

# Chimie durable

Pré-requis :

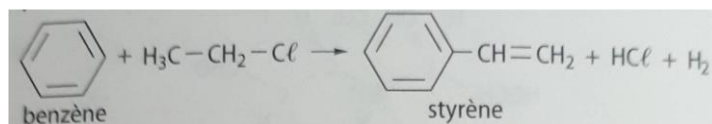
- Synthèses
- Enantiomères
- Cinétique des réactions chimique

## Intro :

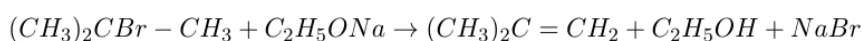
- Chimie -> pollution (surtout chimie industrielle)
- Définir polluant : gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  (moteurs Diesel),  $\text{H}_2\text{O}$  (centrales nucléaires), radioactivité (fission nucléaire), produits toxiques ( $\text{Cl}_2$  ou  $\text{Br}_2$  par exemple) ou nocif pour l'environnement (produits organiques)
- Depuis quelques décennies on s'inquiète de l'environnement
- De plus ressources limitées => économie de matière et d'énergie
- => besoin d'une chimie durable (plus "verte")

## 1. Les 12 principes de la chimie verte

- Origine : Livre "Chimie verte : théorie et pratique" d'Anastas et Warner (américains) en 1998  
=> rassemble des idées sur 12 points principaux
- Eviter les déchets :
  - Déchets = résidus (produits indésirables d'une synthèse)
  - Exemple : benzène + chloroéthane => styrène + déchets

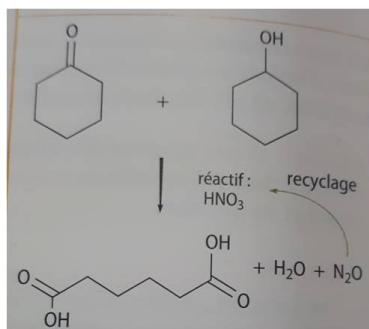


- Autre exemple : synthèse du 2-méthylpropène



- Si déchet polluant => élimination => couts + risques
- => les minimiser en utilisant des réactions qui en produisent peu
- Autre moyen de réduire les déchets : les valoriser ! (les réutiliser pour processus chimique). Ex :
  - $\text{CO}_2$  (solvant, fluide réfrigérant, synthèses à partir de  $\text{CO}_2$  (ex : polycarbonate), bio carburant par photosynthèse)
  - Recyclage du protoxyde d'azote en acide nitrique pour la synthèse de l'acide adipique :

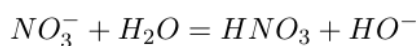
cyclohexanone + cyclohexanol + acide nitrique => acide 1,6-hexanedioïque + eau + protoxyde d'azote



Oxydoréduction :  $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})$



Réaction acidobasique :  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$



- Economie d'étapes et d'atomes :

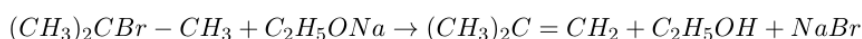
- Rendement :

$$\eta = \frac{m(\text{produit})}{m_{\text{max}}(\text{produit})}$$

- => ne prend pas en compte les déchets
- Utilisation atomique :

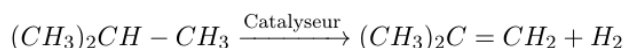
$$UA = \frac{M(\text{produit})}{\sum_i \alpha_i M_i(\text{réactifs})}$$

- => =1 si tous les atomes des réactifs se retrouvent dans le produit
- Maximiser l'utilisation atomiques plutôt que le rendement
- Synthèse du 2-méthylpropène :
  - Synthèse de base :



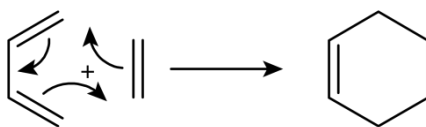
$$UA = \frac{M[(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2]}{M[(\text{CH}_3)_2\text{CBr} - \text{CH}_3] + M[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}]} = \frac{56}{137 + 68} = 27\%$$

