

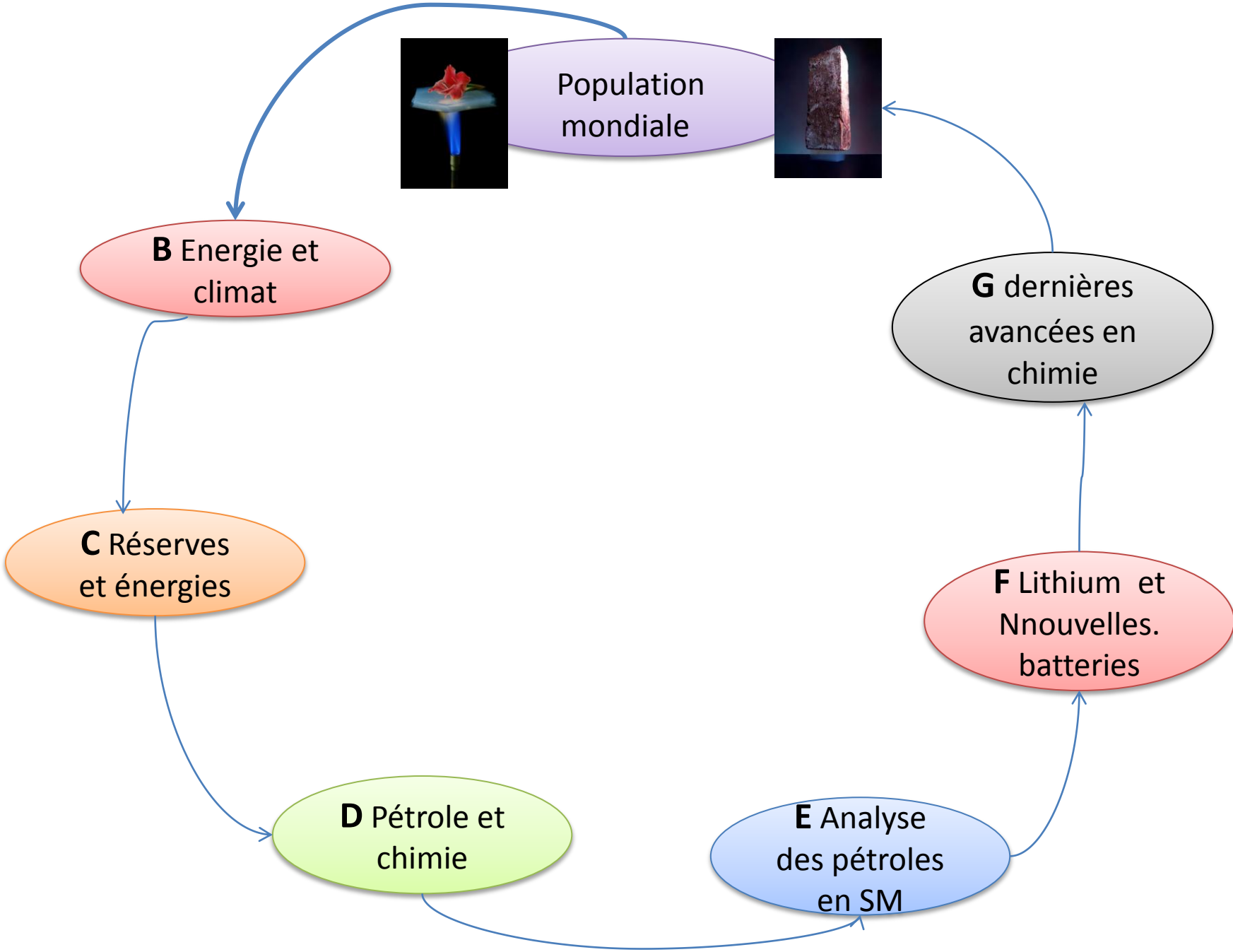
« La chimie et la nécessaire préservation des ressources de la Terre ».

par Jean-François Muller

Professeur Emérite à L'Université Paul Verlaine - Metz



Conférence à l'Académie Lorraine des Sciences



1A - Écart de population entre fin février 2010 et le 1er janvier 2011 (évaluation)

- 6.890.822.554 le 1^{er} janvier 2011
 - -6.846.250.000 le 28 février 2010
- Soit **45 millions d'habitants en plus** sur 306 jours!
(c'est-à-dire la France en 1960)
- Soit **147.060 habitants** supplémentaires par jour!!

2A - Evolution de la population et ses effets

En 2010: 263 hab. pour 1 km² terres agricoles

(26 millions de km² cultivables^(*) pour 6,890 Milliards hab.)
(ou encore 0,38 hectare par individu).

En 2050 : 345 hab. pour 1 km² (environ 9 milliards hab.)

En 2410: 1150 hab. pour 1 km² (30 milliards hab.!)^(**)

^(*) avec 14 millions de terres cultivées soit 0,2 hectares par individu. (en Egypte le ratio est de 0,07 hect./hab.)

^(**) hypothèse de croissance sur la base de 150 000 hab./jour!

*La première chose à préserver c'est
la qualité biologique
de nos terres agricoles
....et la forêt y contribue.*

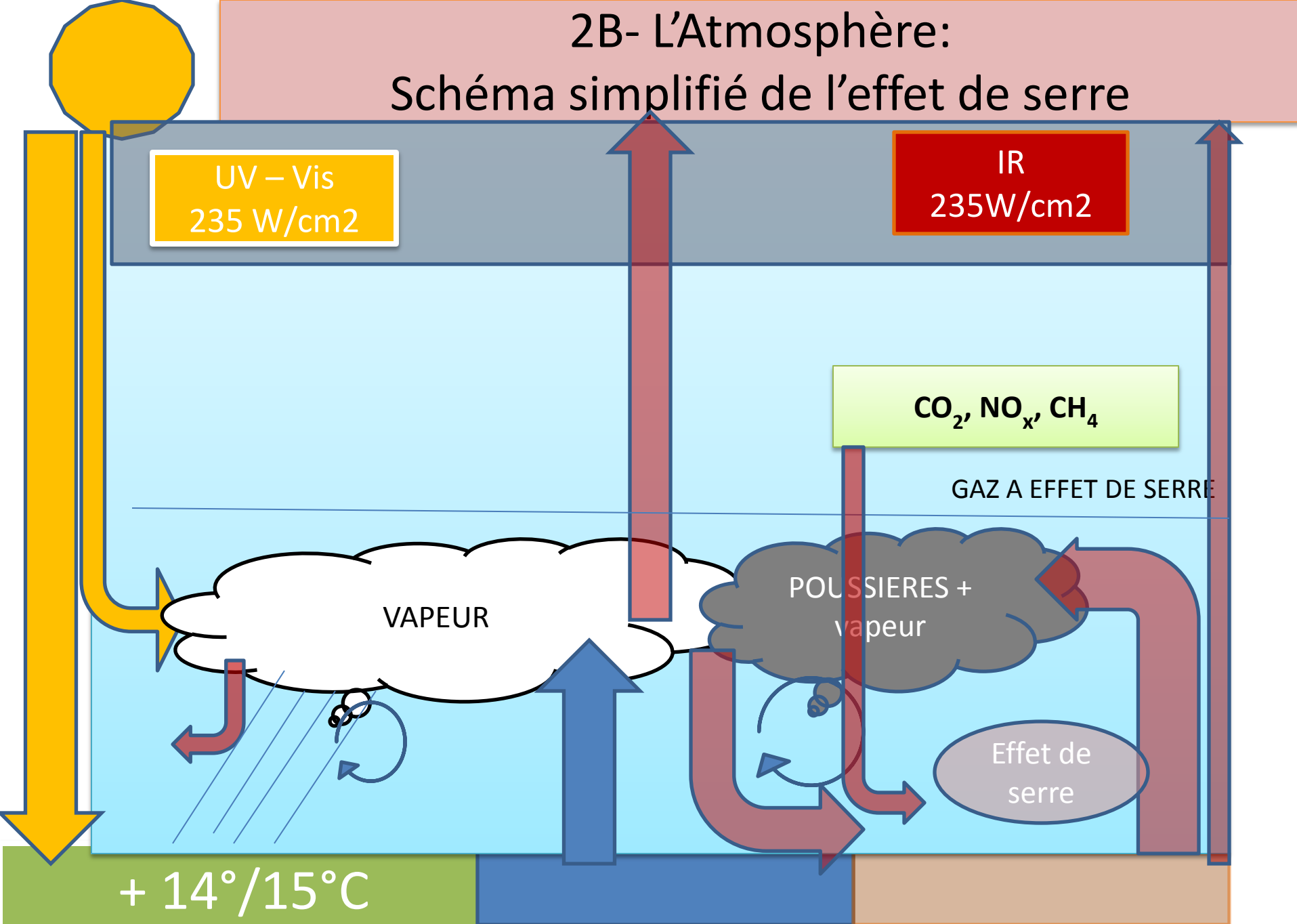
1B- l'atmosphère: Rapport entre l'énergie solaire reçue et l'énergie anthropique

- Puissance rayonnement solaire reçu : **235 W/m²**
- Au 45^{ème} parallèle avec 12 heures d'éclairement par jour, l'énergie reçue par **m²** est d'environ **1030 KWh/an/m²**.
- La surface totale de la Terre étant de 510 millions de **m²**, l'énergie totale par an: **525 millions TWh/an**
- L'énergie anthropique totale est évaluée à : **120 000TWh/an**.

