réaction. Dans l'éthanol le rendement est de 3% pr le même temps de réaction.

La synthèse de chalcones par condensation aldolique a été étudiée par F.Toda à partir de la fin des années 1980. Il a été mis en évidence que l'absence de solvant sur ces réactions conduit à des réactions plus sélectives et plus rapides. En effet, en l'absence de solvant les réactifs sont très proches les uns des autres.

Transitons : Pour mesurer le fait qu'on ait très peu de sous-produits formés on a inventé le concept d'économie d'atome.

2) Economie d'atome [3]p432 [1][lien]

Dans le cas de la chalcone, l'économie d'atome est le rapport des masses molaires des produits voulus sur la masse molaire des réactifs :

$$\mathsf{EA} = \frac{252}{134,18+135,15} = \mathbf{93,3\%}$$

Ce qui signifie que 93,3% des atomes des réactifs se trouvent dans le produit synthétisé. (Pas mal)

De manière plus formelle on peut donner 2 définitions équivalentes de **l'économie** d'atome :

- C'est le rapport des masses molaires des produits souhaités sur les masses molaires des réactifs pondérés par les coefficients stoechiométriques.
- C'est également le rapport des masses molaires des produits souhaités sur les masses molaires de tous les produits pondérés par les coefficients stoechiométriques.

On a rencontré plusieurs mécanismes dans l'année, étudions les à travers le regarde de l'économie d'atome.

L'addition a une **bonne économie d'atome**. Dans le cas de la classe de Terminale l'addition = Deux groupes d'atomes viennent se fixer sur les atomes initialement liés par une double ou triple liaisons, sans départ d'autres atomes

Exemple **au tableau** éthène + chlorure d'hydrogène = chloroéthane Ethène +HCl = CHloroéthane

> Par contre on a des mauvaises économies d'atomes comme la substitution.

Exemple substitution:

Halogénation de l'éthanol par substitution :

éthanol + HCl = Chloroéthane + H2O

La réaction qui a la plus mauvaise économie d'atome c'est l'élimination.

Ex : éthanol <=> (H2SO4, en présence d'acide sulfurique, au dessus du égal): éthène (=) + H2O

Voyons comment illustrer cette notion autour d'une synthèse industrielle: La synthèse de l'Ibuprofène. Diapo : Présentation de l'Ibuprofène.

L'ibuprofène est un analgésique (anti-douleur) et un anti-inflammatoire au même titre que l'aspirine. C'est le constituant actif de nombreux produits commerciaux et il fait partie des anti-douleurs en vente libre les plus répandus.

La molécule a été découverte par la société Boots dans les années 1960 et cette société a breveté une synthèse qui a longtemps été la méthode de choix pour la production industrielle. Etudions ce procédé sous le regard de l'économie d'atome :

~Slide

Nombre d'étapes: 6 étapes.

Sous produit valorisable : acide éthanoïque

Lorsque l'on calcule l'économie d'atome de ce procédé on trouve alors 51,8%

Dans les années 1990, la société BHC à mis au point un procédé « vert », c'est à dire reposant sur les principes de la chimie verte.

Procédé BHC ~Slide

Nombre d'étapes: 3 étapes

Sous produit valorisable : acide éthanoïque

On voit qu'il n'y a pas d'autres produits que les produits souhaités. L'économie d'atome est donc de **100%**

Il utilise les même réactifs que le procédé Boots mais obtient les produits souhaité (et seulement ceux-là). Ce procédé est nettement meilleur parce qu'il est plus rapide (moins d'étapes), demande moins d'énergie et ne génère pas de déchets. Et tout ça c'est grâce à la catalyse.

Transition : on va donc maintenant s'attarder sur la catalyse. Un des leviers de la chimie verte.

3) Catalyse [1][lien]

Rappel : Un catalyseur est une espèce chimique qui diminue la durée d'une transformation. Le catalyseur n'apparaît pas dans la réaction, il est régénéré.

Attention, catalyseur n'a aucun effet sur la constante d'équilibre.

