

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MATIERE : CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

Produits chimiques organiques :

Synthèse et utilisations

M^{me} MOKRANE-SOUALAH Souad

Année universitaire 2013 - 2014

Avant-propos

Ce polycopie est destiné en général aux étudiants chimistes qui sont appelés à travailler en laboratoire pour réaliser des travaux pratiques et des projets de fin d'études. Il comporte essentiellement trois parties : Définition et importance des produits chimiques, certaines méthodes de synthèse de ces produits et les risques liés à leurs utilisations.

Les produits chimiques jouent aujourd'hui un rôle essentiel dans le progrès social et économique. Les produits de la synthèse organique constituent l'immense majorité des produits de notre environnement quotidien. En 2010, on compte plus de 10 millions de composés organiques obtenus par voie de synthèse. Parmi ces composés produits à l'échelle industrielle à partir de diverses transformations du pétrole, on peut citer les détergents, les solvants, les matières plastiques, les pesticides, les médicaments, etc.

Leurs méthodes de synthèse ont évolué en fonction des matières premières utilisées ainsi que les procédés exploités. Tant que le pétrole est disponible, le procédé le plus utilisé est celui issu de la pétrochimie qui permet de donner une large gamme de produits chimiques avec des quantités conséquentes. Mais d'autres procédés de synthèse de ces produits chimiques organiques ont vu le jour et sont améliorés pour relayer à la pétrochimie. J'ai fait le choix de détailler deux méthodes de synthèse : Produits chimiques issus de la pétrochimie (chapitre enseigné pour les étudiants de 2^{ème} année DEUA) et ceux produits par conversion du CO₂.

Ces produits chimiques ont une très large application dans divers domaines, de ce fait, ils peuvent être largement utilisés, dans de bonnes conditions de rentabilité et pratiquement sans danger. Cependant, s'ils ne sont pas manipulés avec précaution, certaines substances peuvent présenter des risques de réaction incontrôlée ou des dangers graves pour la santé. Donc, il m'a semblé intéressant de présenter la nature, l'origine et même la définition de base d'un produit chimique d'une part mais aussi de connaître leurs risques sur l'environnement d'autre part.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	5
1. Définition.....	5
2. Importance des produits chimiques.....	4
3. Synthèse Organique.....	4
3.1. Bases théoriques de la synthèse organique.....	7
3.2. Méthodes de synthèses organiques.....	7
4. Classification des réactions organiques.....	8
5. Mécanismes de réactions.....	11
6. Stratégie en synthèse organique.....	12
7. Produits issus de la pétrochimie.....	13
7.1. Définitions.....	13
7.1.1. Craquage	13
7.1.2. Reformage	15
7.2. Préparations des hydrocarbures – Matières premières.....	15
7.2.1. Méthane (CH ₄).....	15
7.2.2. Ethylène (C ₂ H ₄) et propylène (C ₃ H ₆).....	15
7.2.3. Production des aromatiques	16
7.3. Transformation des hydrocarbures en produits chimiques.....	18
7.3.1. Dérivés du méthane.....	18
7.3.2. Dérivés de l'éthylène.....	20
7.3.3. Dérivés de propylène.....	21
7.4. Exercices sur les procédés de la pétrochimie.....	22
8. Produits issus du CO ₂	26
8.1. Synthèse organique.....	26
8.2. Minéralisation / carbonatation.....	27
8.3. Hydrogénation du CO ₂	27
8.3.1. Voie indirecte.....	28
8.3.2. Voie directe.....	28
8.4. Electrolyse.....	30

8.5. Photoélectrocatalyse.....	30
8.6. Thermochimie.....	31
9. ANNEXE : Fiche d'identité de quelques produits organiques.....	32
9.1. Acétone.....	32
9.1.1. Propriétés physico-chimiques.....	32
9.1.2. Production et synthèse.....	33
9.1.3. Utilisation.....	33
9.1.4. Aspect biologique et microbiologique.....	34
9.1.5. Effets sur la santé et sécurité.....	34
9.2. Éthanol.....	35
9.2.1. Formule.....	35
9.2.2. Nom.....	35
9.2.3. Présence naturelle.....	35
9.2.4. Propriétés physico-chimiques.....	36
9.2.5. Propriétés comme solvant.....	36
9.2.6. Production.....	37
9.2.7. Utilisation.....	37
9.3. Éthylène.....	39
9.3.1. Propriétés physiques.....	39
9.3.2. Production et synthèse.....	39
9.3.3. Utilisation.....	40
9.4. Méthane.....	41
9.4.1. Formation, stockages naturels.....	42
9.4.2. Propriétés physico-chimiques.....	42
9.4.3. Utilisation.....	43
9.4.4. Biocarburant de troisième génération.....	43
9.4.5. Origine des émissions du méthane.....	44
9.5. Hydrogène.....	44
9.5.1. L'atome d'hydrogène.....	45
9.5.2. Abondance.....	45
9.5.3. Composés chimiques de l'hydrogène.....	46
Références Bibliographiques.....	47

Introduction

Les produits chimiques sont très couramment utilisés dans de nombreux domaines. Ils jouent aujourd'hui un rôle essentiel dans le progrès social et économique de la communauté mondiale, et il est prouvé que, quand on y recourt à bon escient, ils peuvent être largement utilisés, dans de bonnes conditions de rentabilité et pratiquement sans danger. Cependant, s'ils ne sont pas manipulés avec précaution, certaines substances peuvent présenter des risques de réaction incontrôlée ou des dangers graves pour la santé. Comme le risque dépend fortement des conditions d'utilisation, la formation et la connaissance du produit en mettant un accent tout particulier sur les aspects pratiques. A titre d'exemple : l'exécution des travaux pratiques dans un laboratoire de chimie entraîne la manipulation de produits toxiques, inflammables, corrosifs et explosifs. L'accomplissement de ces travaux peut être à l'origine d'accidents ou d'intoxications graves dont les effets sont immédiats ou insidieux.

Tout étudiant au laboratoire de chimie devrait être au courant des implications et des risques associés à la manipulation des produits chimiques. Par conséquent, il est impératif de connaître la nature, son origine et même la définition de base d'un produit chimique.

1. Définition

Toute matière vivante et inerte se compose de substances résultant des diverses combinaisons entre une centaine d'éléments présents sur la terre, tel que l'air que nous respirons, composé d'environ 80 % d'azote et de 20 % d'oxygène. En termes simples, un produit chimique est soit un élément soit un composé chimique formé à partir de la combinaison d'éléments.

- Les produits chimiques organiques contiennent du carbone. Alors que le carbone est universellement présent dans les organismes vivants (ADN, hormones, protéines, graisses), des centaines de milliers de composés organiques de synthèse comme le DDT, le polychlorure de vinyle (PVC) sont fabriqués industriellement.
- Les produits chimiques non organiques ne contiennent pas de carbone. Il existe des milliers de produits chimiques non organiques naturels et des produits de synthèse (borax,

chlore, acide sulfurique, etc.) et les composés de métaux, comme par exemple le chlorure de sodium, plus connu sous le nom de sel de table, sont également courants.

- Les composés organométalliques comprennent une liaison métal-carbone comme le plomb tétraéthyle qui était auparavant couramment utilisé pour augmenter le taux d'octane dans les moteurs à essence.

2. Importance des produits chimiques

L'usage des produits chimiques s'est accru de façon constante depuis le début de leur production industrielle au milieu du 19^{ème} siècle et sont devenus aujourd'hui une composante essentielle de nos sociétés modernes. Utilisés dans une vaste gamme d'applications, ils contribuent à l'amélioration du niveau de vie des pays à tous les stades du développement et/ou au maintien de celui-ci. Pratiquement, tout produit artificiel découle d'une certaine manière de l'utilisation de produits chimiques; la demande croissante de matériaux nouveaux ou améliorés notamment pour les plastiques, les cosmétiques et les médicaments impose de développer chaque année de nouveaux produits chimiques, ce qui a permis de réaliser, entre autres, des avancées notables dans des technologies de pointe tels que les soins de santé, la bio ingénierie, l'électronique et les télécommunications.

3. Synthèse Organique

La synthèse organique (chimie organique) peut se définir comme l'assemblage de différents groupes d'atomes, appelés *synthons*. Cet assemblage est réalisé par une série de réactions chimiques dont le but est de présenter des qualités optimales de régiospécificité (réactions ayant lieu sur des sites spécifiques des molécules) et de stéréospécificité (réactions privilégiant un arrangement spatial particulier des molécules). Pour atteindre ce but, une connaissance parfaite de la théorie des réactions chimiques est nécessaire.

3.1. Bases théoriques de la synthèse organique

La synthèse organique dispose de théories capables de fournir une aide efficace dans la prédiction de nouvelles réactions et dans l'amélioration de leurs rendements. Parmi celles-ci, la théorie électronique de la chimie organique constitue une aide primordiale permettant de rationaliser et de comprendre les réactions chimiques. La théorie des orbitales moléculaires fournit les moyens de calculer la plupart des propriétés physiques et de prédire les sites d'attaque dans une molécule organique. Elle permet également de comprendre et de systématiser certaines règles de formation des configurations.

Cependant, ces théories et ces calculs ne résolvent pas tous les problèmes de la réactivité chimique des molécules organiques. En effet, une fois la constitution et la configuration de la molécule mises au point, le chimiste doit encore réfléchir sur les conformations. En général, les molécules organiques ont des conformations privilégiées que l'on peut prédire et qui conditionnent la stéréosélectivité dans la formation des configurations de la molécule (en fonction de l'arrangement spatial préférentiel des molécules de départ, la réaction privilégie la formation d'un type particulier de molécules). À ce stade, on peut rationaliser les idées qualitatives de l'analyse conformationnelle par des calculs empiriques fondés sur la méthode de calcul des champs de force (c'est-à-dire des interactions entre les molécules) et aboutir à une véritable modélisation. Quand les molécules étudiées sont classiques, de tels calculs peuvent se révéler d'une exactitude remarquable.

3.2. Méthodes de synthèses organiques

La synthèse de l'urée par Friedrich Wöhler en 1828 à partir de cyanate de plomb, d'eau et d'ammoniac, montre qu'il est possible de créer artificiellement un composé organique à partir de composés inorganiques plus simples. Cette première synthèse ouvre ainsi la voie à la production (rapidement industrielle) d'une quantité phénoménale de nouvelles molécules plus ou moins complexes (acétique, saccharine, aspirine, etc.) en partant d'unités simples.

La méthodologie de synthèse a très rapidement évolué au cours du xx^e siècle, grâce aux progrès réalisés en analyse chimique (techniques spectroscopiques notamment) permettant d'avoir accès aux structures et aux propriétés chimiques des différents réactifs

et produits de synthèse. Et cette évolution s'est encore accentuée depuis les années 1980. Les méthodes de synthèse organique font désormais appel à des réactifs séléniés, des organoboranes, des organosilicés, des sulfones ou bien des sulfoxydes. De plus, l'utilisation de nouveaux solvants (DMSO, DMF, HMPT, etc.) a bouleversé le déroulement de certaines réactions. Par ailleurs, une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels permet l'utilisation synthétique des carbanions, des carbocations, des radicaux libres, d'espèces mettant en œuvre des métaux de transition (Cu, Ni, Pd, Fe, etc.).