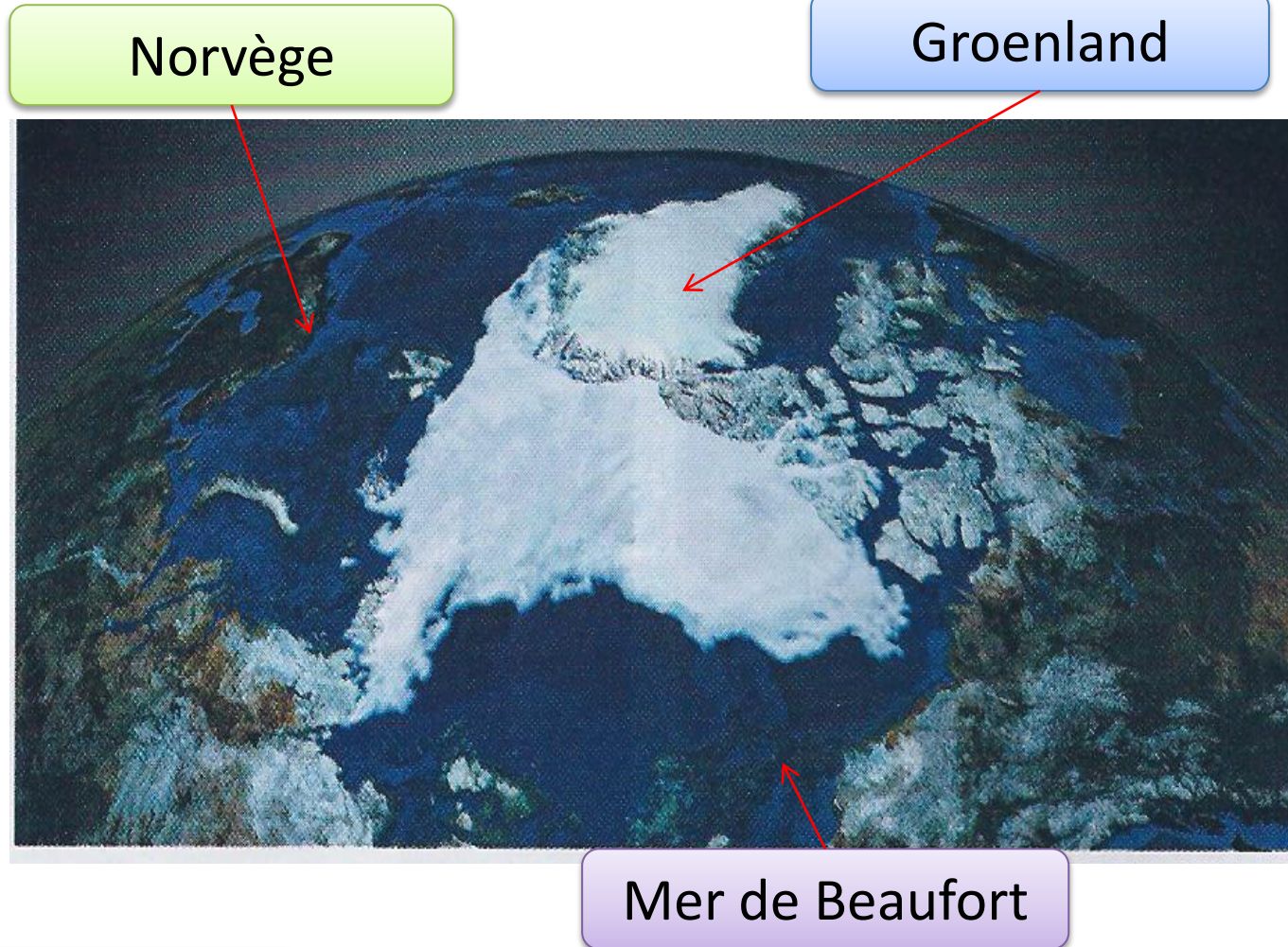
(soit 100 000 TWh + 20 000 TWh environ correspondant à l'énergie humaine et animale)

Rapport: 2,3/10 000 ème!!

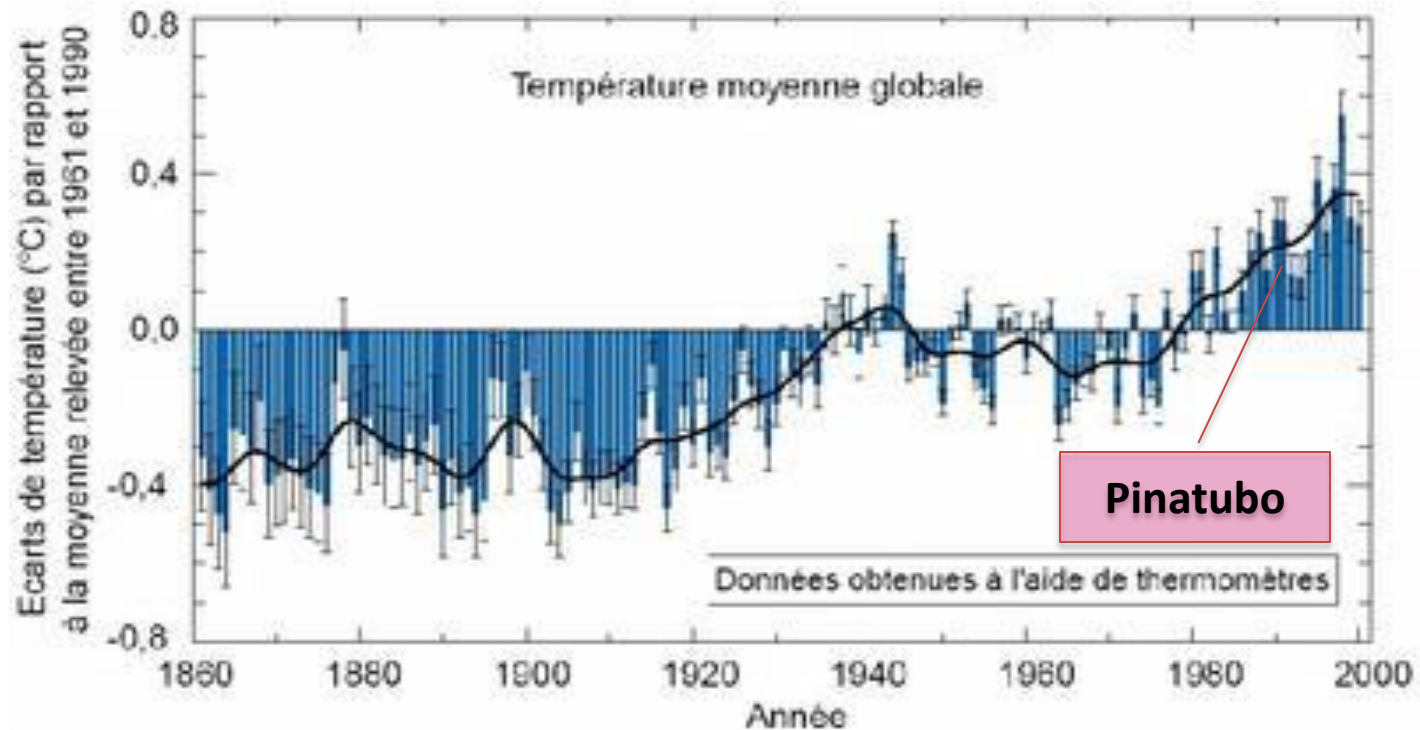
2B- L'Atmosphère: Schéma simplifié de l'effet de serre



