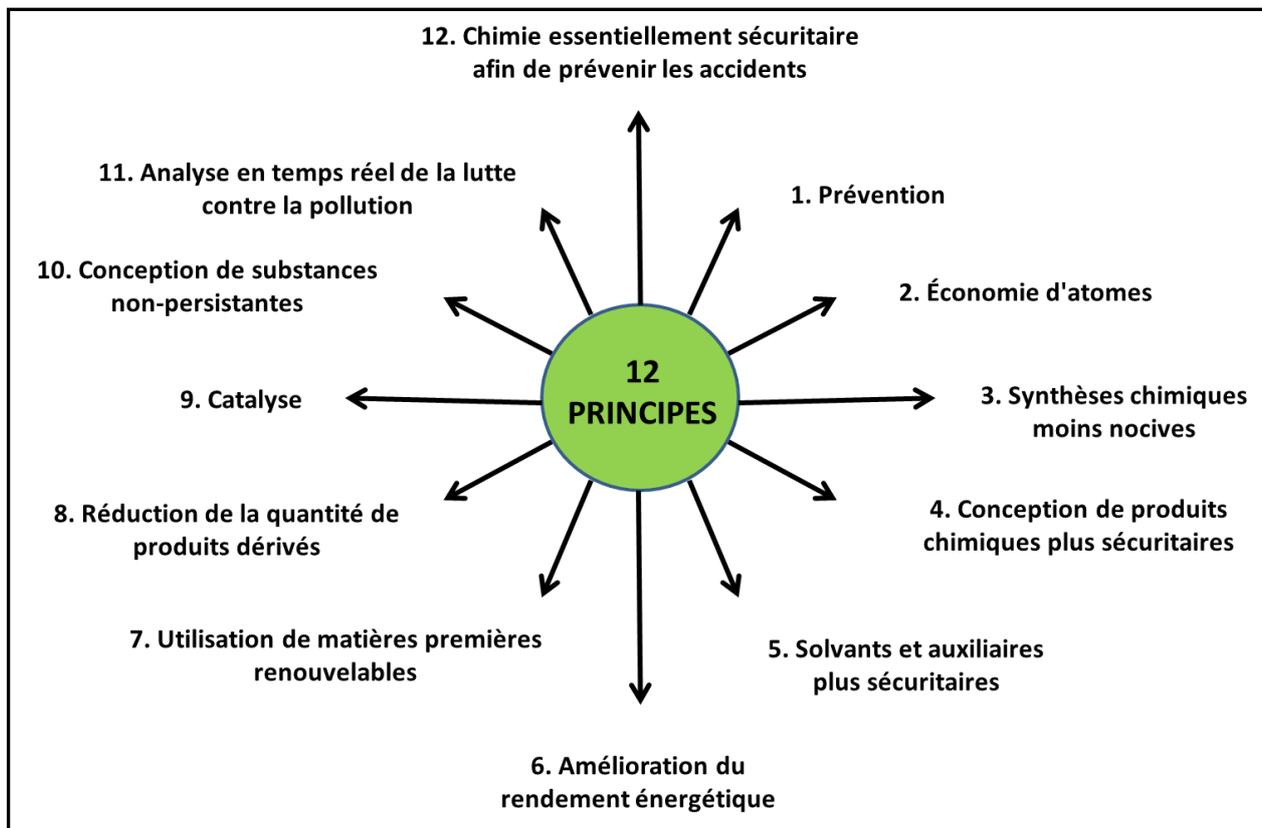


## Activités : La chimie verte

### Document 1 : CHIMIE VERTE et les 12 principes de base

Les douze principes de la chimie verte ont été développés à l'origine par des ex agents de la EPA (l'agence américaine de protection de l'environnement), Paul T. Anastas et John C. Warner, à la fin des années quatre-vingt-dix. Ces principes tracent la feuille de route pour les chimistes en vue d'instaurer une logique chimie verte dans leurs actions.