L'utilisation des micelles et de la chimie aux interfaces fait aujourd'hui de la catalyse par transfert de phase (entre une phase aqueuse et une phase organique non miscible) une méthode de synthèse classique.

Enfin, dans le cadre de la *chimie biomimétique*, il faut mentionner le vaste domaine mis en œuvre par l'utilisation d'enzymes à des fins synthétiques, qui peut aller jusqu'à l'utilisation d'enzymes immobilisées sur polymères.

Les recherches en synthèse organique s'orientent désormais sur le développement de réactions hautement stéréosélectives (réactions privilégiant la formation d'un seul type de molécules) et sur leur application dans des synthèses complexes. Ainsi, l'alkylation stéréosélective des dérivés carbonyles telle que l'aldolisation stéréosélectivement contrôlée, mais aussi les oxydations, les époxydations, les réductions stéréosélectives illustrent ce propos. De même, de nombreux travaux concernent la formation stéréosélective de doubles liaisons carbone-carbone, les applications modernes de la réaction de Diels-Alder et des réactions de cycloadditions.

4. Classification des réactions organiques

Les réactions de la chimie organique peuvent donner lieu à plusieurs modes de classification, selon les critères de sélection envisagés. Nous retiendrons les réactions ne faisant intervenir ni oxydants ni réducteurs, qui sont appelées *réactions isohypsiques*, dans lesquelles le degré d'oxydation est conservé, et les réactions de réduction et d'oxydation dans lesquelles le degré d'oxydation est respectivement diminué ou augmenté.

On peut distinguer dans chaque groupe plusieurs types de réactions.

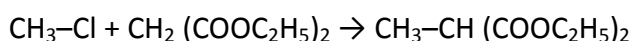
4.1. Les réactions de substitution

Les réactions de substitution sont des réactions dans lesquelles un atome ou un groupe d'atomes se fixe sur la molécule tandis qu'un autre en est écarté.

Dans le groupe des réactions isohypsiques, de telles substitutions ont lieu avec :

- deux atomes électronégatifs : $\text{CH}_3\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH}$
- deux atomes électropositifs : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Na}$

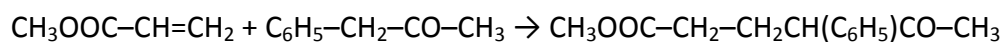
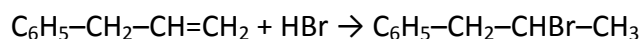
Si un hétéroatome est remplacé par un atome de carbone, il y a condensation carbonée :



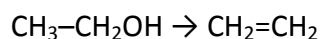
4.2. Les réactions d'addition et d'élimination

Les réactions d'addition comportent la fixation d'un atome à chacune des extrémités d'une liaison multiple. Les additions isohypsiques concernent un atome électronégatif et un atome électropositif, généralement l'hydrogène.

Il y a échange fonctionnel si l'atome électronégatif est un hétéroatome, et condensation carbonée si cet atome est un atome de carbone :

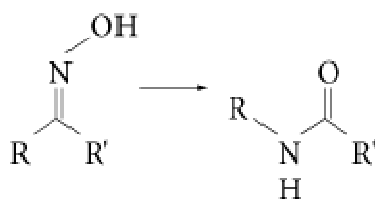


Les réactions d'élimination qui se produisent dans le groupe des réactions isohypsiques concernent la formation d'une liaison multiple par le départ d'un atome électronégatif et d'un atome électropositif, très généralement l'hydrogène :



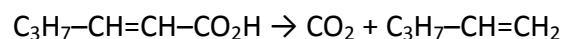
4.3. Les réactions de transposition (ou réarrangement)

Dans les réactions de transposition (\rightarrow réarrangement), il y a migration d'un atome de carbone, d'un hétéroatome ou d'un groupe d'atomes d'un site de la molécule vers un autre site, avec successivement rupture et création d'une liaison carbone-carbone ou carbone-hétéroatome. On observe ainsi des migrations de fonctions, d'insaturations ou de groupes carbonés entre atomes de carbone, comme par exemple dans le réarrangement de Beckmann :



4.4. Les réactions de dégradation

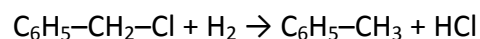
Dans les réactions de dégradation, il y a rupture d'une liaison carbone-carbone et formation d'une liaison avec un hétéroatome sur chacun des deux atomes de carbone ainsi séparés. Si la dégradation est isohypsique, les liaisons formées sont des liaisons carbone-oxygène. Par exemple :



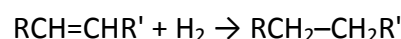
4.5. Les réactions de réduction

Il existe différents types de réactions de réductions, qui entraînent une diminution du degré d'oxydation de la molécule :

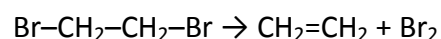
- réactions de substitution réductrice où un hétéroatome électronégatif est remplacé par un atome d'hydrogène ou de métal :



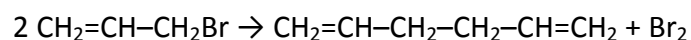
- réactions d'addition réductrice où deux atomes d'hydrogène ou de métal sont fixés aux deux extrémités d'une liaison multiple :



- réactions d'élimination réductrice où une liaison multiple est créée par le départ de deux atomes électronégatifs :



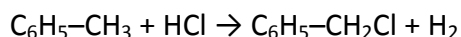
- réactions de duplication réductrice qui entraîne la formation d'une liaison carbone-carbone entre deux molécules portant chacune un hétéroatome électronégatif :



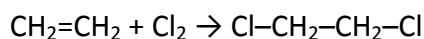
4.6. Les réactions d'oxydation

Les réactions d'oxydation, qui entraînent une augmentation du degré d'oxydation, comprennent :

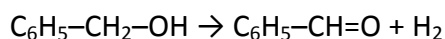
- les substitutions oxydantes qui correspondent au remplacement d'un atome d'hydrogène ou de métal par un hétéroatome électronégatif :



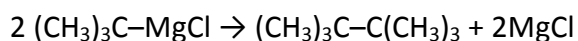
- les additions oxydantes dans lesquelles deux atomes électronégatifs sont fixés sur une liaison multiple :



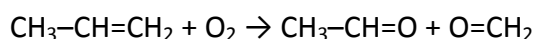
- les éliminations oxydantes, dans lesquelles une liaison multiple est créée par le départ de deux atomes d'hydrogène ou de métal :



- les duplications oxydantes qui entraînent la formation d'une liaison carbone-carbone entre deux molécules portant chacune un hétéroatome électropositif (hydrogène ou métal) :



- les dégradations oxydantes où deux hétéroatomes électronégatifs sont fixés sur les deux atomes de carbone dont la liaison est rompue :



5. Mécanismes de réactions

Il est très important de connaître les différents types de mécanismes réactionnels à l'origine des réactions de chimie organique. Celles-ci peuvent débiter :

- par un clivage hétérolytique, c'est-à-dire par la rupture d'une liaison dont le doublet électronique reste entièrement sur l'un des fragments. De telles réactions, dites ioniques, sont favorisées par les solvants polaires et sont catalysées par les acides et les bases ;
- par un clivage homolytique, où les électrons d'un doublet sont séparés et emportés chacun par un fragment. De telles réactions, dites radicalaires, sont favorisées par les solvants neutres et sont provoquées par chauffage ou par irradiation.

Les réactions peuvent également se dérouler selon une réorganisation des orbitales, sans apparition d'ions ou de radicaux. Ces réactions, dites électrocycliques, sont également provoquées par chauffage ou irradiation.

Les réactions ioniques sont de très loin les réactions les plus importantes et peuvent être considérées comme le résultat de la combinaison d'attaques et de départs. On distingue quatre éléments fondamentaux :

- **le départ électrofuge (D_E)**, dans lequel l'élément partant abandonne son doublet de liaison ;
- **le départ nucléofuge (D_N)**, dans lequel l'élément partant emporte son doublet de liaison ;
- **l'attaque nucléophile (A_N)**, dans laquelle l'élément entrant apporte son doublet de liaison à l'atome attaqué ;
- **l'attaque électrophile (A_E)**, dans laquelle l'élément entrant se fixe sur un doublet de l'atome attaqué.

6. Stratégie en synthèse organique

La recherche du schéma (ou plan) de synthèse permettant l'élaboration du squelette d'une molécule doit se faire par une voie anti-synthétique (rétrosynthèse), c'est-à-dire en fractionnant la molécule cible en différents morceaux, jusqu'à obtenir des synthons (éléments simples) commerciaux ou facilement accessibles. Les problèmes de chimiosélectivité, de régiosélectivité, ainsi que ceux liés à la stéréochimie (réactions stéréospécifiques ou stéréosélectives) sont à prendre en compte à ce stade.

À la suite du travail de pionnier du chimiste américain Elias James Corey et de diverses approches théoriques, plusieurs systèmes d'élaboration de schémas de synthèse organique assistée par ordinateur ont vu le jour. Cela suppose au préalable la constitution d'un fichier documentaire permettant de connaître les exemples se rapprochant le plus possible des réactions proposées. Pour mettre un tel fichier en mémoire, il faut introduire totalement ou partiellement la structure des molécules qui réagissent, du (ou des) produit(s) de la réaction et éventuellement des catalyseurs et solvants. Mais avant toute chose, il est nécessaire d'avoir un système de classement logique et cohérent étant donné le grand nombre d'exemples fournis et leur diversité.

7. Produits issus de la pétrochimie

La pétrochimie est cette industrie qui date de la 2nd guerre mondiale, qui utilise des hydrocarbures issus du pétrole pour la fabrication des produits chimiques organiques.

La chimie du pétrole est inséparable des raffineries qui fournissent la matière première provenant principalement des oléfines, hydrocarbures non saturés, dont l'éthylène C_2H_4 est le plus ancien produit de base, auquel il faut ajouter le propylène, le butylène, le butadiène, l'acétylène, obtenus à partir du craquage des gaz du pétrole.

Les hydrocarbures non saturés obtenus à partir du reformage des essences fournissent les produits de base de la pétrochimie aromatique : benzène, toluène, xylène. Enfin les quantités d'hydrogène et de soufre libérés par les raffineries ont été exploitées dans l'industrie inorganique.

Toutes ces matières servent à fabriquer des produits finis aussi divers que le plastique, les textiles synthétiques, les colorants, les explosifs, les détergents, les solvants, les engrais, les caoutchoucs, les résines, les adhésifs, les peintures, le coke de pétrole qui fournit le graphite (pour l'industrie nucléaire), certains produits pharmaceutiques et cosmétiques et jusqu'aux protéines qui servent à l'alimentation du bétail.

7.1. Définitions

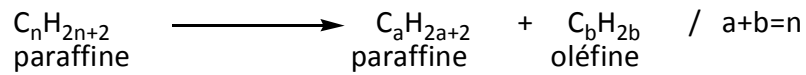
7.1.1. Craquage

En pétrochimie, le craquage est l'opération qui consiste à décomposer, à haute température, un gaz ou une coupe liquide légère pour obtenir les hydrocarbures bases de la pétrochimie (éthylène, propylène,...etc.)