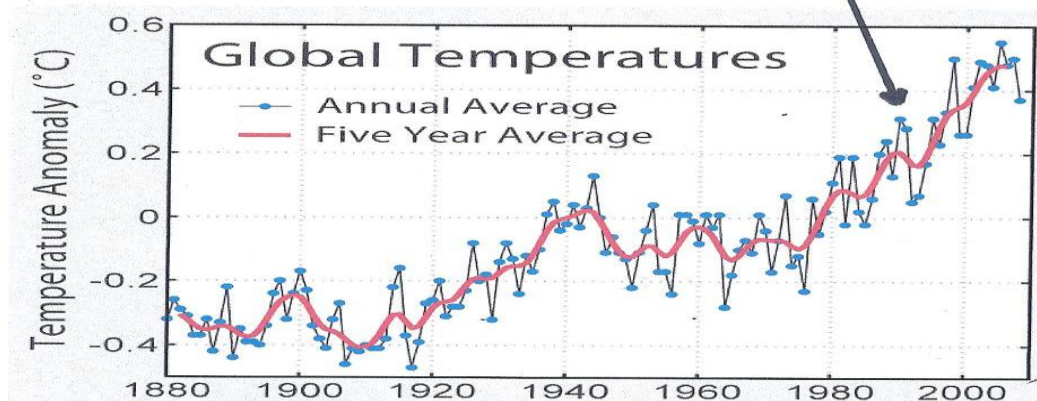
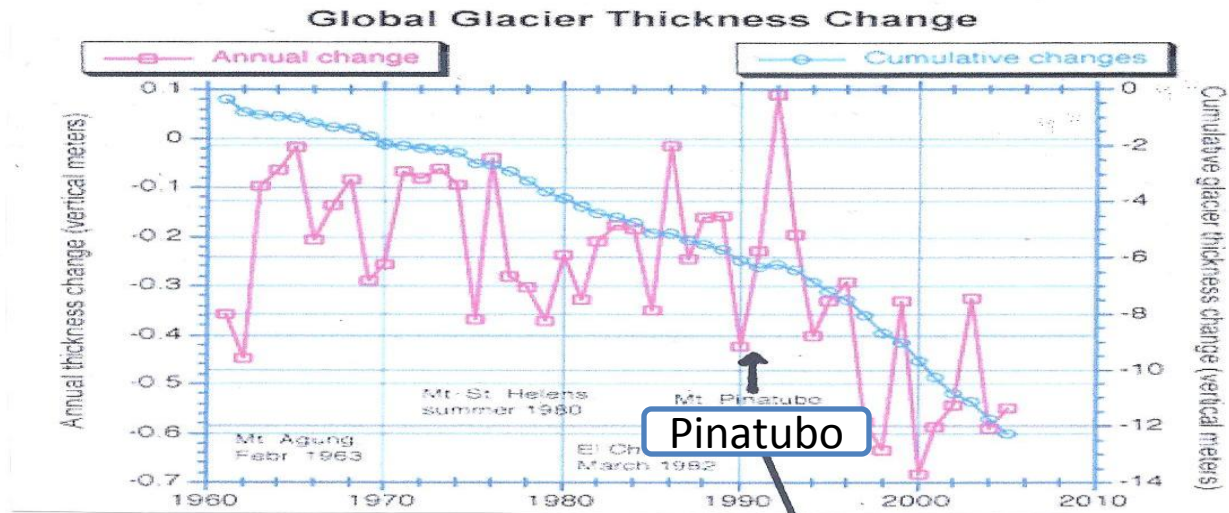
3B - L'Océan arctique en 2010



4B- Evolution des températures de 1880 à 2000



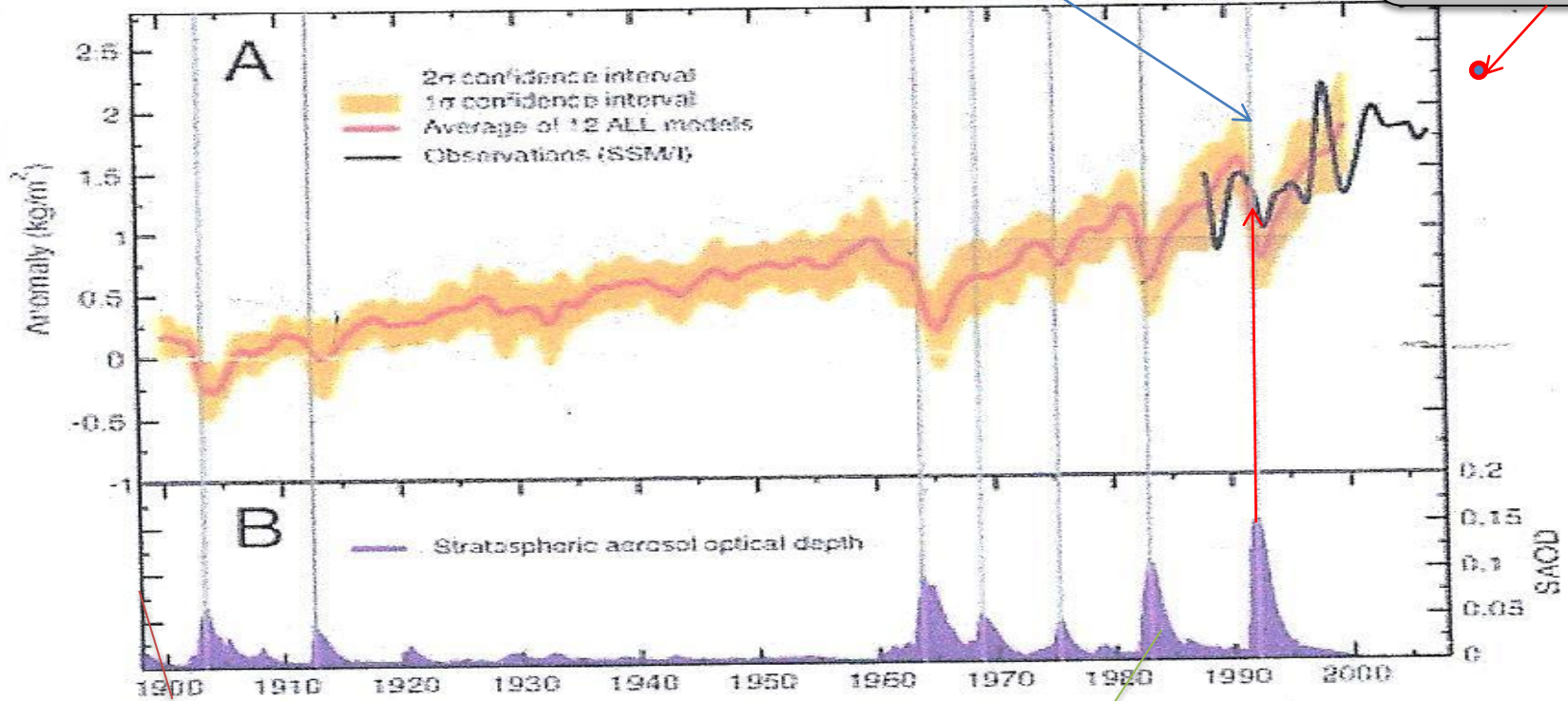
5B- Réchauffement climatique?: Mesures des températures moyenne et des épaisseurs de glaces des glaciers



Moyenne des températures globales annuelles depuis 1880

6B - Réchauffement climatique?:

Teneur en vapeur d'eau stratosphérique: en brun modèle mathématiques, en noir mesure satellitaires.



Santa Maria (Guatémala)
+ Montagne pelée (Antilles)

Mt Saint Helene +
El Chichon

7B – conclusion: Les modèles actuels sont insuffisants

Élévation des températures moyennes indéniables surtout au niveau des pôles,

- Rôle des nanoparticules carbonées non prises en compte,
- Pertes d'eau dans la haute stratosphère,
- Les projections volcaniques (particules sulfatées et réfléchissantes) dans la très haute atmosphère abaissent la température globale pendant les 2 années suivantes.