Il permet donc:

- -Accélération de la réaction → diminution de l'énergie consommée (Baisse l'énergie d'activation, introduit de nouveaux chemins réactionnels)
- En plus d'augmenter la vitesse de la réaction, le catalyseur est régénéré ce qui est extrêmement efficace du point de vue de l'économie d'atome! Et c'est encore mieux si le catalyseur est durable :)
- -Bonus : Catalyseur sélectif qui vont favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.

 diminue des efforts de séparation

Exemple de catalyseur sélectif : L'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène (fongicide, permet de stérilisé matériel médical), à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO₂ et H₂O. C'est pour cette raison qu'il est important de trouver un catalyseur favorisant le produit désiré

- Il peut augmenter la sélectivité (généralement le cas des catalyseurs enzymatiques)

On connait 3 types de catalyse, la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique.

La catalyse hétérogène => Facilite la séparation

La catalyse enzymatique est en générale la plus recherchée, car elle se fait à température ambiante, est extraite de la faune et la flore, utilise des matériaux biodégradables et est en générale plus efficace que les autres catalyses.

C'est ce que nous allons voir avec la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée :

$$H_2O_2(I) = H_2O(I) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

La catalyse est utile en chimie (synthèse) mais aussi des applications quotidiennes, notamment une qui limite la pollution.

Application : pots catalytiques. Au lieu de rejeter des gaz dangereux pour l'environnement comme NO et CO, on réalise les réactions suivantes, qui peuvent avoir lieu grâce à la catalyse hétérogène :

Oxydation des gaz provenant d'une combustion incomplète du mélange air-essence.

2 NO(g)+2 CO(g) \rightarrow N2(g)+2 CO2(g) (réduction de NO par CO, catalysée par le rhodium ou le palladium),

 $2 \text{ CO(g)} + \text{O2(g)} \rightarrow 2 \text{ CO2(g)}$ (oxydation de CO par O2, catalysée par les métaux précieux comme le rhodium, le palladium ou le platine). Important : maximiser la surface de contact (grille en nid d'abeille)

3) Matière premières et déchets

Matière première biosourcée et déchets biodégradable!

Le pétrole s'avère encore incontournable dans la synthèse de plastiques notamment. Mais on voit de plus en plus de sacs plastiques dans les supermarchés, en amidon. En effet la nature offre la possibilité de synthétiser des polymères à partir d'amidon, de cellulose. Le premier pastique biosourcé est la galalithe qui est formé à partir de la caséine du lait.

Expérience 3 : Extraction de la Caséine du lait, Synthèse de la galalithe [8]

- Devant : jury : faire l'extraction
- Montrer le produit séché en préparation
- Evoquer le fait que la galalithe s'obtient en ajoutant un formaldéhyde.

La Galalithe est utilisé pour remplacer l'ivoire dans les fournitures de bureau ou pour fabriquer des petits objets comme des boutons. En plus d'être biosourcé, il a l'avantage d'être biodégradable.

En général la synthèse des plastiques se tourne vers des plastiques biodégradables.

Nous n'en n'avons pas parlé mais le plus populaire des exemples de ressources biosourcé sont les biocarburants. [1]

[lien]

Cette partie répond au principe : Utilisation de matières premières renouvelables. Oui c'est vrai, mais attention agriculture a un impact sur l'environnement. La production de lait exige de l'élevage, l'élevage amène forcément à la consommation de ressource (eau, électricité, transport ...) IL faut tenir compte de tout cela, de plus le caractère renouvelable de la nature est de plus en plus mis en défaut ajd, attention.

Transition: On a vu que certains critères pouvaient rendre une synthèse davantage respectueuse de l'environnement. On a vu que la synthèse pouvait aussi synthétiser des produits respectueux de l'environnement.

On a rencontré un autre moyen de synthétiser des espèces chimiques, l'électrolyse.

III. L'électrolyse de l'eau, étudiée au regard de la chimie durable

1) Electrolyse de l'eau

(ancien programme : 1ere S maintenant c'est plutôt en Spé en terminale)

Montrer une fois le dispositif présenté le changement de couleur. https://www.youtube.com/watch?v=GJaNull6bOl&t=365s

(CAC RO p.229 +SAR p245 + MES GA p.200)

Expérience : On réalise l'expérience, on caractérise les espèces produites aux deux électrodes. On ne va pas le faire je pense ...