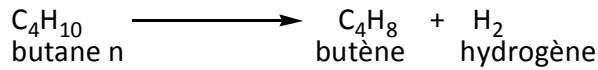
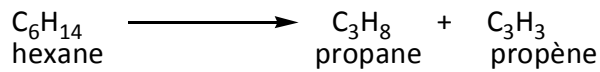
En présence d'une proportion importante de vapeur d'eau, cette opération s'appelle le vapocraquage.

Suivant que le craquage se fait sous l'effet d'une température très élevée ou en présence d'un catalyseur, on appellera le craquage thermique et craquage catalytique.

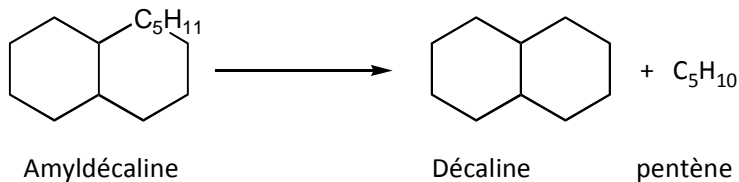
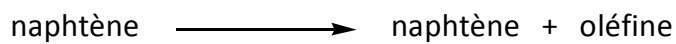
- Les paraffines : la température provoque la rupture d'une liaison C-C. c'est la réaction primaire.



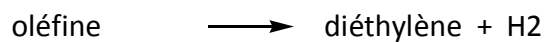
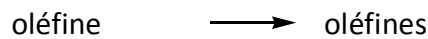
Exemples :



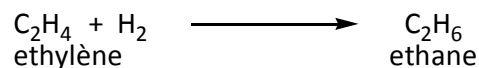
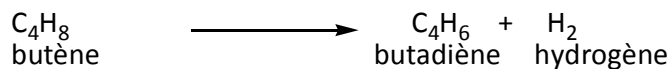
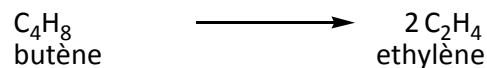
- Les naphtés : en craquant, ils commencent par se désalkyler. La chaîne droite obtenue peut craquer à son tour.



- les oléfines :

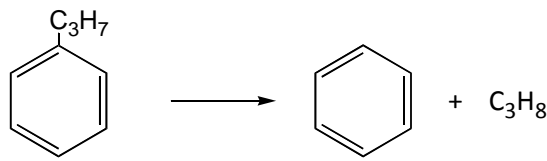


Exemple



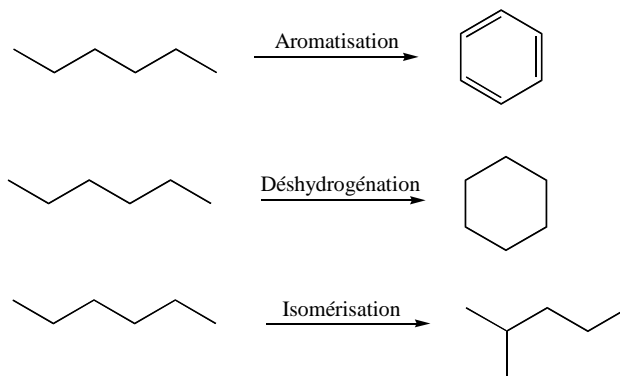
- Les aromatiques : le noyau aromatique est très stable et c'est ainsi que la principale réaction de craquage des aromatiques reste la désalkylation et éventuellement la déshydrogénation et la condensation en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaire moyen, mais il n'y a généralement pas de rupture de noyau benzénique.

Aromatique \longrightarrow Aromatique + H₂



7.1.2. Reformage

L'objectif est d'augmenter l'indice d'octane des essences. Le reformage accomplit principalement trois types de réactions :



-Reformage thermique : T=550°C, P=40-50 bars, il y a formation d'aromatiques, les hydrocarbures paraffiniques s'isomérisent.

- Reformage catalytique : une des réactions essentielles du reformage catalytique est la déshydrogénation des naphènes en aromatique, en utilisant le platine comme catalyseur.

7.2. Préparations des hydrocarbures – Matières premières

Les matières premières nécessaires pour la pétrochimie sont :

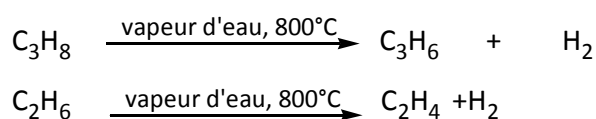
7.2.1. Méthane (CH₄)

Le gaz naturel, dont le méthane constitue la majeure partie, est de loin la matière première la plus utilisée comme source de CH₄. Par distillation fractionnée, on sépare le méthane et l'éthane, non condensés, du propane et du butane recueillis à l'état liquide.

Le méthane est utilisé pour toutes sortes de synthèses et il sert en particulier de matière première pour la préparation de l'hydrogène et de l'acétylène.

7.2.2. Ethylène (C₂H₄) et propylène (C₃H₆)

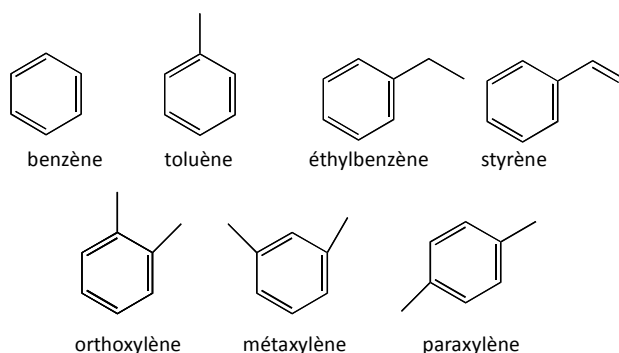
Ces oléfines sont préparées par craquage de fractions pétrolières paraffiniques :



- par craquage du propane et de l'éthane :
- par craquage d'une essence de distillation directe, appelée naphta ou de la gazoline légère.

7.2.3. Production des aromatiques (benzène (C₆H₆), toluène (C₇H₈), xylène (C₈H₁₀))

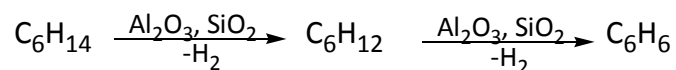
Le benzène, le toluène et les xylènes (abréviations BTX) sont de précieux intermédiaires de première génération. Ils font tous partie des hydrocarbures aromatiques, dont les plus importants en chimie organiques industrielle sont les suivants :



Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se trouvent essentiellement, après distillation du pétrole, dans le naphta (dont ils représentent aujourd'hui jusqu'à 20% de la masse). Une simple séparation des aromatiques ne suffit pas aux besoins du marché, il faut en synthétiser à partir des autres hydrocarbures. Pour cela on effectue soit un reformage catalytique du naphta, soit un vapocraquage des coupes plus lourdes (gaz-oil). Enfin certains aromatiques moins utilisés (toluène ou méta-xylène) peuvent être convertis en benzène, para-xylène ou ortho-xylène.

La synthèse des aromatiques est réalisée par :

- la déshydrogénation des naphènes en aromatique, par reformage catalytique. Il suffit de porter le naphta à 500°C environ, en présence du catalyseur.
- la déshydrocyclisation des paraffines : température élevée, pression assez basse.



Le benzène, liquide toxique combustible et insoluble dans l'eau, est également la matière de base de la fabrication du styrène, aniline, anhydride maléique, cyclohexane, détergents, colorants,...

Le reformage du pétrole conduit à des proportions de BTX (benzène, toluène et xylène) déséquilibrés par rapport aux besoins. Le toluène est produit en trop grande quantité, sa transformation donne le benzène, xylène et éthylbenzène.

Extraction des aromatiques :

La première étape a lieu par extraction liquide-liquide grâce à un solvant suffisamment polaire pour que les alcanes ne soient pas solubles et qui permet de solubiliser les aromatiques. On utilise les solvants suivant : diéthylèneglycol, dioxyde de tétrathiofène, N-méthylpyrrolidone, diméthylsulfoxyde, N-formylmorpholine,...

Ensuite une distillation permet de séparer le benzène ($t_{\text{eb}}=80.1^\circ\text{C}$), le toluène ($t_{\text{eb}}=110,6^\circ\text{C}$), une coupe aromatique contenant des produits ayant au moins neuf atomes de carbone (C9+) et une coupe aromatique à huit atomes de carbones (C8) qui contient de l'éthylbenzène et les trois xylènes. Une distillation à superfractionnements permet de séparer l'orthoxyène ($t_{\text{eb}}=144.4^\circ\text{C}$) et l'éthylbenzène ($t_{\text{eb}}=136.2^\circ\text{C}$) du mélange, alors que le paraxylène ($t_{\text{eb}}=138.3^\circ\text{C}$) et le métaxylène ($t_{\text{eb}}=139.1^\circ\text{C}$) ne sont pas séparés lors de cette distillation. Il faut opérer par cristallisation, l'isomère para ($t_{\text{fus}}=13.3^\circ\text{C}$) cristallise avant l'isomère méta ($t_{\text{fus}}=-47.9^\circ\text{C}$) avec un rendement de 63% ou par adsorption sur zéolithes avec un rendement supérieur à 90%.

Lors du reformage, les isomères ortho, méta et para du xylène et l'éthylbenzène sont obtenus dans les proportions thermodynamiques qui sont à 400°C : métaxylène : 47.5%, paraxylène : 23%, orthoxyène : 22.5%, éthylbenzène : 7%.

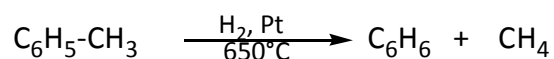
Malheureusement, le métaxylène majoritaire est moins utile, il est donc intéressant de l'isomériser après l'avoir séparé de ses isomères. Cette réaction est possible, à des températures inférieures à 150°C avec des catalyseurs de Feiedel et Craft, à partir de 250°C avec des zéolithes, ou à partir de 380°C avec des aluminosilicates amorphes ou des alumines halogénés. Deux types de procédés existent :

- En phase vapeur entre 400°C et 500°C , à basse pression (1 à 2 bars),

- En phase liquide à des températures inférieures à 345°C grâce à l'un des deux premiers types de catalyseurs décrits.
- Pour l'éthylbenzène, le cas est différent puisqu'il peut être transformé en styrène. Sa récupération dans les huiles de reformage n'est cependant pas toujours rentable, on peut alors l'isomériser en xylène. Cette réaction, plus difficile que la précédente, demande un catalyseur bifonctionnel acide de Lewis/hydrogénation. On utilise généralement du platine (0.35% à 0.6% de la masse) dispersé sur un matériau acide (aluminosilicate ou alumine halogénée). Des catalyseurs plus récents sont à base de zéolithes.

Conversion du toluène

Le toluène, moins intéressant que le benzène, l'ortho ou le paraxylène, peut être transformé par l'hydrodésalkylation qui le transforme en benzène et en méthane, à 650°C, sous une pression de 50 à 60 bars, en présence de dihydrogène.