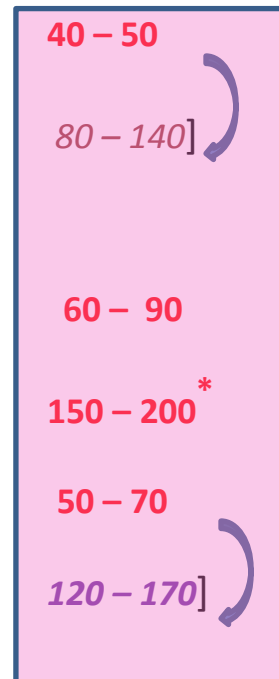
Energie dissipée de + en + élevée

1C - comparaison avec d'autres combustibles

- 1 tonne de bois = 0,3 Tep = 3 480 kWh
- 1 tonne de charbon = 0,6 Tep = 6 960 kWh
- 1 000 m³ de gaz naturel = 0,88 Tep = 10 280 kWh
- 1 tonne de fioul/gasoil = 1 Tep = 11 630 kWh
- 1 tonne de kérosène = 1,03 Tep = 11 987 kWh
- 1 tonne d'essence = 1,05 Tep = 12 180 kWh

2C - Réserves en combustibles (énergies renouvelables non incluses)

Combustibles	Réserves Mondiales en GTep et TWh	Production en Gtep/ an	Nombre d'années de production
Pétrole (état actuel)	172 (18%) [2.10 ⁶ TWh]	3,5 – 4 (43 000 TWh/an)	40 – 50
[Pétrole (réserves ultimes : schistes Bitumineux compris.)	410 (33%) [4,7 .10 ⁶ TWh]	/	80 – 140]
Gaz naturel	162 GTep (19%) [1,9.10 ⁶ TWh]	2,8 – 3 (30 000 TWh/an)	60 – 90
Charbon	578 GTep (65 %) [4.10 ⁶ TWh]	3,2 (22 000 TWh/an)	150 – 200*
Uranium	30 GTep (3%) [2,7.10 ⁶ TWh]	0,63 (7 000 TWh/an)	50 – 70
[autres Combustibles fissibles (U, Pu et Th)	65 GTep (5%)	/	120 – 170]
TOTAL: 100 000 TWh/an			



D'autres sources font état de réserves de charbons plus importantes entre 300 et 700 ans voire 1000 ans, compte tenu des incertitudes relatives à la Sibérie orientale et la Chine.

Uranium pronostiqué, Plutonium (surgénérateur), Thorium dont les réserves sont proches de celle de l'uranium

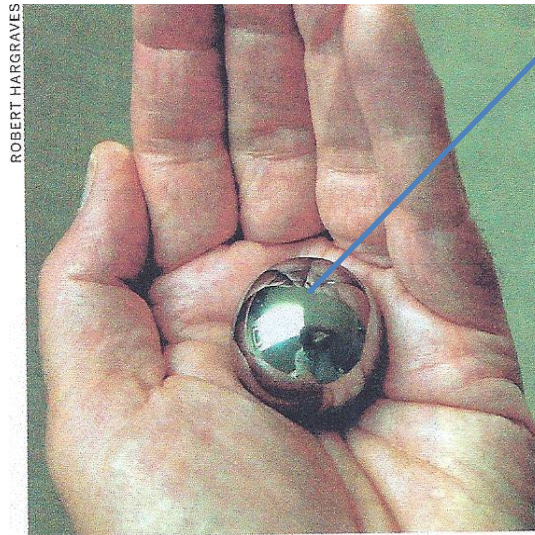
3C- Etat de l'art de la fusion nucléaire

Record mondial du Tokamak français en 2003: « Tore supra »: temps de fusion nucléaire = **6 minutes 30 secondes.**

Objectif du projet ITER en construction à Cadarache :
Temps de fusion : **16 minutes 40 secondes!**

(la puissance atteinte serait de 250 MW pour 50 MW fournis)
(facteur x 5)

4C- Fission nucléaire: Nouvelles perspectives de l'énergie nucléaire

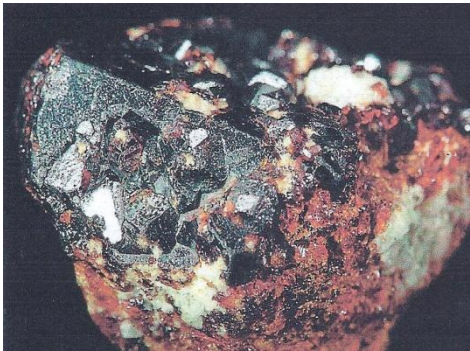
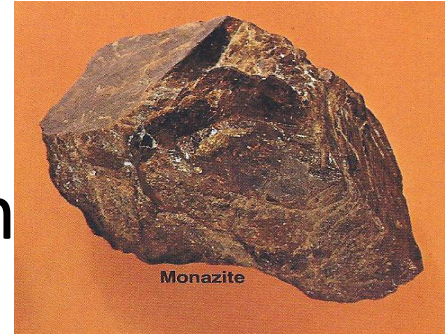


Boule de Thorium
 ^{232}Th

Cette boule de thorium contient l'énergie suffisante pour toute la vie d'une personne

5C - Minerai de thorium: monazite et thorite

- Monazite : (Ce, La, Nd, Th) PO₄
- Peut contenir jusqu'à 12% de thorium



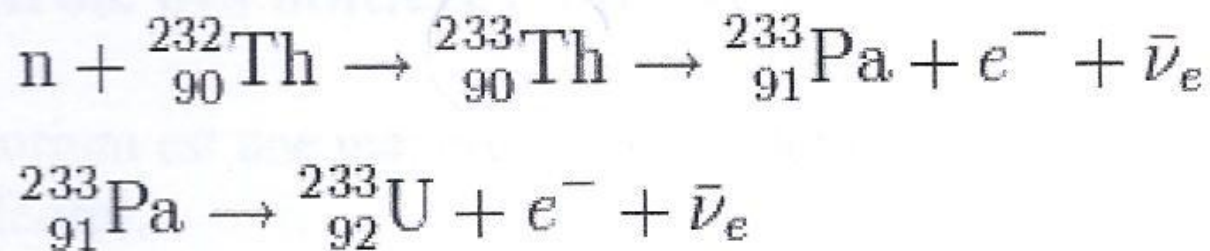
- Thorite : ThSiO₄ (USA)

L'Australie (19-20%), les USA (15%), la Turquie (13%), l'Inde, le Venezuela et l'Inde (12% chacun) ont les plus grandes réserves de minerai de thorium.

PS: La chine avec 95% des terres rares devrait aussi avoir de la Monazite

6C - Le thorium 232

Le **thorium-232** est faiblement radioactif, sa demi vie est trois fois l'âge de la terre: $14,05 \cdot 10^9$ ans!