Mettre qq gouttes de BBT et voir la coloration dans l'électrolyseur.

Electrodes en platine / courant d'électrolyse 0,3 A. Environ 6minutes.

A la cathode, sont envisageables la réduction du cation de l'électrolyte et la réduction de l'eau.

A l'anode, trois réactions d'oxydation : celle des anions de la solution, celle des molécules d'eau et celle du matériau constituant l'électrode (inattaquable ici)

Données (Eventuel couples Ox/Red : cf /LEM G p.172):

- A l'anode : E°(S2O82-/SO42-)=+2V et E(O2/H2O)=1,23-0,06*pH=0,81V à pH=7
- A la cathode : E°(Na+/Na)=-2,71V et E(H2O/H2)=0-0,06*pH=-0,42 V à pH=7

Na+ et SO42- ne peuvent pas réagir

Déclencher le chrono une fois le régime établi. Lire la valeur à t0=0 et à t1. Déterminer le volume de gaz dégagé dans l'intervalle t1-t0

Calculons le rendement faradique de cette synthèse :

(En 1ière S, ils font plutôt un tp où ils calculent le rendement énergétique, on trace la caractéristique de l'électrolyseur, sa résistance nous permet de calculer l'énergie perdue par effet Joules) cf. http://spcts.e-monsite.com/medias/files/15-correction-tp1-electrolyse-de-l-eau.pdf

Le rendement faradique permet de savoir à quel point le courant débité par le générateur a servi à réaliser la synthèse du dihydrogène. Inférieur à 1 si il y a des réactions parasite! Ici

on ne parle pas de rendement énergétique ou on quantifie les pertes par effet Joules (l'un c'est sur le courant l'autre la tension intervient)

On sait que $Q=i.\Delta t = n(e-)*F$

On peut donc calculer la quantité de matière en électrons échangés pdt Δt :

$$n(e-) = \frac{i.\Delta t}{F} = \frac{6*60*0.3}{96500}$$

D'après les demi-équations Redox on a :

$$n(e-) = 4*n(O2) = 2*n(H2) = > n(H2)théorique = n(e-)/2$$

Volume de H2 exp= 19cm3 / Volume de O2 exp 9,5cm3 Or PV=nRT d'ou nexp(H2)=PV/RT à P= 1 bar et R=8,31 SI et T=298 K

Rendement : r= nexp(H2)/nthéorique(H2)

Très bon rendement faradique, le courant utilisé sert à réaliser la synthèse du dihydrogène

CF https://www.f-

legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/conversion/conversion.html Reprendre le calcul excel via les données de ce site si besoin

2) Une solution pour l'avenir?

a) Une synthèse verte?

- -> Matière première : Eau (pure)/ Eau salée on aurait d'autres réactions Electricité (source renouvelable)
- -> Economie d'atomes : L'autre produit O2 peut être utilisé, O2 pur (Coproduit) Electode de platines => Métal rare ... Le carbone : risque de s'oxyder (CO2). Platine a un effet catalytique sur la réaction. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00923169/document

b) Un moyen de stocker l'énergie?

Utiliser les deux diapos :

- 1) La consommation d'énergie n'est pas régulière. On peut réaliser l'élerctrolyse de l'eau pendant les heures creuses.
- 2) Mais ensuite comment utiliser le dihydrogène, Pile à combustible, Hydrogénation du CO2 (valorisation du CO2 YEEES)

Attention cependant, l'usage des énergies renouvelables, n'est pas forcément sans conséquences sur l'écosystème. Des outils pour étudier cela : Annalyse de cycle de vie, début à la fin de la vie du panneau solaire, contribution au CO2....

Utilisation de matière première renouvelable (un des 12 principes), attention l'eau a un cycle de vie, il fait le respecter, son caractère renouvelable est de plus en plus mis en défaut.

Conclusion: La chimie verte n'est pas seulement un concept idéaliste. Elle va s'imposer par l'économie car elle va dans le sens de la rationalisation des procédés chimiques et pousse à faire des économies d'énergie et de réactifs.