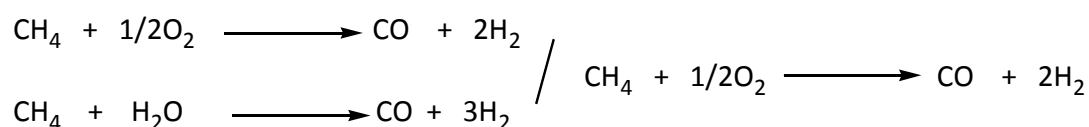


7.3. Transformation des hydrocarbures en produits chimiques

La pétrochimie transforme ces hydrocarbures de base en produits chimiques réclamés par le marché :

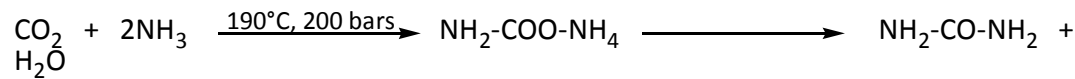
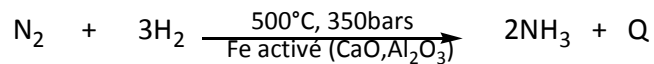
7.3.1. Dérivés du méthane

- Gaz de synthèse

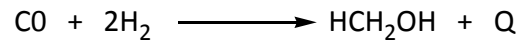


Ces deux réactions sont généralement combinées et elles s'effectuent entre 800 et 1000°C en présence du nickel activé par l'alumine. Le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène peut être utilisé pour de nombreuses synthèses que l'on obtiendra à des températures variées avec des catalyseurs et sous des pressions appropriées aux réactions recherchées.

- Ammoniac



- Méthanol : il est fabriqué à partir des gaz de synthèse.

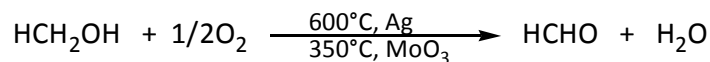


Cat : Zn-Cr T=350°C, P=300 bars

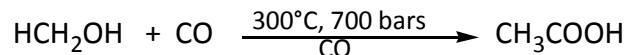
A base du Cu T=250°C, P=50 bars.

Le méthanol est un liquide toxique, matière de base de synthèse de formaldéhyde, éthers méthyliques, carburant de l'avenir.

- Formaldéhyde est utilisé en particulier pour la fabrication des résines synthétiques (phénol-formol et urée-formol)



- L'acide acétique qui se fabrique souvent par oxydation de l'acétaldéhyde (CH₃-CHO) ou d'hydrocarbures saturés comme le butane, peut être obtenu aussi par réaction de l'oxyde de carbone sur le méthanol.

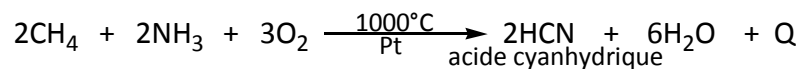


- Acétylène : le craquage du méthane à la température de l'arc électrique (1600°C et plus) donne :



Il est nécessaire de refroidir l'acétylène, à moins de 150°C, une fraction de seconde après sa déformation pour éviter sa décomposition et des réactions secondaires aux températures intermédiaires.

- Divers :



- Halogénéation : l'halogénéation du méthane conduit à quelques produits fortement employés tels que le chlorure de méthyle (CH₃Cl), le chloroforme (CHCl₃), tétrachlorure de

carbone (CCl₄), téflon (CF₂=CF₂)_n et le fréon 12(CCl₂F₂) universellement adopté aujourd'hui à la place de NH₃ et de l'anhydride sulfureux dans les réfrigérateurs domestiques.

7.3.2. Dérivés de l'éthylène

L'éthylène est l'hydrocarbure le plus utilisé pour la pétrochimie. 55% de l'éthylène fabriqué sont utilisés pour préparer les polyéthylènes (C₂H₄)_n, qui sont parmi les polymères les plus importants : emballage (films, sacs, sachets, bâches,...), isolants pour câble électrique, bouchons, couvercles, jouets,...

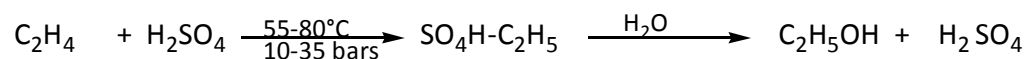
PEBD : polyéthylène à basse densité, T° et P élevées

PEHD : polyéthylène à haute densité, T° et P faibles.

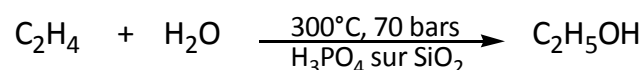
- Alcool éthylique (C₂H₅OH), éthanol

La préparation de l'éthanol à partir de C₂H₄ peut se faire selon deux méthodes :

- Procédé indirect :



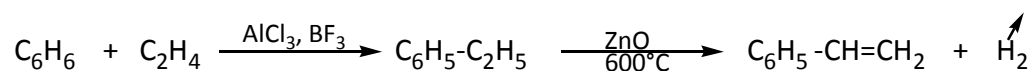
- Procédé direct :



L'éthanol est employé dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique, solvant des vernis, synthèse d'acétylaldéhyde.

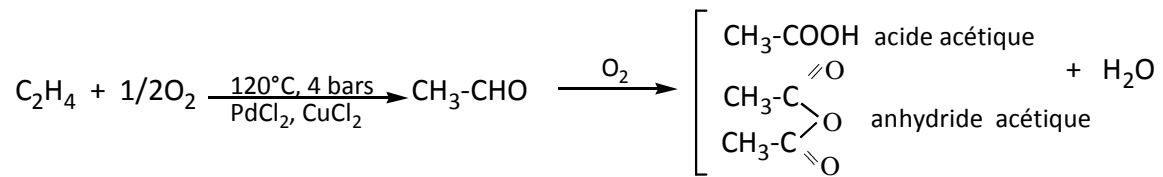
- Ethylbenzène

Ce corps est quelque fois extrait par distillation des produits de reformage catalytique mais sa séparation des xylènes est très difficile (Températures d'ébullition très proche).



Le polystyrène est utilisé dans l'emballage des produits alimentaires, capotage des appareils électroménagers, corps de seringues, armoires de toilette,...etc.

- Acétylaldéhyde

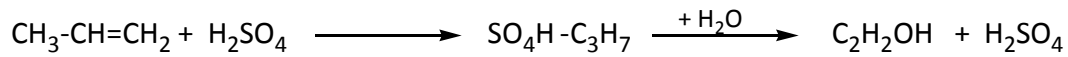


L'acide acétique, solvant, conserverie, acidifiant alimentaire.

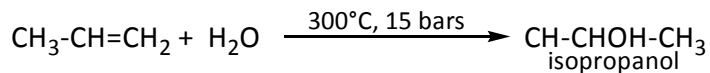
7.3.3. Dérivés de propylène

- **Isopropanol** : Solvant (peintures, vernis, huiles, produits pharmaceutiques)

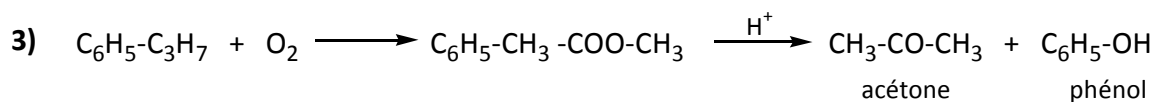
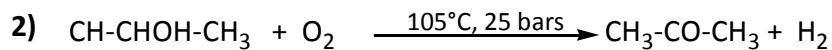
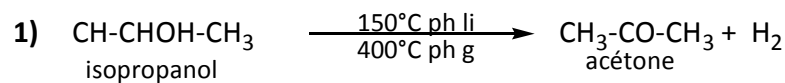
- Procédé indirect :



- Procédé direct :



- **Acétone** : selon trois procédés :



L'acétone est utilisé comme solvant (textiles artificiels, peintures, explosifs, cuirs, colles), solvant d'extraction, solvant de déparaffinage, solvant de l'acétylène.

7.4. Exercices sur les procédés de la pétrochimie

Exercice 1 : Vapocraquage de l'éthane

A une température de l'ordre de 800°C, l'éthane se décompose pour donner de l'éthylène et du dihydrogène. Cette réaction qui s'effectue dans un vapocraqueur est l'une des voies utilisées aujourd'hui pour préparer l'éthylène. La réaction n'étant pas totale, il reste de l'éthane dans les gaz sortant du réacteur. On souhaite déterminer la composition du mélange d'éthane et d'éthylène ainsi obtenus.

- a) Ecrire la réaction de craquage
- b) La densité du mélange par rapport à l'air est de 0.98 ; en déduire sa composition centésimale molaire.

Exercice 2 : Vapocraquage du propane

Considérons le vapocraquage du propane dans des conditions telles que se forment uniquement du méthane, de l'éthylène, du propène et du dihydrogène.

- a) Ecrire les deux réactions correspondantes.
- b) La composition massique des produits obtenus est la suivante : dihydrogène : 1.15% ; méthane : 27% ; éthylène : 47.4% et propène : 24.45%. Calculer la composition molaire correspondante. Conclure.

Exercice 3 : Gaz de synthèse

Pour la production des gaz de synthèse, le méthane est conduit dans un réacteur à une cuve briquetée rempli d'un catalyseur au Ni. Une partie du gaz est brûlée en présence d'oxygène, ce qui porte le mélange gazeux à une température avoisinant 1200°C. A cette température le méthane réagit.

- a) Ecrire la réaction
- b) quel est le volume de CH₄ injecté pour produire 160000 tonnes de CO₂, sachant que son taux de conversion est de 0.94.

Exercice 4 : Synthèse du méthanol

En présence d'un catalyseur, le méthane et la vapeur d'eau réagissent pour donner un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène.

- a) Ecrire la réaction correspondante
- b) Ce mélange, enrichi en monoxyde de carbone et soumis à une forte pression (200 bars) réagit vers 350°C pour donner le méthanol. En supposant que toutes les réactions sont totales, quel volume de méthane, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, faut-il utiliser pour produire 325000 tonnes de méthanol.

Exercice 5 : Production de l'éthanal (acétaldéhyde)

Une usine produit 250 tonnes d'éthanal par jour à partir d'éthylène. Le mélange éthylène-dioxygène qui traverse la solution de catalyseur a une composition molaire initiale de 42% d'éthylène, 8% de dioxygène et 50% de vapeur d'eau.

- a) En supposant que O_2 est totalement consommé, calculer, pour 100 moles de mélange gazeux entrant dans le réacteur, la masse d'éthanal formé et la quantité de matière d'éthylène non transformé en éthanal.
- b) Sachant qu'environ 2.4% de la quantité d'éthylène entrant dans le réacteur sont perdus sous forme de divers sous-produits chlorés et oxygénés, calculer la quantité d'éthylène qu'il sera possible de recycler.
- c) En déduire, pour un passage, le rendement de la réaction par rapport à l'éthylène effectivement disparu.
- d) Calculer la masse d'éthylène consommé chaque jour par l'usine.

Exercice 6 :

Une charge de 1 tonne de l'azéotrope isopropanol-eau (87.9% d'isopropanol) est vaporisé et envoyé dans un four de catalyse tubulaire chauffé au fuel ou électriquement et maintenu à une température de 350°C à 450°C, choisit pour obtenir un taux de conversion voisin de 85% qui donne l'acétone à 98% et de l'hydrogène. Le catalyseur étant oxyde de Zn en masse ou en support.

- Quelle est la quantité d'acétone produite ?

Exercice 7 :

La préparation industrielle du phénol se fait par action du dioxygène sur le cumène. Ecrire la réaction et calculer la masse d'acétone produite annuellement sachant que la production annuelle du phénol est de 100000 tonnes environ.