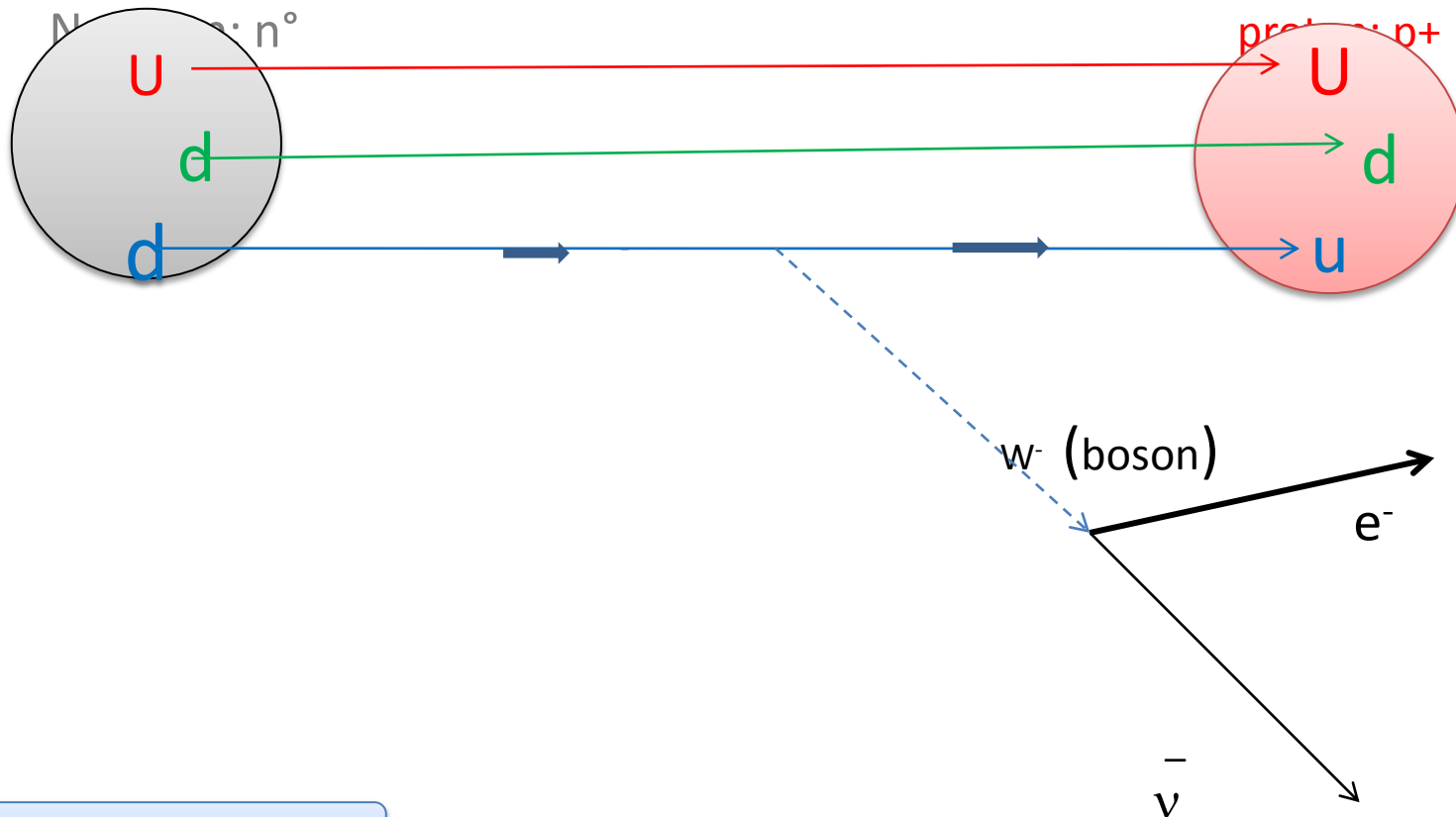


Le thorium-233 par radioactivité β^{-} se transforme en protactinium-233 [${}_{91}^{233}\text{Pa}$] lequel se transforme en uranium-233 par une nouvelle radioactivité β^{-}

(*) L'Uranium 233 [${}_{92}^{233}\text{U}$] a une demi vie de $1,62 \cdot 10^5$ ans

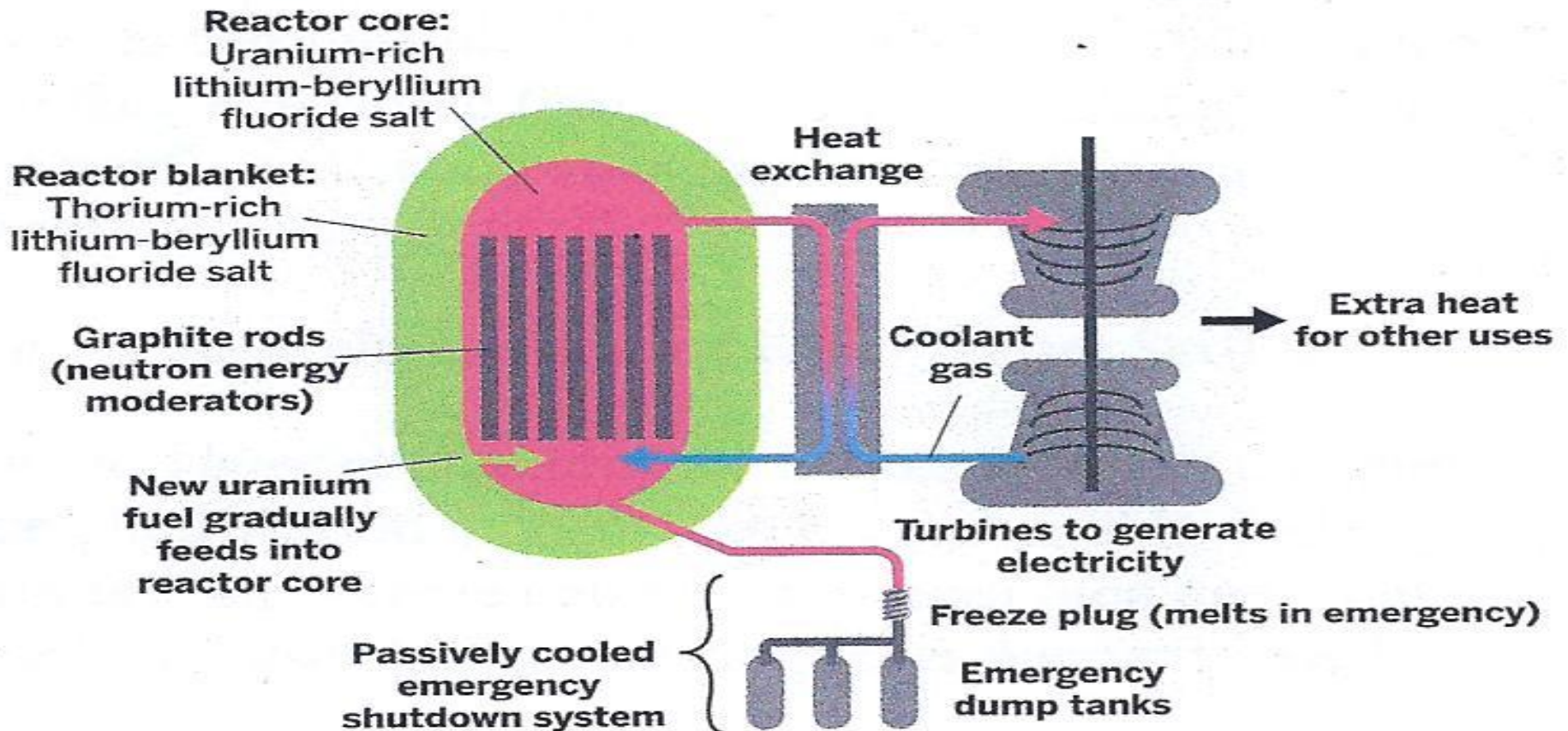
7C - Désintégration β^- .

- Principe** : Diagramme de Feynman de la décroissance β^-



8C - Réacteur Thorium-232/Uranium-233 à sel fondu

SALT POWER The fission of ^{233}U nuclei in a molten-salt nuclear reactor core liberates heat, which is used to generate electricity, and neutrons, which convert ^{232}Th in the blanket to additional ^{233}U fuel.