N°	Description de ces douze principes
<u>7</u>	Lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables.
<u>4</u>	Les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
<u>12</u>	Les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques <b>d'accidents chimiques</b> , incluant les rejets, les explosions et les incendies.
<u>2</u>	Les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final. ( <b>voir document 2 : Utilisation atomique</b> )
<u>9</u>	Les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
<u>11</u>	Des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
<u>6</u>	Les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
<u>1</u>	Il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
<u>8</u>	Lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, <b>protection / déprotection (cf cours synthèse)</b> , modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
<u>10</u>	Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
<u>3</u>	Lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
<u>5</u>	Lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives. Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : l'utilisation de l'eau comme solvant, utilisation de fluides supercritiques ( <b>exemples : H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub></b> ), chauffage par micro-ondes, remplacement par des liquides ioniques...

Faire correspondre les numéros du diagramme des principes de la chimie verte avec les données du tableau ci-dessus.

## Document 2 : Utilisation atomique ou économie d'atomes (2<sup>ème</sup> principe de base)

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).

La notion traditionnelle de **rendement** ne suffit donc plus pour évaluer **l'efficacité des procédés chimiques**.

Mettre en œuvre le deuxième principe de la chimie verte impose d'introduire deux nouveaux indicateurs :

- **l'utilisation atomique ou économie d'atomes noté UA ou EA**
- **le facteur "E"**.

Ces deux indicateurs 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 molaire du produit désiré par la masse molaire de tous les produits utilisés en tenant compte des nombres stœchiométriques ( $a_i$  et  $b_j$ ).

$$UA = \frac{\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})}{\sum b_j \times M_j(\text{produits})}$$

Sachant qu'il y a conservation de la matière, on a aussi :  $UA = \frac{\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})}{\sum b_j \times M_j(\text{réactifs})}$

On définit le pourcentage d'utilisation atomique (%U.A.) par :  $\%U.A. = UA \times 100$

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

### II - Etude d'une réaction :

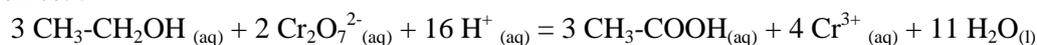
On propose de mettre en application le concept de l'utilisation atomique à l'étude des réactions chimiques suivantes:

- 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.

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

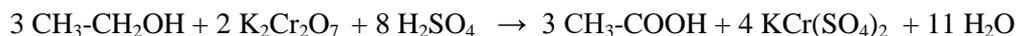
L'équation (1) de réaction est :



Pour réaliser la transformation chimique, les réactifs mélangés sont :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Les produits obtenus sont alors :  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

L'équation (1') de réaction est alors :



II 1.a. Donner les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction (1) et écrire les demi-équations correspondantes.

Couple oxydant :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$



Couple réducteur :  $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$



II 1.b. Rappeler la définition du rendement r d'une réaction chimique.

**Rapport entre la masse de produit réellement obtenu expérimentalement sur la masse de produit théorique (que l'on devrait obtenir en tenant compte de la masse de réactif limitant la réaction (x 100 si en %)**

II 1.c. Calcul de la masse théorique.

La réaction (1') précédente se fait en mélangeant  $m_1 = 1,4$  kg d'éthanol,  $m_2 = 6,0$  kg de dichromate de potassium et  $m_3 = 7,85$  kg d'acide sulfurique pur (proportions stoechiométriques). Déterminer la masse  $m_4$  de  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  que l'on peut espérer obtenir au maximum à partir de la masse  $m_1$  d'éthanol. (Les masses molaires sont données au paragraphe II 3.b de la page suivante).

**Calcul de la quantité initiale d'éthanol :**

$$n_i(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{m_1}{M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = \frac{1400}{46} = 30,4 \text{ mol}$$

**D'après la réaction chimique, 1 mol d'éthanol produit 1 mole d'acide éthanoïque d'où la quantité de matière d'acide produit est égale à la quantité initiale d'éthanol utilisé en considérant la réaction comme totale.**

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30,4 \text{ mol}$$

**On en déduit la masse d'acide qui devrait se former :**

$$m_4(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30,4 \times 60 = 1824 \text{ g} \approx 1,8 \text{ kg}$$

II 1.d. En déduire le rendement.

Sachant que l'on forme en réalité  $m = 1,0$  kg d'acide éthanoïque :  $r = \frac{m}{m_{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{1}{1,8} \times 100 \approx 56 \%$

II 1.e. A l'aide de l'équation de réaction, identifier le ou les produits désirés lors de cette oxydation, ainsi que les réactifs et les déchets.