Exercice 8 :

On réalise le craquage catalytique du butane. Donner deux couples alcane + alcène issus de cette opération.

Exercice 9 :

- a) La déshydrogénation du pentane conduit à deux alcènes isomères de constitution. Donner les équations de ces déshydrogénations ainsi que les noms des isomères obtenus.
- b) L'un des alcènes précédents donne lieu à un autre type de d'isomérisation. De quel type d'isomérisation s'agit-il ? Justifier la réponse. Donner le nom de chaque isomère ainsi que sa formule semi-développée et sa représentation topologique.
- c) le reformage du pentane peut conduire à un hydrocarbure saturé, isomère des alcènes rencontrés précédemment. Donner sa formule semi-développée, sa formule topologique, sa formule brute et son nom.

Exercice 10 :

Le reformage catalytique a permis de modifier la structure des hydrocarbures suivants. Donner les réactions correspondant à chaque type, les noms des produits et leurs formules semi développées.

- 1- Heptane, modifié par isomérisation.
- 2- Hexane, modifié par cyclisation.
- 3- Hexane, modifié par déshydrocyclisation.

Exercice 11 :

Le craquage catalytique d'un alcane linéaire A se fait suivant deux réactions concurrentes. La première donne du pent-2-ène et du dihydrogène et la seconde donne du propène et un alcane B.

- a) Déterminer le nom et la formule de A et ceux de B.

b) Ecrire les équations de ces réactions.

Exercice 12 :

On effectue le craquage du pentane. Les produits obtenus tous gazeux, sont : le propane, l'éthylène, le cyclopentane et le dihydrogène.

a) Montrer que ces produits sont issus de deux réactions. Pour cela on pourra penser à associer les produits deux par deux, en respectant la loi de conservation des éléments.

b) On veut déterminer la composition centésimale molaire du mélange de gaz obtenu. Pour cela on prélève un volume $V=1$ litre du mélange lorsque le volume molaire des gaz est $V_m=24,5\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. On ajoute progressivement à ce mélange gazeux, une solution de dibrome de concentration $C=4,5\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La décoloration de la solution de dibrome cesse lorsqu'on a ajouté un volume $V'=420\text{mL}$ de cette solution.

1- Déterminer la quantité de matière de gaz prélevée dans le volume V .

2- Préciser, en justifiant la réponse, quel est le gaz E qui réagit avec le dibrome. Donner l'équation de cette réaction. En déduire la quantité de matière de gaz E dans le volume V .

3- Déterminer la composition centésimale molaire du mélange de gaz obtenus lors du craquage. On pourra remarquer que les quantités de matières des gaz produits par la même réaction sont égales.

8. Produits issus du CO₂

Produit final de la combustion, le CO₂ est un composé thermodynamiquement très stable. Une des méthodes de valorisation consiste à y ajouter un composant réactif afin de générer une réaction chimique et ainsi obtenir un produit chimique de base ou un produit énergétique.

La synthèse organique et la minéralisation sont deux voies permettant de transformer le CO₂ en un produit chimique exploitable.

8.1. Synthèse organique

Le CO₂ utilisé comme matière première peut représenter une **alternative au pétrole** pour la synthèse de combustibles et de produits chimiques organiques. L'utilisation du CO₂ présente les avantages d'une réduction de la consommation de pétrole et de l'utilisation moindre de produits toxiques. Les différentes méthodes de synthèse ne sont cependant pas au même avancement pour toutes les applications possibles :

- **Au niveau industriel**, la synthèse d'urée sert pour les fertilisants ou la production de plastiques, et l'acide salicylique est utilisé comme médicament, conservateur alimentaire et antiseptique.
- **Dans les synthèses en développement** (synthèses assez bien connues mais non industrialisées), on compte les polycarbonates servant à produire des élastomères pour des applications cliniques, ainsi que des carbonates organiques linéaires, utilisés comme solvants en médecine, pour les cosmétiques, comme intermédiaires chimiques, et comme additif dans le diesel. Enfin, les carbonates organiques cycliques deviennent des solvants ou sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse de polymères.
- **Les synthèses en phase de recherche** sont les acides carboxyliques, utilisés comme solvants ou pour la synthèse d'adhésifs, de colles, et de revêtements, ainsi que les carbamates, utilisés pour la synthèse de produits pharmaceutiques, de pesticides ou de matières plastiques comme le polyuréthane.

8.2. Minéralisation / carbonatation

La minéralisation consiste à convertir le CO_2 en un matériau inerte. Cette voie a été beaucoup étudiée ces dernières années, notamment pour ses capacités de stockage de CO_2 .

La minéralisation ex-situ fait réagir le CO_2 avec un oxyde (calcium, magnésium ou fer) afin d'aboutir à un carbonate. Elle est considérée comme une voie de valorisation dans la mesure où le carbonate produit à partir du CO_2 est utilisé et non stocké.

La carbonatation est un cas particulier de minéralisation. Elle se réalise avec de la chaux éteinte, qui, par Absorption du dioxyde de carbone de l'air, produit du calcaire et de l'eau. La carbonatation est la principale voie de valorisation dans la mesure où le calcaire sert ensuite de matière première dans la fabrication du ciment. L'intérêt de la carbonatation réside dans l'utilisation de la chaux, déchet lié à la production de ciment.

La principale application de la minéralisation du CO_2 repose sur la production de calcaire (qui peut rentrer dans la chaîne de fabrication de ciment). Il semblerait également que la production directe de ciment soit possible, et d'autres minéraux (MgCO_3) pourraient être utilisés comme matériaux de construction, incorporés dans du béton ou pour faire des routes, sous condition que leur conformité aux normes soit prouvée.

8.3. Hydrogénation du CO_2

L'hydrogénation est une réaction chimique qui consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène (H_2). L'hydrogénation du CO_2 permet d'aboutir à une grande variété de composés tels que le méthanol, qui est à la fois un intermédiaire pour l'industrie chimique et un produit à valeur énergétique (additif dans les carburants), l'éthanol, plus simple à manipuler, à transporter et qui se combine mieux avec le gasoil, le méthane, et d'autres Hydrocarbures.

Parmi les voies de valorisation du CO_2 par transformation chimique, l'hydrogénation catalytique est considérée comme l'une des méthodes les plus performantes car elle permet de convertir très rapidement le CO_2 et d'utiliser l'hydrogène issu de l'énergie solaire ou de l'hydroélectricité. Par ailleurs, l'hydrogénation du CO_2 permet de produire un panel de produits chimiques tels que les carburants (alcool, essence, diesel...) et les composés

intermédiaires facilement valorisables (oléfines légères, aromatiques...) selon les conditions opératoires utilisées (catalyseur, température et pression). Les produits chimiques issus de l'hydrogénation du CO₂ sont récapitulés sur la figure 1:

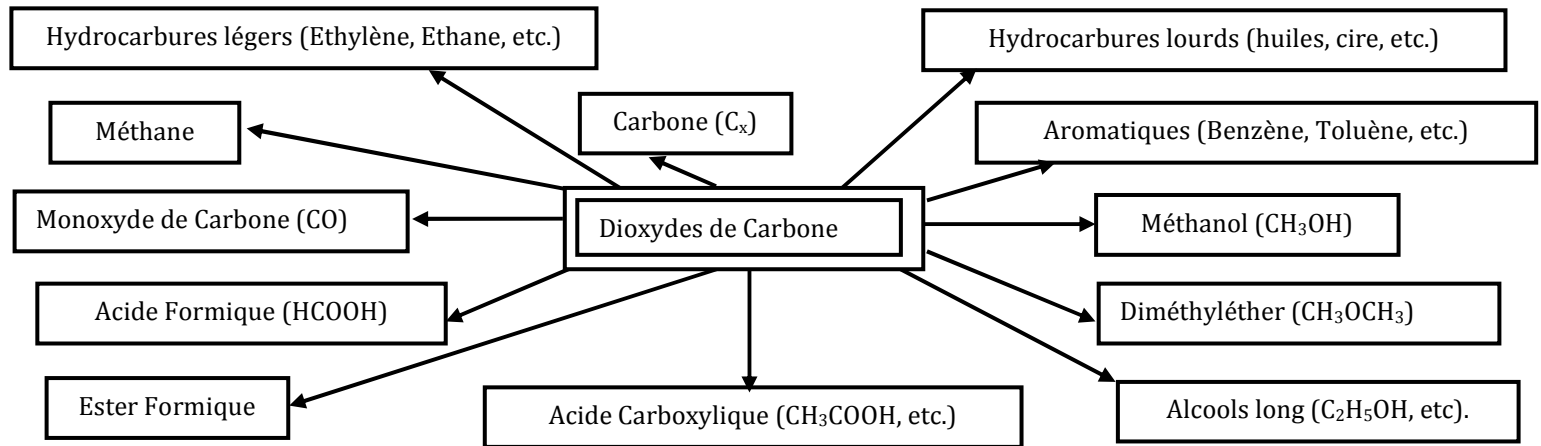


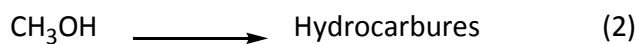
Figure.1: Produits issus de l'hydrogénation catalytique du CO₂ (H. AHOUARI, Thèse de Doctorat en Sciences, Université A-Mira, Béjaïa (2013))

La synthèse des hydrocarbures par hydrogénation catalytique du CO₂ peut se faire selon deux voies, une indirecte et l'autre directe.

- La voie indirecte est réalisée en deux étapes successives. La synthèse du méthanol dans un premier réacteur sur des catalyseurs oxydes et la transformation du méthanol en hydrocarbures dans un second réacteur sur des catalyseurs acides de type zéolithes.
- La voie directe consiste à transformer le CO₂ en hydrocarbures dans un seul réacteur. Cette voie de synthèse peut être réalisée en utilisant deux types de catalyseurs en fonction de la nature de l'intermédiaire réactionnel. En effet, soit par l'intermédiaire méthanol, sur des catalyseurs hybrides préparés par mélange mécanique d'un catalyseur oxyde de synthèse du méthanol et d'une zéolithe, soit par l'intermédiaire CO en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de fer.

8.3.1. Voie indirecte

La conversion du CO₂ en hydrocarbures peut être réalisée en deux étapes successives (deux réacteurs en série) [20, 24]: synthèse du méthanol par hydrogénation du CO₂ (réaction 1), suivie de la transformation du méthanol en hydrocarbures (réaction 2).



Ces deux procédés sont largement utilisés à l'échelle industrielle, pour la synthèse du méthanol [26-28] et des hydrocarbures selon le procédé méthanol to gazoline (MTG).

La synthèse du méthanol est réalisée dans un premier réacteur sur des catalyseurs à base de cuivre et de zinc, dans des conditions de température de 250-300°C et de pression de 50-80 bars. Le catalyseur CuO-ZnO-Al₂O₃ très actif en synthèse du méthanol à partir du mélange réactionnel CO/H₂ ou CO/CO₂/H₂.

La transformation du méthanol en hydrocarbures est réalisée dans un second réacteur sur un catalyseur acide de type zéolithe selon le procédé MTG (Methanol to Gasoline) pour la production d'essence à haut indice d'octane ou le procédé MTO (Methanol to Olefins) pour celle des oléfines légères en C₂-C₄. Ces deux procédés sont réalisés à T=350-400°C et P=1 bar.

