

I. Les principes de la chimie verte

- Economie d'atomes dans l'oxydation du bioéthanol (adapté des Olympiades de la chimie – Ac. de Rouen 2007)
 - Le concept de chimie verte est intimement lié au développement durable, mais qu'en est-il réellement ? Au début des années 70, une « prise de conscience » des pouvoirs politiques dans les pays développés se traduit par un certain nombre d'actions pour protéger l'environnement et même si les résultats observés à ce jour sont loin d'être satisfaisants, on peut essayer de s'imaginer ce qu'aurait pu devenir la planète en l'absence de toute réglementation.
 - En 1990, la publication du « Pollution Prevention Act » par l'administration Clinton aux Etats-Unis fut le déclencheur d'une réflexion dont l'aboutissement est le concept de "Green Chemistry".
 - Paul Anastas et John C. Warner ont développé 12 principes qui furent édités en 1998 dans leur livre "Green Chemistry Theory and Practice". L'objectif de ces 12 principes est de limiter les déchets lors des fabrications et de rechercher l'usage de procédés moins polluants.

- Les 12 principes de la chimie verte :

- | | |
|--|---|
| 1) Prévention | 8) Réduction de la quantité de produits dérivés |
| 2) Economie d'atomes | 9) Catalyse |
| 3) Synthèses chimiques moins nocives | 10) Conception de substances non-persistantes |
| 4) Conception de produits plus sécuritaires | 11) Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution |
| 5) Solvants et auxiliaires plus sécuritaires | 12) Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents |
| 6) Amélioration du rendement énergétique | |
| 7) Utilisation de matières premières renouvelables | |

- Le deuxième principe introduit la notion d'économie d'atomes ; les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés (réactifs) au cours du procédé dans le produit final (produit désiré).
- De nouveaux indicateurs de l'efficacité des procédés ont été introduits :
 - **L'utilisation atomique notée UA ou économie d'atomes**
 - **Le facteur « E ».**
- La notion traditionnelle de rendement ne suffit plus pour évaluer l'efficacité des procédés chimiques. Essayer de mettre en œuvre une chimie verte impose d'introduire des concepts nouveaux : l'utilisation atomique UA et le facteur E. Ils permettent une meilleure évaluation de l'efficacité des procédés et servent de cadre conceptuel pour optimiser les procédés existants et développer de nouvelles stratégies de synthèse.
- L'économie d'atomes (EA) ou utilisation atomique (UA) peut être définie comme étant le rapport de la masse de produit désiré par la masse de tous les réactifs utilisés (ou produits obtenus).

$$UA = \frac{\text{masse du produit désiré}}{\text{masse des produits obtenus}}$$

- On définit le pourcentage d'utilisation atomique (%U.A.) par : %U.A. = UA × 100

1.1. A votre avis, un procédé sera d'autant plus efficace que :

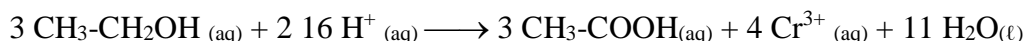
- | | |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> %UA est proche de 100% | <input type="checkbox"/> %UA est proche de 0% |
| <input type="checkbox"/> %UA est proche de 50% | <input type="checkbox"/> %UA n'influe pas sur l'efficacité |

II. Etude d'une réaction

- On propose de mettre en application le concept de l'utilisation atomique à l'étude des réactions chimiques suivantes :
 - Action du dichromate de sodium sur l'éthanol en milieu acide (réaction 1)
 - Action du dioxygène sur l'éthanol en présence de levures (réaction 2).
- Pour chacune des réactions, on supposera que la transformation envisagée est totale et le mélange stœchiométrique.
- La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique pouvant devenir source d'énergie par combustion

1. Etude de la réaction entre le dichromate de sodium et l'éthanol. (Réaction 1)

- La réaction (1) est :

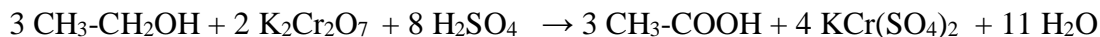


- 1.1. Equilibrer les $\frac{1}{2}$ équations suivantes et préciser quelle est la réduction et l'oxydation.