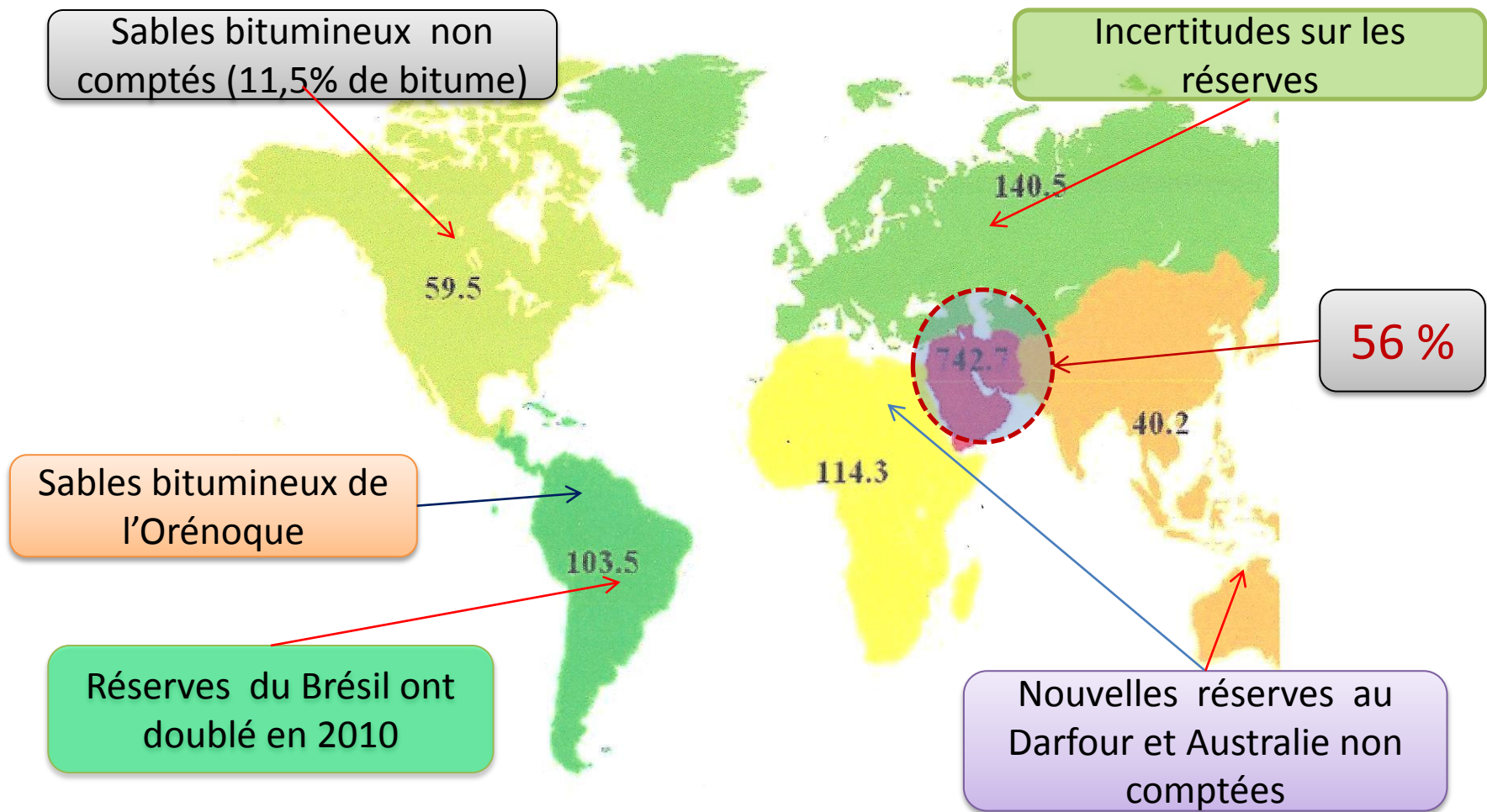


La **fission** (plutôt que la fusion)
nucléaire de prochaine génération
permettra peut-être d'assurer une
soudure énergétique à moyen terme.

Mais parlons maintenant du pétrole!

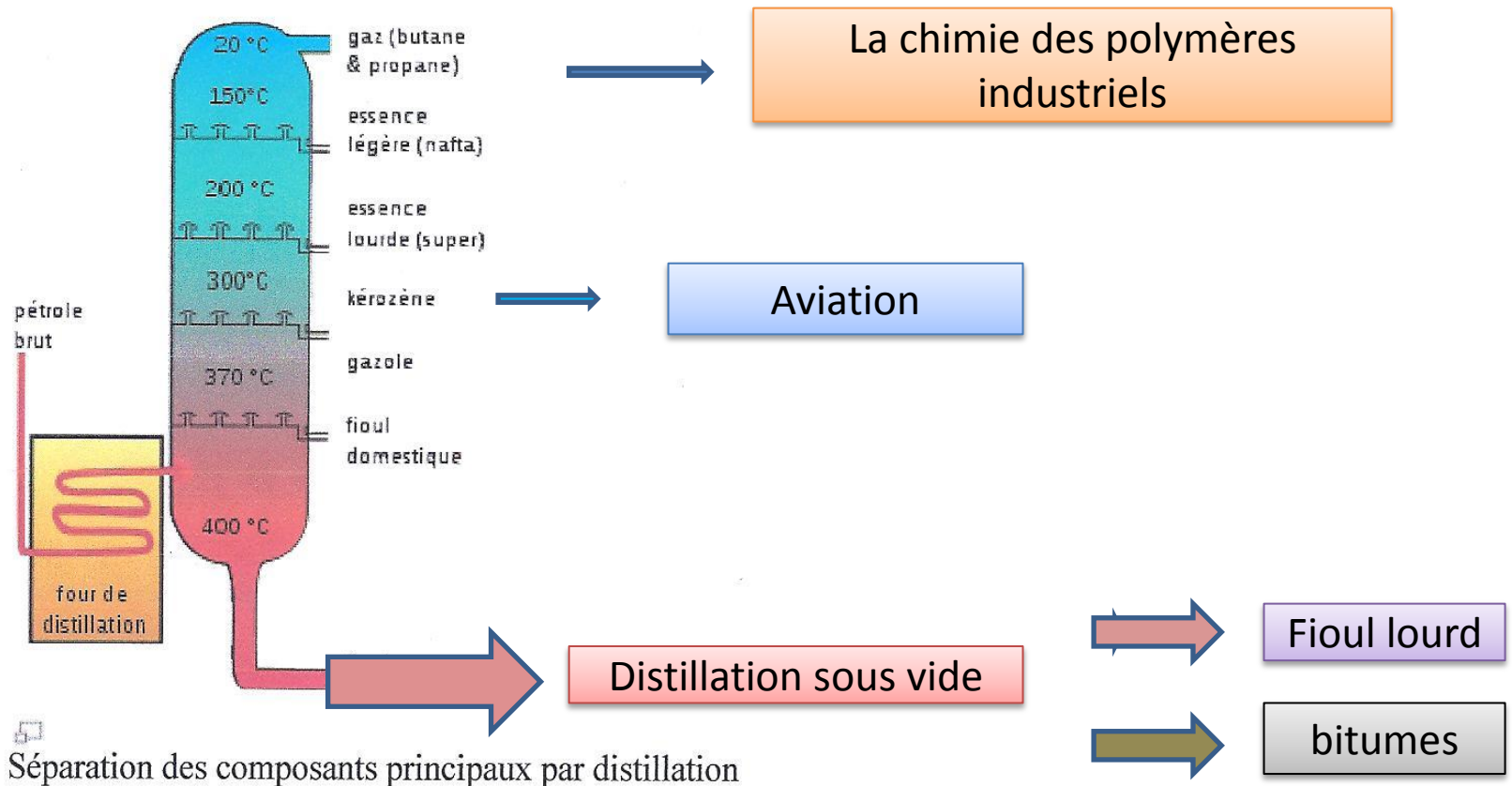
C'est aussi l'avenir de la chimie qui est
en jeu!

1D - Estimation des réserves mondiales de pétrole: entre 1180 et 1350 milliards de barils (159 l) soit $172 \cdot 10^9$ tonnes, soit 2 millions de TWh soit environ 50 ans de réserve



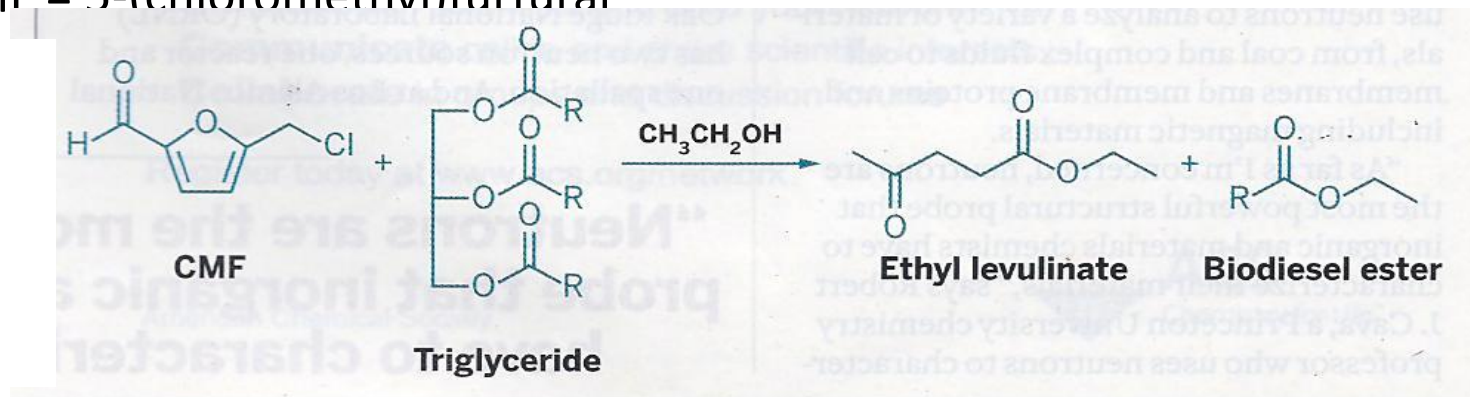
2D - Distillation pétrole brut

Distillation atmosphérique

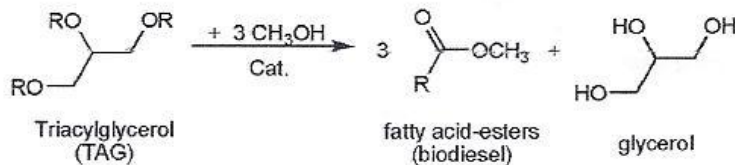


4D - Production de biocarburants

- Glucose, sucrose, \rightarrow aq. HCl/ dichloro 1,2-ethane
- Cellulose, canne de maïs $\xrightarrow{3\text{h}, 80^\circ - 150^\circ \text{C} / \text{réacteur biphasique}}$ CMF
- CMF = 5-(chlorométhyl)furfural