Cependant, la production indirecte des hydrocarbures à partir du CO₂, via la synthèse du méthanol nécessite donc, la présence de deux réacteurs, deux catalyseurs (oxyde, zéolithe) et des conditions expérimentales différentes (température, pression...). Une alternative économiquement intéressante serait de réaliser la réaction d'hydrogénation du CO₂ en hydrocarbures dans un seul réacteur en utilisant un seul catalyseur et les mêmes conditions opératoires.

8.3.2. Voie directe

Depuis une quinzaine d'années, des recherches dans ce domaine ont montré que la transformation directe du CO₂ en hydrocarbures peut être effectuée en utilisant un

catalyseur hybride; préparé par mélange mécanique; constitué d'un catalyseur de synthèse du méthanol et d'une zéolite protonique ou la proximité entre les deux phases actives serait optimisée. Cette réaction implique des étapes successives se produisant sur deux sites différents: le site métallique de l'oxyde et le site acide de la zéolite.

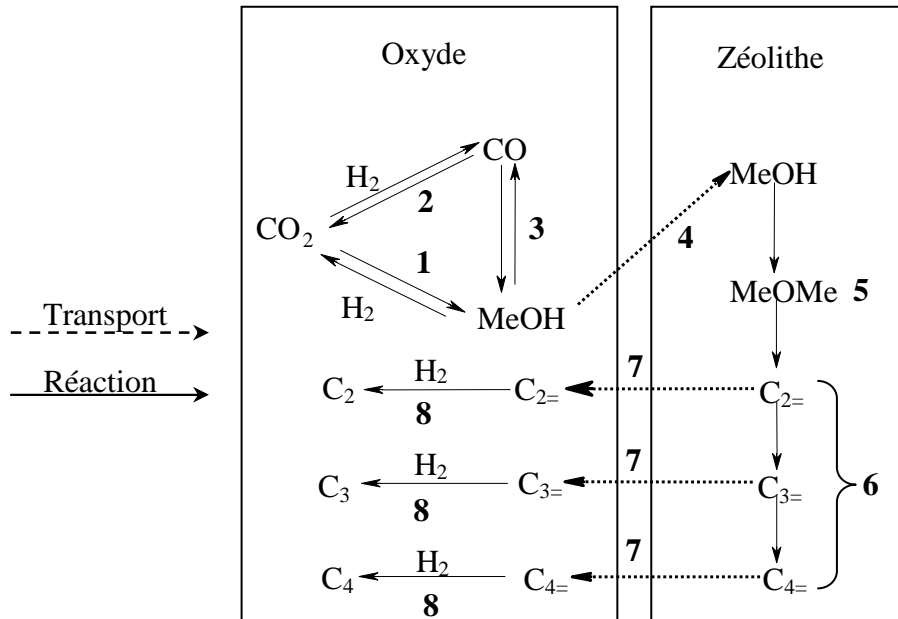


Figure.2: Mécanisme réactionnel d'hydrogénation du CO₂ sur des catalyseurs hybrides.

8.4. Electrolyse

La réduction électrochimique (électroréduction) du CO₂ consiste à faire réagir le CO₂ avec plusieurs électrons et protons pour produire des hydrocarbures de synthèse et des composés oxygénés.

L'électroréduction du CO₂ peut conduire à la formation de nombreux composés tels que l'acide formique, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane.

8.5. Photoélectrocatalyse

Le principe de la photoélectrocatalyse consiste à faire réagir le CO₂ avec des protons et des électrons qui sont produits par la photodissociation de l'eau. Cette photodissociation est réalisable grâce à l'intervention d'un photocatalyseur. Les réactions permettent la

synthèse d'hydrocarbures de synthèse ou de composés oxygénés tels que le méthanol, l'hydrogène, le méthane, le monoxyde de carbone, d'autres composés de type alcènes ou paraffines, ainsi que l'acide formique, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol et le méthane.

8.6. Thermochimie

La thermochimie utilise l'énergie sous forme de chaleur pour casser la molécule de CO₂ et la coupler à de l'eau ou du méthane afin de produire du gaz de synthèse. Cela permet ensuite d'aboutir à plusieurs composés oxygénés, qui peuvent être intégrés à des carburants classiques tels que le méthanol, l'éthanol, des oléfines (type éthylène, propylène, butène), et d'autres hydrocarbures.

9. ANNEXE : Fiche d'identité de quelques produits organiques

9.1. Acétone

L'acétone est en chimie le composé le plus simple de la famille des cétones. De formule chimique CH_3COCH_3 , c'est un isomère du propanal. Son nom officiel IUPAC est propanone mais elle est aussi connue sous les noms de diméthylcétone, 2-propanone, propan-2-one et béta-cétopropane.

9.1.1. Propriétés physico-chimiques

L'acétone est un liquide transparent, inflammable, d'odeur caractéristique (plutôt fruitée). Sa température de fusion est de $-95,4\text{ }^\circ\text{C}$ et celle d'ébullition de $56,53\text{ }^\circ\text{C}$. Elle a une densité relative de 0,819 (à $0\text{ }^\circ\text{C}$). C'est un composé très soluble dans l'eau (c'est une molécule polaire à chaîne carbonée courte), dans l'éthanol et dans l'éther. L'acétone est le dérivé le plus simple de la série des cétones aliphatiques et la présence de la double liaison carbone-oxygène lui confère l'essentiel de sa réactivité, c'est un solvant aprotique polaire.

L'acétone forme une hydrazone avec la phénylhydrazine et un oxime avec l'hydroxylamine. Une réduction par amalgame de sodium la convertit en alcool isopropylique ; une oxydation par l'acide chromique donne du monoxyde de carbone, et de l'acide acétique. Elle réagit avec l'ammoniaque pour former de la di- et tri-acétoeamine. Elle s'unit aussi directement avec le cyanure d'hydrogène pour former le nitrile d'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique. Cette cyanhydrine qui est le produit intermédiaire est convertie par l'acide sulfurique en ester sulfaté du méthacrylamide, dont l'hydrolyse donne du bisulfate d'ammonium et de l'acide méthacrylique.

Par l'action de divers réactifs, comme la chaux, la potasse caustique ou l'acide chlorhydrique, etc., l'acétone est convertie en produits de condensation, en oxyde de mésityle $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, en phorone $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, etc. Elle est convertie en mésitylène C_9H_{12} (triméthylbenzène symétrique) par distillation en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4). L'acétone a aussi été utilisée pour la production de teinture d'indigo artificiel. En présence de diiode, d'une base et d'eau elle donne l'iodoforme.

L'acétone est aussi utilisée comme liquide frigorigère, car le mélange avec la glace carbonique (CO₂ solide) permet de descendre à -78 °C.

9.1.2. Production et synthèse

L'acétone, extraite autrefois de l'acide pyroligneux résultant de la carbonisation du bois, a été ensuite un produit dérivé de l'acide acétique.

En 1915, Chaim Weizmann découvrit un moyen peu coûteux d'obtenir de l'acétone à partir de l'amidon, ce qui facilita la production de cordite, un explosif.

En 2008, la méthode la plus utilisée pour produire l'acétone est le procédé au cumène, qui permet de la fabriquer (ainsi que le phénol) à partir du benzène et du propylène. La production mondiale d'acétone est de l'ordre de 1,5 million de tonnes par an.

9.1.3. Utilisation

L'acétone est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire car elle a l'avantage de solubiliser de manière particulièrement rapide de nombreuses espèces organiques et parce qu'elle est miscible avec l'eau. C'est également un composé à la base de la fabrication de plastiques, de médicaments, et autres produits issus de l'industrie de synthèse. L'acétone est notamment utilisée dans l'industrie pour produire le bisphénol A par réaction avec le phénol. Le bisphénol A est un constituant important de nombreux polymères de type polycarbonates ou polyuréthanes ainsi que de résines époxy. L'acétone est également utilisée à grande échelle pour le transport et le stockage de l'acétylène : un récipient contenant un matériau poreux est rempli d'acétone, dans laquelle l'acétylène est ensuite dissous (un litre d'acétone permet de dissoudre environ 250 L d'acétylène).

L'acétone est également le principal constituant de certains dissolvants utilisés pour retirer le vernis à ongles. Elle est également utilisée comme dissolvant pour dissoudre la colle et les fibres cellulosiques. Il est recommandé de ne pas utiliser d'acétone sur les fibres artificielles (acétate, triacétate et acrylique). L'acétone est également utilisée pour le dégraissage industriel.

9.1.4. Aspect biologique et microbiologique

L'acétone est une cétone corporelle, présente normalement, en très petites quantités, dans l'urine et dans le sang. De plus grandes quantités peuvent être trouvées après un jeûne et chez les patients diabétiques avec une déficience en insuline sévère (ce sont des personnes non traitées ou incorrectement) ; une odeur fruitée de l'haleine causée par l'acétone est l'un des symptômes de la cétoacidose diabétique.

L'acétone existe naturellement dans les plantes, les arbres, gaz volcaniques, feux de forêts et comme un produit de la décomposition du gras animal. Elle est présente dans les gaz d'échappement, du tabac et des décharges. Les activités humaines en produisent plus que la nature.

On le trouve parmi les produits formés par la distillation destructive du bois, sucre, cellulose, etc. et pour cette raison il est toujours présent dans l'esprit de bois brut, dont une grande proportion peut être récupérée par distillation fractionnée.

9.1.5. Effets sur la santé et sécurité

Le contact avec l'acétone peut provoquer des irritations ou des dégâts sur la peau. Une exposition importante et prolongée peut entraîner une perte de conscience.

Des études sur animaux de laboratoire ont démontré des dommages aux reins, au foie et aux nerfs, ainsi qu'au fœtus en cas d'exposition prolongée à des doses importantes d'acétone. Les animaux mâles montraient également des troubles voire des incapacités de reproduction. On ne sait pas si ce genre d'effets peut être observé chez l'humain.

Des doses millimolaires non toxiques d'acétone montrent un effet anticonvulsant dans des modèles animaux d'épilepsie (Likhodii et al, 2003). La valeur limite d'exposition professionnelle est fixée à 500 ppm ($1\ 210\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) dans l'Union européenne.

L'inhalation d'acétone peut causer de l'irritation bronchique, des troubles respiratoires et l'ingestion d'acétone peut causer de l'ébriété et de l'obnubilation.

9.2. Éthanol

L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives. Couramment appelé « alcool », car retrouvé dans toutes les boissons alcoolisées et dans les boissons spiritueuses, il est aussi utilisé dans les thermomètres, comme solvant et comme carburant.

9.2.1. Formule

L'éthanol est un alcool primaire à deux carbones de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ et de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, indiquant que le carbone du groupe méthyle ($\text{CH}_3\text{-}$) est attaché au groupement méthylène ($\text{-CH}_2\text{-}$) lui même attaché au groupement hydroxyle (-OH). C'est un isomère de constitution de l'éther méthylique. L'éthanol est usuellement désigné par l'abréviation « EtOH », le groupement éthyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$) étant communément abrégé « Et » en chimie organique.

9.2.2. Nom

Éthanol est le nom systématique défini par la nomenclature des composés organiques pour une molécule avec deux atomes de carbone (préfixe *éth-*) ayant une liaison simple entre eux (suffixe *-ane*) et attaché à un groupe hydroxyle (suffixe *-ol*).