- Déshydrogénation catalytique de l'isobutane (catalyseur =  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) :



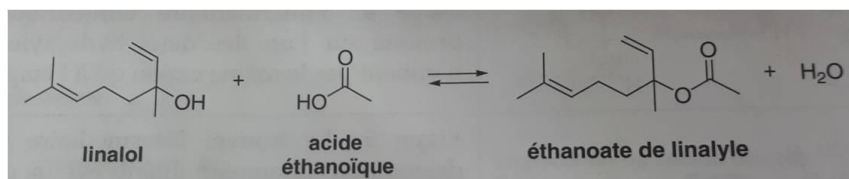
$$UA = \frac{M[(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2]}{M[(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_3]} = \frac{56}{58} = 97\%$$

- Exemple de réaction avec grande utilisation atomique : cycloaddition (Diels-Alder)



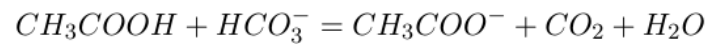
but-1,3-diène + éthène => cyclohexène

- Synthèse moins dangereuses
  - En cas d'accidents => déversement de produits dans la nature et dans l'atmosphère
  - => utiliser des réactifs et des produits intermédiaires et finaux moins dangereux pour l'environnement et les humains
  - => On peut savoir si une espèce chimique est dangereuse grâce aux pictogrammes
- Produits moins toxiques :
  - Même si pas d'accidents, le produit finit souvent dans les eaux ou l'atmosphère, même après consommation (exemple médicaments => urine)
  - => Produits les moins toxiques possibles (remplacer les actuels par d'autres tout en conservant leurs performances pour l'utilisation prévue)
  - Bases de données pour la toxicité (ESIS) et modèles pour la prédire (QSAR)
- Substances auxiliaires (diminuer et moins polluant)
  - Auxiliaire = ne participe pas à la réaction (solvants de réaction, d'extraction, de cristallisation, de chromatographie, ...)
  - Au lycée on utilise généralement l'eau comme solvant mais dans l'industrie chimique on utilise beaucoup de solvants organiques polluants et **volatils** qui contaminent facilement l'environnement
  - => Privilégier des solvants moins dangereux (eau, remplacer benzène par toluène) ou pas de solvant du tout (liquide => utiliser l'un des réactifs comme solvant, solide => broyage)
  - Projeter tableaux *Chimie verte : concepts et applications* p281
- Efficacité énergétique :
  - Diminuer le coût en énergie des synthèses chimiques
  - Dépense d'énergie pour maintenir des conditions de pression et de température (accélérer ou ralentir une réaction, faire une distillation) => méthodes alternatives à température et pression ambiantes (chauffage par micro-ondes, sonochimie : ultrasons 20-50 kHz => compression/dépression => rupture des liaisons Van der Waals => bulles qui grossissent et finissent par imploser => microréacteurs avec T=3000K et P=1000bars localement)
  - Exemple : manip arôme de lavande avec micro ondes plutôt que bain-marie (Le maréchal orga et inorga p76) et sans solvant (**à la fin !**)



- Bécher 50 mL : 3,1 mL (17 mmol) de linalol  $C_{10}H_{18}O$  ( $d=0,87$ ) + 2,0 mL (35 mmol) d'acide éthanoïque  $C_2H_4O_2$  ( $d=1,05$ ) et 30 mg (0,17 mmol) d'acide para-toluène sulfonique  $C_7H_8O_3S$  (catalyseur)

- Mettre bécher au micro ondes 4 fois 30s à 100W en agitant entre chaque
- Refroidir puis ajouter 20 mL de diéther
- Verser dans ampoule à décanter et rincer le bécher avec 10 mL de diéther (pour récupérer un maximum de produit)
- Ajouter 10 mL d'eau (pour éliminer l'acide éthanoïque et le catalyseur)
- Attendre décantation puis séparer dans 2 erlenmeyers
- Phase orga => 10 mL de bicarbonate de sodium et agiter (pour neutraliser l'acide) :