Produit(s) désiré(s)	<b>Acide <math>\text{CH}_3\text{-COOH}</math></b>
Déchets	<b><math>\text{KCr}(\text{SO}_4)_2</math> et <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>
Réactifs	<b><math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}</math> <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math> <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>

II 1.f. Calculer la valeur du pourcentage d'utilisation atomique %  $UA_1$  (en utilisant la masse attendue  $m_4$ ).

$$UA_1 = \frac{3 \times M(\text{CH}_3\text{COOH})}{3 \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) + 4 \times M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) + 11 \times M(\text{H}_2\text{O})} \times 100 = \frac{3 \times 46}{3 \times 46 + 4 \times 283 + 11 \times 18} \times 100$$

$$UA_1 \approx 12\%$$

Données :

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



$$E = \frac{\sum a_i \times M_i(\text{déchet})}{\sum b_j \times M_j(\text{produit désiré})}$$

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

$$UA = \frac{\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})}{\sum b_j \times M_j(\text{produits})} \quad \text{d'où} \quad UA = \frac{\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})}{\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré}) + \sum b_j \times M_j(\text{déchets})}$$

$$UA \times (\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré}) + \sum b_j \times M_j(\text{déchets})) = \sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})$$

$$UA \times \sum a_i \times M_i(\text{produit désiré}) + UA \times \sum b_j \times M_j(\text{déchets}) = \sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})$$

$$UA \times \sum b_j \times M_j(\text{déchets}) = \sum a_i \times M_i(\text{produit désiré}) - UA \times \sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})$$

$$UA \times \sum b_j \times M_j(\text{déchets}) = \sum a_i \times M_i(\text{produit désiré}) \times (1 - UA)$$

$$\frac{\sum b_j \times M_j(\text{déchets})}{\sum a_i \times M_i(\text{produit désiré})} = \frac{(1 - UA)}{UA} = E$$

IV. 2. Calculer les  $E_1$  et  $E_2$  pour les deux réactions chimiques précédentes:

$$E_1 = 7,4$$

$$E_2 = 0,30$$

IV. 3. Comparer  $E_1$  et  $E_2$ .

$$E_1 \gg E_2$$

IV. 4. Quel est le procédé d'obtention d'acide éthanoïque qui présente le moins de déchets ?

$E_1 \gg E_2$  le procédé 2 produit beaucoup moins de déchets. Le procédé 2 est plus "vert" en accord avec le deuxième principe de la chimie verte.

IV. 5. Citer deux autres principes de la chimie verte qui sont respectés par la réaction 2 et non par la réaction 1. Justifier votre réponse.

Méthode : a) Comparaison des réactifs et des produits (déchets)  
b) Comparaison des conditions expérimentales

a) Le deuxième réactif de la réaction 2 est du dioxygène (alors que dans la réaction 1, on a  $K_2Cr_2O_7$  et  $H_2SO_4$ ) :

- réactif renouvelable, en accord avec le principe n°7 : "Lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables".
- réactif non toxique, en accord avec le principe n°3 : "Lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement".

La 2<sup>ème</sup> réaction ne produit que de l'eau, alors que la 1<sup>ère</sup> produit du  $KCr(SO_4)_2$  en plus de l'eau. La 2<sup>ème</sup> respecte donc le principe n°1 : "Il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets."

b) Au lieu d'effectuer une mélange stœchiométrique comme dans la réaction 1, la réaction 2 utilise un catalyseur, en accord avec le principe n°9 : "Les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques".

Le facteur E de la réaction 1 est de **7,4**. Il y a donc **7,4** fois plus de déchet, en masse, que de produit désiré. Un procédé sera donc d'autant plus efficace, que son facteur E sera proche de **0**.

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

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.

<b>Secteur</b>	<b>Tonnage annuel</b>	<b>Facteur E</b>
Chimie lourde	$< 10^4$ - $10^6$	$< 1 \rightarrow 5$
Chimie fine	$10^2$ - $10^4$	$5 \rightarrow > 50$
Industrie pharmaceutique	$10^2$ - $10^3$	$25 \rightarrow > 100$

procédés en vue de est profitable dans de l'industrie