La fermentation des sucres en éthanol est l'une des plus anciennes biotechnologies employée par l'homme et a été utilisée depuis la Préhistoire pour obtenir des boissons alcoolisées.

L'éthanol a aussi été utilisé comme combustible dans les lampes, et comme carburant pour les automobiles jusque dans les années 1930.

9.2.3. Présence naturelle

L'éthanol est un sous-produit du métabolisme des levures, et est donc présent dans l'habitat de ces organismes. On peut aussi retrouver fréquemment de l'éthanol dans les fruits murs, et dans de nombreuses plantes du fait de l'anaérobiose naturelle durant la

germination. De l'éthanol a aussi été détecté dans l'Espace, recouvrant sous forme solide des grains de poussière dans les nuages interstellaires.

9.2.4. Propriétés physico-chimiques

L'éthanol est un liquide volatil, incolore et qui a une odeur. Sa combustion est sans fumée et donne une flamme bleutée. Les propriétés physico-chimiques de l'éthanol proviennent principalement de la présence du groupement hydroxyle et de la courte chaîne carbonée. Le groupement hydroxyle peut former des liaisons hydrogène, rendant l'éthanol plus visqueux et moins volatil que des solvants organiques de masses moléculaires équivalentes. L'indice de réfraction de l'éthanol est légèrement plus élevé que l'eau (1,3594 à 25,0 °C³). Le point triple de l'éthanol est observé à -123,15 °C pour une pression de $4,3 \times 10^{-4}$ Pa.

9.2.5. Propriétés comme solvant

L'éthanol est un solvant polaire protique. Il est miscible avec de nombreux solvants organiques, comme les solvants chlorés (tétrachlorure de carbone, chloroforme, trichloroéthane, tétrachloroéthylène), les hydrocarbures aliphatiques (pentane, hexane), les solvants aromatiques (benzène, toluène, pyridine), l'acide acétique, l'acétone, l'éther diéthylique, l'éthylène glycol ou encore le nitrométhane. Néanmoins la miscibilité de l'éthanol avec les hydrocarbures aliphatiques tend à diminuer avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcane et la diminution de la température.

Du fait de la nature polaire du groupement hydroxyle, l'éthanol peut aussi dissoudre des composés ioniques, comme les hydroxydes de sodium et de potassium, les chlorures de magnésium, de calcium et d'ammonium ou encore les bromures d'ammonium et de sodium. Les chlorures de sodium et de potassium ne sont eux que légèrement solubles dans l'éthanol. La partie apolaire de l'éthanol lui permet de dissoudre des substances hydrophobes, et notamment des huiles essentielles et de nombreux composés odorants, colorants et médicinaux.

L'éthanol peut être utilisé comme solvant dans de nombreuses réactions chimiques lors de synthèses, comme dans les substitutions nucléophiles S_N1, lors des hydrogénations

catalytiques, lors des réactions d'aldolisation, lors des réactions de Wittig, lors des réactions de Diels-Alder ou lors de réactions de diazotation.

L'éthanol est inerte vis-à-vis de la quasi-totalité des surfaces plastifiées de la vie courante, les vernis (hormis les vernis cellulose, et ceux à la gomme laque), les peintures acryliques et glycérophthaliques tout en étant un très bon solvant. Ceci en fait un solvant de nettoyage très utilisé seul ou en mélange avec d'autres composés.

9.2.6. Production

L'éthanol peut être produit industriellement à partir de la pétrochimie par hydratation de l'éthylène, et par fermentation alcoolique de levures ou de cellulose. Le procédé le plus économique dépend principalement du marché pétrolier.

9.2.7. Utilisation

Carburant

L'éthanol produit dans le monde est principalement utilisé comme carburant. La quantité d'éthanol peut varier de quelques pour cent dans l'essence en Europe de l'Ouest à 95 %vol dans l'essence au Brésil, où 90 % des nouveaux véhicules utilisent la technique *Flex fuel* et peuvent rouler avec ce mélange. Plus de 66 % de l'éthanol utilisé comme carburant provient de la fermentation alcoolique. Le carburant E85 distribué en France contient pour sa part 85 % d'éthanol et 15 % d'essence. Dans l'histoire, associé à l'eau, il était le carburant de bon nombre d'avions (moteurs à combustion interne et fusée) pendant la deuxième guerre mondiale, pour les pays disposant de peu de ressources pétrolifères.

Matière première

L'éthanol est un intermédiaire de synthèse important dans l'industrie chimique. Il est notamment utilisé lors de la préparation des halogénures d'éthyle, des esters éthyliques, des amines éthyliques, du diéthyléther, de l'acide acétique, et dans une moindre mesure du butadiène.

Antiseptique

L'éthanol est utilisé dans le domaine médical dans les compresses comme antiseptique. Il est aussi employé dans les solutions hydro-alcooliques à une concentration d'environ 60 %vol. L'éthanol tue les organismes en dénaturant leurs protéines et en dissolvant leurs lipides. Il est efficace contre la plupart des bactéries et champignons, de nombreux virus, mais est inefficace contre les spores.

Solvant

L'éthanol est miscible avec l'eau, et est un bon solvant. On peut le trouver dans les peintures, les teintures industrielles, les vernis traditionnels, les alcoolatures, les marqueurs, et dans les produits cosmétiques comme les parfums et les déodorants.

Utilisation médicale

L'éthanol absolu est parfois injecté dans des tumeurs afin de provoquer leur nécrose. Il n'a toutefois pas une activité ciblée puisqu'il provoque indifféremment la nécrose des tissus sains et cancéreux.

L'éthanol est parfois utilisé pour traiter les intoxications au méthanol ou à l'éthylène glycol. Dans ces cas, l'éthanol entre en compétition avec les autres alcools pour être métabolisé par l'enzyme alcool déshydrogénase, diminue ainsi les dérivés toxiques résultant de leur métabolisation en aldéhydes et acides carboxyliques, et réduit les effets toxiques dus à la cristallisation de l'éthylène glycol dans les reins.

Utilisations historiques

Avant le développement des médecines modernes, l'éthanol était utilisé pour différents usages médicaux, et il était notamment employé pour le traitement de la dépression et comme anesthésique. Il est aussi connu comme pouvant servir de sérum de vérité.

Comme carburant, il a été utilisé dans les moteurs de fusée combiné à de l'oxygène liquide. Durant la Seconde Guerre mondiale, la roquette « V2 » allemande utilisait de l'éthanol mélangé à 25 %vol d'eau pour diminuer la température de la chambre de combustion. Le

missile balistique « PGM-11 Redstone » américain, inspiré par la conception du V2 allemand, utilisait lui aussi de l'éthanol mélangé à de l'oxygène liquide. Les carburants à base d'alcool pour les fusées et les missiles sont par la suite tombés en désuétude alors que de nouveaux carburants étaient développés.

Pharmacologie

Les deux voies principales du métabolisme de l'éthanol dans le foie sont l'alcool déshydrogénase et le système d'oxydation de l'éthanol microsomal(en). À de faibles concentrations d'éthanol, l'alcool déshydrogénase oxyde l'éthanol en acétaldéhyde, mais à de plus fortes concentrations, ou lors de prises répétées d'éthanol, c'est le système d'oxydation de l'éthanol microsomal qui prédomine.

9.3. Éthylène

L'éthylène, ou, selon la nomenclature de l'IUPAC, éthène, est un hydrocarbure insaturé. De formule semi-développée $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. On peut aussi le trouver sous l'appellation R1150.

9.3.1. Propriétés physiques

L'éthylène est le plus simple des alcènes.

C'est un gaz incolore, volatil, de densité proche de l'air avec lequel il forme des mélanges explosifs. À partir de 425 °C, il s'enflamme et brûle avec une flamme claire; chaleur de combustion 47 200 kJ/kg. C'est un gaz très réactif.

9.3.2. Production et synthèse

La production globale d'éthylène a été de 138 millions de tonnes en 2010 et 141 millions de tonnes en 2011. L'Europe de l'ouest en a produit 25 millions de tonnes en 2011, dont 2.46 millions de tonnes en Belgique, 3.37 millions de tonnes en France, 5.74 millions de tonnes en Allemagne, 2.17 millions de tonnes en Italie, 3.96 millions de tonnes aux Pays-Bas, 1.43 millions de tonnes en Espagne et 2.85 millions de tonnes au Royaume Unis (Warren R. True, Oil & Gas Journal, 110 (2012) issue 7).

Dans l'industrie pétrochimique, l'éthylène est obtenu :

- à partir de gaz naturel riche en éthane (USA) par pyrolyse ou craquage à température élevée. Dans ce procédé, la proportion d'éthylène dans le mélange gazeux résultant est environ 45 %.
- à partir du naphta provenant de la distillation fractionnée du pétrole (Europe) par vapocraquage. La proportion d'éthylène dans le mélange obtenu est d'environ 25 %.

Les sous-produits gazeux obtenus sont : le dihydrogène, le méthane, l'acétylène, l'éthane, le propadiène, le propène. Ces gaz sont ensuite séparés.

9.3.3. Utilisation

L'éthylène est à la base d'un grand nombre de molécules dans l'industrie chimique. Avec ses dérivés immédiats, il est à la source d'un grand nombre de polymères et de matières plastiques.

Les produits issus de l'éthylène sont entre autres : le chlorure de vinyle, l'éthylbenzène, l'oxyde d'éthylène, l'éthanol (ou alcool éthylique),

Le monomère peut être utilisé directement pour produire du polyéthylène.

Le chlorure de vinyle est polymérisé en polychlorure de vinyle (PVC), matière plastique bien connue, et l'une des plus anciennes.

L'éthylbenzène donne deux produits : du styrène et du caoutchouc SBR (Styrene-Butadiene-Rubber).

Le styrène est polymérisé en polystyrène, avec lequel on produit du polystyrène expansé ou des matières plastiques.

À partir du caoutchouc SBR, on obtient d'autres copolymères, comme le SBS (Styrene-Butadiene-Styrene).

L'oxyde d'éthylène ((CH₂)₂O) donne de l'éthylène-glycol, qui lui-même, combiné à l'acide téréphtalique, fournira des fibres polyesters.

L'éthanol peut être utilisé comme simple solvant.

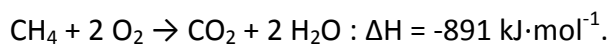
L'oxyde d'éthylène ((CH₂)₂O) est un produit très instable à cause de «l'insaturation» de sa structure chimique. Il explose immédiatement en présence d'oxygène, c'est-à-dire qu'il cherche à combler le vide atomique de sa structure en captant les atomes d'oxygène de l'air.

En 1957, un réacteur pilote d'oxyde d'éthylène a explosé à Anvers (Belgique), faisant plusieurs morts. Le souffle de l'explosion a déplacé un spectromètre de masse (de plus de cent tonnes) de plusieurs dizaines de mètres. L'éthylène-glycol sert également dans la fabrication des antigels.

Le PTFE (Poly-Tétra-Fluor-Éthylène), plus connu sous son nom commercial, le Téflon, est un polymère technique utilisé industriellement dans une grande variété d'applications - il est notamment l'un des meilleurs isolants électriques connus à ce jour, est chimiquement inerte, et a des propriétés tribologiques hors du commun. Il est également connu du grand public comme joint de plomberie ou comme revêtement anti-adhérent pour les poêles de cuisson.