- Réaction de trans estérification des huiles végétales en biodiesel et glycérol



3D - La chimie des polymères

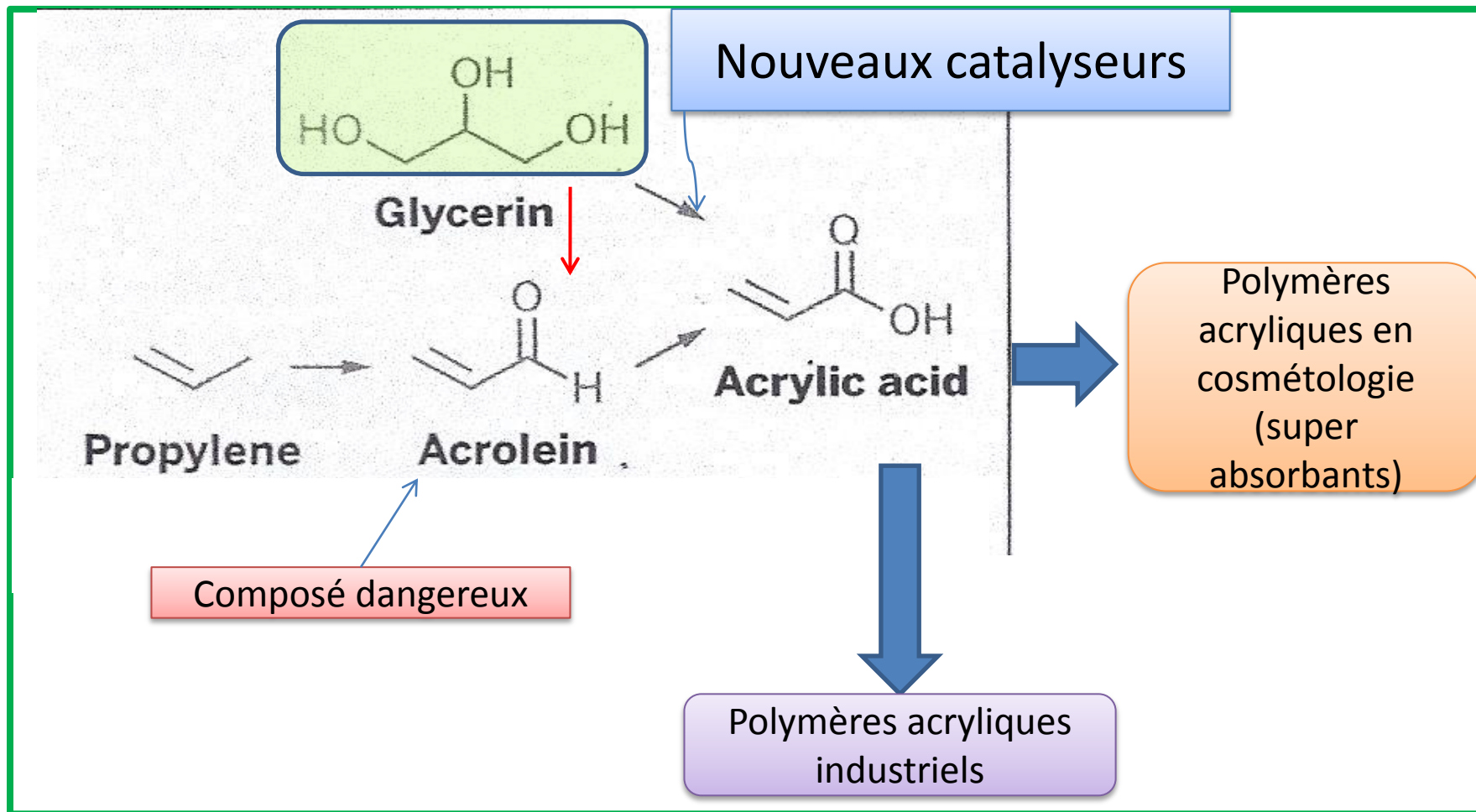
Pétrole



```
graph LR; A[Pétrole] --> B[PVC]; A --> C[Polyéthylène basse et haute densité, Téfion (PTFE), Polypropylène, Polystyrène, Polyisobutène, Polybutadiène (BR), Polystyrène/butadiène (SBR), Polyacrylates et polymethacrylates, Polyamides, Polyesters, Polyuréthanes, Polycarbonates];
```

- PVC
- Polyéthylène basse et haute densité,
- Téfion (PTFE),
- Polypropylène,
- Polystyrène,
- Polyisobutène,
- Polybutadiène (BR)
- Polystyrène/butadiène (SBR),
- Polyacrylates et polymethacrylates,
- Polyamides,
- Polyesters,
- Polyuréthanes,
- Polycarbonates

5D - Projet Arkema (plateforme de Carling)



1E - Rôle de l'analyse dans les pétroles

Le bon choix d'un pétrole dès le forage
en fonction
de ses propriétés intrinsèques
devient
en enjeu économique majeur
pour l'avenir

2E - La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions formés par Electrospray (mode ESI -FTICR MS)