- => ampoule à décanter puis attendre
  - Séparer les deux phases
  - Vérifier phase aqueuse basique
  - Ajouter sulfate de sodium anhydre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'agrégats qui se forment
  - Filtrer
- Calcul de rendement :

$$\eta = \frac{m(\text{produit})}{m_{\max}}$$

$$m_{\max} = n_{\max}(C_{12}H_{20}O_2) \times M(C_{12}H_{20}O_2)$$

$$= n(C_{10}H_{18}O) \times M(C_{12}H_{20}O_2) \text{ car linalol réactif limitant}$$

$$n(C_{10}H_{18}O) = \frac{V(C_{10}H_{18}O) \times d}{M(C_{10}H_{18}O)}$$

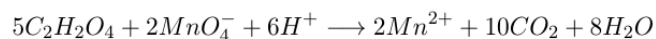
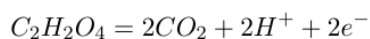
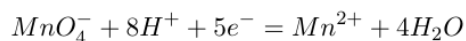
$$\Rightarrow \eta = \frac{m(\text{produit})}{dV_p} \times \frac{M(C_{10}H_{18}O)}{M(C_{12}H_{20}O_2)}$$

- Utilisation atomique :

$$UA = \frac{M(C_{12}H_{20}O_2)}{M(C_{10}H_{18}O) + M(C_2H_4O_2)} = \frac{196}{154 + 60,0} \simeq 92\%$$

- Ressources renouvelables plutôt que produits fossiles
  - Produit fossile : venant du pétrole
  - Ressources renouvelables = principalement issues des êtres vivants à croissance rapide (végétaux, algues, bactéries)
  - => peut se renouveler assez vite par rapport au rythme auquel elles sont consommées, contrairement au pétrole qui met des millions d'années à se former
  - => Biocarburants (végétaux). 2ème génération => parties non comestibles des végétaux, 3ème génération => algues
- Eviter produits dérivés : ne pas détailler car leçon niveau lycée (exemple pour jury : protection temporaire)

- Privilégier l'emploi de catalyseur :
  - Rappel : catalyseur = espèce qui ne participe pas au bilan (ni consommé ni produite en moyenne) mais qui accélère ou démarre une réaction (exemple : acide oxalique + ions permanganates auto-catalysée par  $Mn^{2+}$ )



- Généralement plus rentable que d'introduire plus de réactif (moins de quantité de matière à mettre)
  - Permet de remplacer conditions de température et pressions élevées pour accélérer réaction chimique => moins de dépense d'énergie (6ème principe)
- Produits (bio)dégradables :
  - Penser à l'après : dégradation des produits
  - Remplacer les produits à dégradation lente par des produits à dégradation plus rapides et ayant les mêmes fonctions
  - Exemple : savon => tensioactif biosourcés
- Surveillance en temps réel pour prévenir la pollution
  - Repérer plus vite l'apparition de produits indésirables et la contrer pour éviter d'avoir à traiter plus de déchet (premier principe)
- Plus de préventions contre les risques (accidents, explosion, incendies) qui pourraient conduire au déversement de produits chimiques dans l'environnement

Conclusion : Deux grandes directions : économiser l'énergie et les ressources, et diminuer la dangerosité. Certains principes sont en contradiction (ex : emploi de catalyseur alors qu'on essaie d'utiliser le moins de produits chimiques possible) => compromis pour respecter au mieux les différents principes (privilégier des produits moins toxiques ou des réactions moins énergivores ?)

Autres manips possible qui illustreraient bien la leçon : synthèse d'un biocarburant, synthèse d'un polycarbonate à partir de  $CO_2$ , recyclage  $N_2O$  en  $HNO_3$  pour la synthèse de l'acide adipique, synthèse de méthacrylate de méthyle avec et sans catalyseur