- Pour réaliser la transformation chimique, les réactifs mélangés sont : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 ,
Les produits obtenus sont alors : $\text{CH}_3\text{-COOH}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, H_2O

- La réaction (1') est alors :



- 1.2. Rappeler la définition du rendement d'une réaction chimique.

- **Données :**

Espèces chimiques	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	H_2O
Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	46	294	98	60	283	18

- 1.3. **Calcul de la masse théorique.** La réaction (1') précédente se fait en mélangeant $m_1 = 1,38$ kg d'éthanol, $m_2 = 5,88$ kg de dichromate de potassium et $m_3 = 7,84$ kg d'acide sulfurique pur.

Déterminer la masse m_4 de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ que l'on peut espérer obtenir au maximum.

- 1.4. Calculer le rendement sachant que l'on forme en réalité $m = 1,0$ kg d'acide éthanöique,
- 1.5. A l'aide de la réaction (1'), identifier le ou les produits désirés lors de cette oxydation, ainsi que les réactifs et les déchets.
- 1.6. Calculer la valeur du pourcentage d'utilisation atomique % UA_1 (en utilisant la masse attendue m_4).
- 1.7. Que peut-on déduire des valeurs du rendement r et de l'utilisation UA_1 ?

2. Etude de la réaction entre le dioxygène et l'éthanol en présence de levures. (Réaction 2)

- La réaction (2) est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{O}_2_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (réaction enzymatique)

- 2.1. Sous quel nom est communément connu le produit de la réaction 2 ?
- 2.2. Equilibrer les $\frac{1}{2}$ équations suivantes et préciser quelle est la réduction et l'oxydation.



- 2.3. Quel rôle joue l'enzyme ?
- 2.4. A l'aide de la réaction (2), identifier le ou les produits désirés lors de cette oxydation, ainsi que les réactifs et les déchets.

- **Données :**

Espèces chimiques	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	O_2	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	H_2O	Enzyme
Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	46	32	60	18	milliers

- 2.5. Dans le cas d'un mélange stœchiométrique, calculer la valeur du pourcentage d'utilisation atomique % UA_2 .

3. Comparaison des pourcentages d'utilisation atomique

- 3.1. Comparer UA_1 et UA_2 puis conclure.
- 3.2. Quel est le procédé le plus « vert » ? Justifier en citant les principes parmi les 12 possibles.

III. Pour aller plus loin : le facteur E comme « Effluent » ou « Déchet »

- Ce facteur peut être défini comme étant le rapport de la masse de tous les déchets et sous-produits par la masse de produit désiré. $E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse du produit désiré}}$

1) Montrer que la relation liant le pourcentage d'utilisation atomique (%U.A.) au facteur E est donné par : $E = \frac{1 - \text{UA}}{\text{UA}}$

2) Calculer les E_1 et E_2 pour les deux réactions chimiques précédentes :

3) Comparer E_1 et E_2 . Quel est le procédé d'obtention d'acide éthanoïque qui présente le moins de déchets ?

4) Citer deux autres principes de la chimie verte qui sont respectés par la réaction 2 et non par la réaction 1. Justifier votre réponse :

5) Compléter : Le facteur E de la réaction 1 est de Il y a donc fois plus de déchet, en masse, que de produit désiré.

6) Compléter : Un procédé sera donc d'autant plus efficace, que son facteur E sera proche de

- Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur des facteurs E dans les grands domaines de l'industrie chimique.

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E
Chimie lourde	< 104-106	< 1 → 5
Chimie fine	102-104	5 → > 50
Industrie pharmaceutique	102-103	25 → > 100

- On constate que le facteur E augmente avec la complexité des produits synthétisés, si bien que la chimie fine et l'industrie pharmaceutique génèrent en fin de compte des quantités de déchets comparables à celle générée par la chimie lourde pour des tonnages de produits inférieurs de plusieurs ordres de grandeur. Ces données montrent que l'optimisation des procédés en vue de réduire le facteur E est profitable dans tous les domaines de l'industrie chimique.