9.4. Méthane

Le méthane est un composé chimique de formule chimique CH₄. Il a été découvert et isolé par Alessandro Volta entre 1776 et 1778. Il s'agit du plus simple des hydrocarbures, et plus précisément du premier terme de la famille des alcanes. Il est assez abondant dans le milieu naturel, ce qui en fait un combustible à fort potentiel. La combustion du méthane dans le dioxygène pur produit du dioxyde de carbone CO₂ et de l'eau H₂O avec une importante libération d'énergie :



Il se présente à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Il peut être transporté sous forme gazeuse, généralement par gazoduc, ou à l'état liquéfié par méthaniers, plus rarement par camions.

Les archées dites *méthanogènes* produisent de façon anaérobie pratiquement tout le méthane gardé dans les terrains sédimentaires. Le méthane produit par la réaction de serpentinisation entre les péridotites et l'eau de mer dans les dorsales océaniques s'échappe normalement et est oxydé dans l'atmosphère.

D'énormes quantités de méthane sont enfouies dans le sous-sol sous forme de gaz naturel. De grandes quantités, difficiles à évaluer, sont également présentes sur le plancher océanique sous forme d'hydrates de méthane, stables à basse température et haute pression. Les volcans de boue, les décharges publiques et la digestion du bétail, notamment des ruminants dégagent du méthane.

9.4.1. Formation, stockages naturels

C'est le principal constituant du biogaz issu de la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène. Il est fabriqué par des archées méthanogènes qui vivent dans des milieux anaérobies c'est-à-dire sans oxygène.

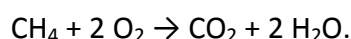
Le méthane est ainsi le seul hydrocarbure classique qui peut être obtenu rapidement et facilement grâce à un processus biologique naturel. Nous utilisons principalement du gaz naturel et donc du méthane fossile, mais l'utilisation du méthane renouvelable, aussi appelé biogaz, est en développement : Suède, Allemagne, Danemark, Viêt Nam, Cambodge, Chine, Inde...

Le méthane se dégage naturellement des zones humides peu oxygénées comme les marais et certains sols longuement inondés. Il se forme aussi dans l'estomac et le tube digestif de nombreux animaux (de certains invertébrés aux mammifères). Ce gaz est présent en faible quantité dans les gaz intestinaux humains.

Des quantités importantes de méthane sont piégées sous forme d'hydrates de méthane (clathrates) au fond des océans (où leur exploitation est envisagée) et dans les pergélisols. Ces deux réservoirs pourraient jouer un rôle important dans les cycles climatiques, et ils semblent commencer à perdre une quantité croissante de méthane dans l'atmosphère.

9.4.2. Propriétés physico-chimiques

Aux conditions normales de température et de pression, c'est un gaz incolore et inodore. Plus léger que l'air, le méthane en milieu non confiné s'échappe vers la haute atmosphère et n'a pas la tendance des gaz plus lourds que l'air (propane, butane) à former des nuages explosifs. Le méthane est un combustible qui compose jusqu'à 90 % le gaz naturel. Sa température d'auto-inflammation dans l'air est de 540 °C. La réaction de combustion du méthane s'écrit :



La combustion d'1 m³ de méthane à 15 °C (gaz naturel) libère une énergie de 9,89 kWh (35,6 MJ).

9.4.3. Utilisation

Les gisements fossiles de gaz naturel comportent entre 50 et 60 % de méthane, le gaz naturel brut est épuré avant d'être injecté sur le réseau de distribution. La proportion de méthane présent dans le gaz naturel que nous utilisons est supérieure à 90 % dans la plupart des gaz.

Le méthane « *biologique* » ou biogénique, ou biogaz, qui est produit par la fermentation anaérobie de matière organique comporte 50 à 80 % de méthane, (60-65 % généralement)

Le biogaz produit dans les décharges pourrait être (bien davantage) récupéré et valorisé sous forme d'électricité, de chaleur ou comme carburant automobile.

9.4.4. Biocarburant de troisième génération

Pour produire un méthane de décharge assez pur et pour faire un bon biocarburant de troisième génération, un « *digesteur anaérobie* » inspiré de la digestion anaérobie à l'œuvre dans la panse des bovins est expérimenté au Canada. Des microorganismes méthanogènes vivant en symbiose avec les vaches savent produire plus de méthane que de CO₂, mais ils ont des exigences précises, en température et humidité notamment. La difficulté est de conserver les conditions de vies optimales de ces organismes dans un milieu constitué de déchets, ce qu'on tente ici de faire au moyen d'électrodes spéciales régulant la température du milieu. Ce sont ensuite des fibres creuses constituées d'une membrane perméable qui devraient séparer le CO₂ du méthane qui pourra ensuite être brûlé comme source d'énergie, utilisé par la carbochimie ou compressé et stocké.

9.4.5. Origine des émissions du méthane

Globalement, les émissions de méthane vers l'atmosphère sont estimées à 500 Mt/an, dont les trois quarts d'origine anthropique.

Les principales sources (par ordre d'importance quantitative estimée) sont :

- La fermentation anaérobie sous l'eau : 32 % des émissions. Elles ont surtout lieu dans les zones humides.

- Les énergies fossiles : 21 % des émissions. Le gaz naturel est composé à 90 % de méthane.
- Les ruminants : Dans les années 1990 on se rend compte que les élevages bovins contribuent significativement aux émissions mondiales de méthane (environ 16% vers 2010) (D. Sauvant. La production de méthane dans la biosphère : le rôle des animaux d'élevage. Le Courrier de l'Environnement, 18 (1992) 65-70).
- Les déchets humains : 12 % des émissions.
Les décharges fermentent et émettent de grandes quantités de méthane ; ce gaz pourrait être réutilisé comme source d'énergie.
- La biomasse : 10 % des émissions.
Le méthane émis provient surtout de l'oxydation incomplète des végétaux, lors de certains processus de décomposition organique naturelle.
- Les sédiments et océans : 4 % des émissions.

9.5. Hydrogène

L'hydrogène est un élément chimique de symbole H et de numéro atomique 1.

L'hydrogène est le principal constituant du Soleil et de la plupart des étoiles, dont l'énergie provient de réactions de fusion thermonucléaire de l'hydrogène.

Le nom hydrogène est composé du préfixe « hydro » signifiant « eau », et du suffixe « gène », signifiant « engendrer ». Ce nom a été inventé par Lavoisier pour désigner le gaz appelé à l'époque « air inflammable » et qui avait été mis en évidence par Cavendish en 1766. Il s'agit du gaz de formule chimique H₂ dont le nom scientifique est désormais dihydrogène.

Dans le langage courant, le dihydrogène est appelé encore très fréquemment « hydrogène ».

9.5.1. L'atome d'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est ainsi le plus léger atome

existant. Comme il ne possède qu'un électron, il ne peut former qu'une liaison covalente : c'est un atome univalent.

Cependant, l'hydrogène solide peut être métallique lorsqu'il se trouve sous très haute pression. Il cristallise alors avec une liaison métallique. Dans le tableau périodique des éléments, il se trouve dans la colonne des métaux alcalins. N'étant pas présent dans cet état sur Terre, il n'est toutefois pas considéré comme un métal en chimie.

9.5.2. Abondance

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes. Il est présent en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses ; il est également le composant principal des nébuleuses et du gaz interstellaire.

Dans la croûte terrestre, l'hydrogène ne représente que 0,22 % des atomes, loin derrière l'oxygène (47 %) et le silicium (27 %) (R. H. Garrett, C. M. Grisham, B. Lubochinsky, Biochimie, De Boeck Université (2000) 1292). Il est rare également dans l'atmosphère terrestre, puisque le dihydrogène ne représente en volume que 0,55 ppm des gaz atmosphériques. Sur Terre, la source la plus commune d'hydrogène est l'eau, dont la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène ; l'hydrogène est surtout le principal constituant (en nombre d'atomes) de toute matière vivante, associé au carbone dans tous les composés organiques. Par exemple, l'hydrogène représente 63 % des atomes du corps humain.

Sous de très faibles pressions, comme celles qui existent dans l'espace, l'hydrogène a tendance à exister sous forme d'atomes individuels, simplement parce qu'il est alors improbable qu'ils entrent en collision pour se combiner. Les nuages de dihydrogène sont à la base du processus de la formation des étoiles.

9.5.3. Composés chimiques de l'hydrogène

Les composés covalents

L'atome d'hydrogène peut engager son unique électron pour former une liaison covalente avec de nombreux atomes non-métalliques.

Les composés les plus connus sont :

- la molécule de dihydrogène H_2 ;
- la molécule d'eau H_2O ;
- les molécules d'hydrocarbures C_xH_y .

L'hydrogène est également présent dans toutes les molécules organiques, où il est lié principalement à des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote.

L'ion hydrogène H^+ ou proton

L'atome d'hydrogène peut perdre son unique électron pour donner l'ion hydronium H^+ . On le désigne alors couramment par le nom de proton, étant donné qu'en perdant son électron, l'atome est réduit à son noyau, et que dans le cas de l'isotope le plus abondant 1H , ce noyau n'est constitué que d'un proton. Cette appellation n'est pas rigoureusement correcte si l'on tient compte de la présence, certes discrète (inférieure à 0,02 %), des autres isotopes.

Son rayon est très petit : environ $1,5 \times 10^{-15}$ m contre 5×10^{-11} m pour l'atome.

Il n'existe pas à l'état libre mais est toujours lié au nuage électronique d'une molécule. En solution aqueuse (telle H_2O) il est solvaté par des molécules d'eau ; on peut en simplifiant considérer qu'il est capté par une molécule d'eau, formant un ion oxonium H_3O^+ , aussi appelé hydroxonium.

Références Bibliographiques

- 1- H. Ahouari, Thèse de Doctorat en Sciences, Université A-Mira, Béjaia (2013).
- 2- Warren R. True, Oil & Gas Journal, 110 (2012) issue 7.
- 3- D. Sauvant. La production de méthane dans la biosphère : le rôle des animaux d'élevage. Le Courrier de l'Environnement, 18 (1992) 65-70.
- 4- R. H. Garrett, C. M. Grisham, B. Lubochinsky, Biochimie, De Boeck Université (2000) 1292.
- 5- F. P. Miller, A. F. Vandome, J. McBrewster, Pétrochimie: Composé chimique, Pétrole, Réaction chimique Raffinage du pétrole, Naphta, Vapocraquage, Gaz naturel [Broché], (2010) alphascript publishing.
- 6- Y. Marcus, The Properties of Solvents, Chichester, England, John Wiley & Sons, coll. « Solution Chemistry » (n° 4) (1998) 95.
- 7- D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, CRC Press/Taylor and Francis, (2008) 89^e éd., 2736 .
- 8- J. E. Mark, Physical Properties of Polymer Handbook, Springer (2007) 2^e éd., 1076.
- 9- R. H. Perry et D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, USA, McGraw-Hill, (1997) 7^e éd. 2-50.
- 10- J. T. Kiehl et K. E. Trenberth, « Earth's Annual Global Mean Energy Budget », Bull. Am. Meteorol. Soc., vol. 78 (1997) 197-208.