IonSpec Explorer FTMS



→ Varian 903-MS

VARIAN

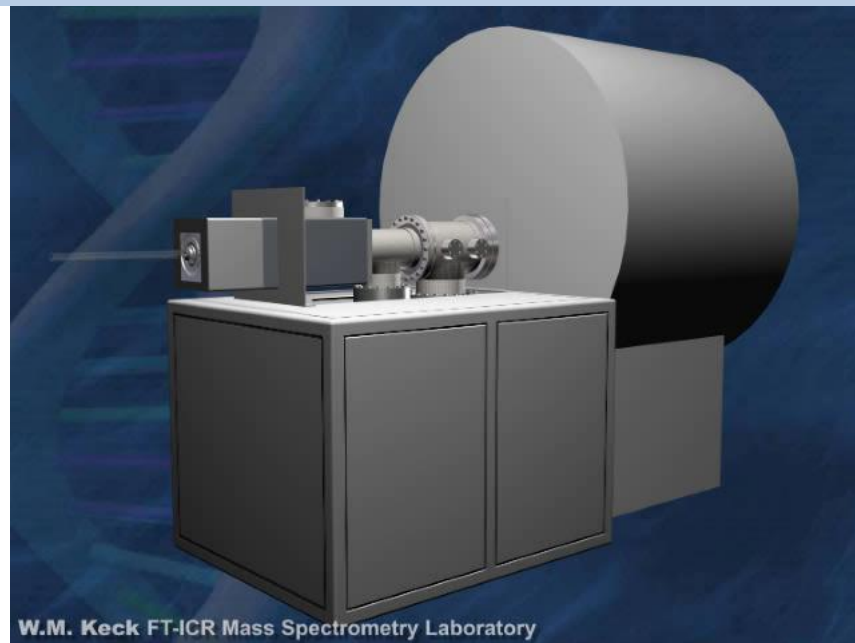
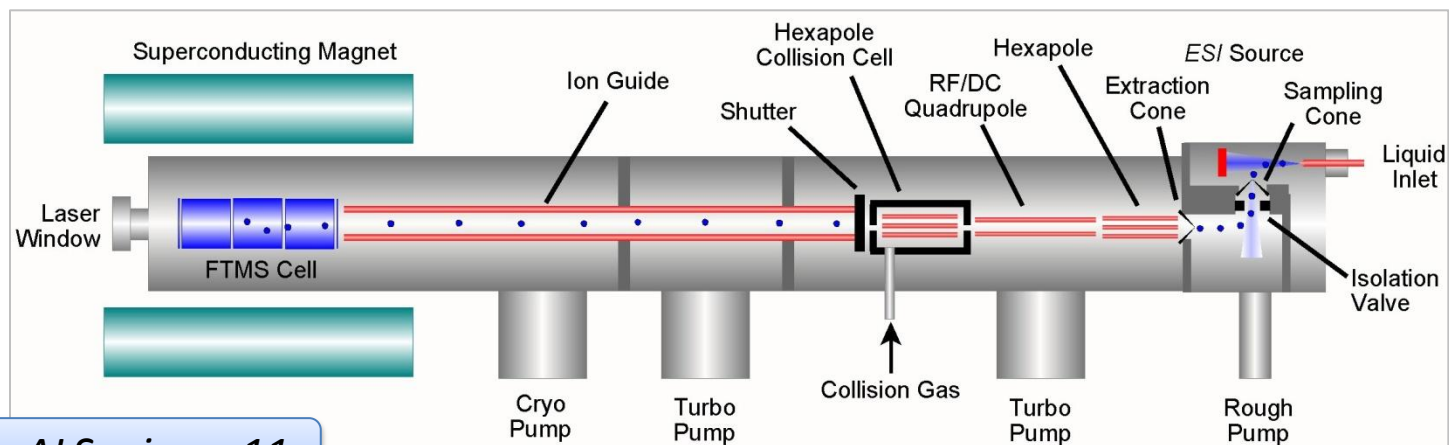
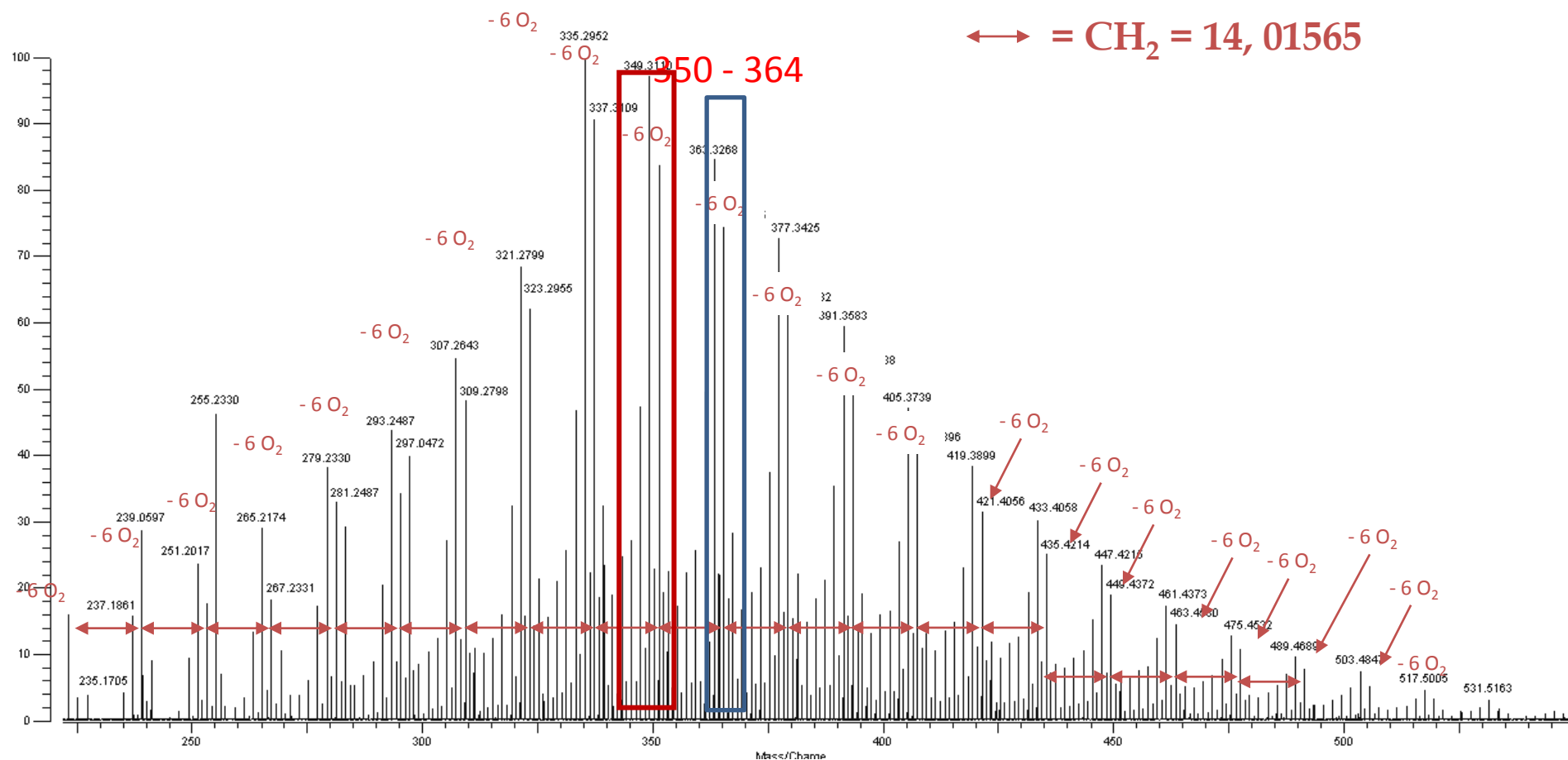


Schéma de l'appareil :



3E - Exemple de spectre (-) ESI FTMS d'un brut de pétrole

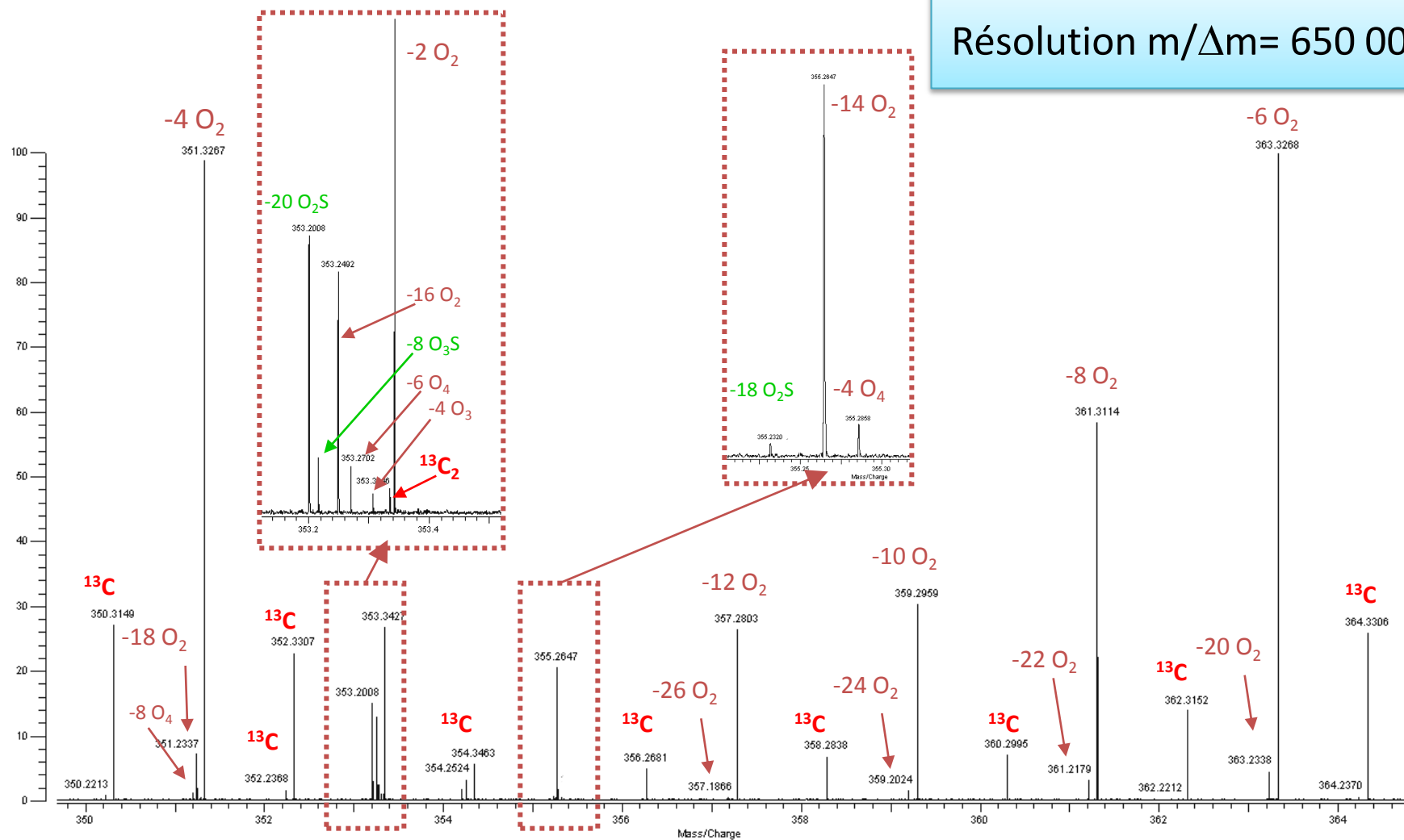


4E - Exemple de spectre haute résolution (ions -) ESI FTMS d'un brut de pétrole.



m/z 350 à 363 (encadré en rouge diapo précédente)

Résolution $m/\Delta m = 650\ 000$



5E– importance de la mesure de la masse exacte. Plage étudiée: m/z 367,24 à 367,38!

Pétrole brut



367.3583

m/z +/- 0.01 (27ppm) → 202 formules possibles

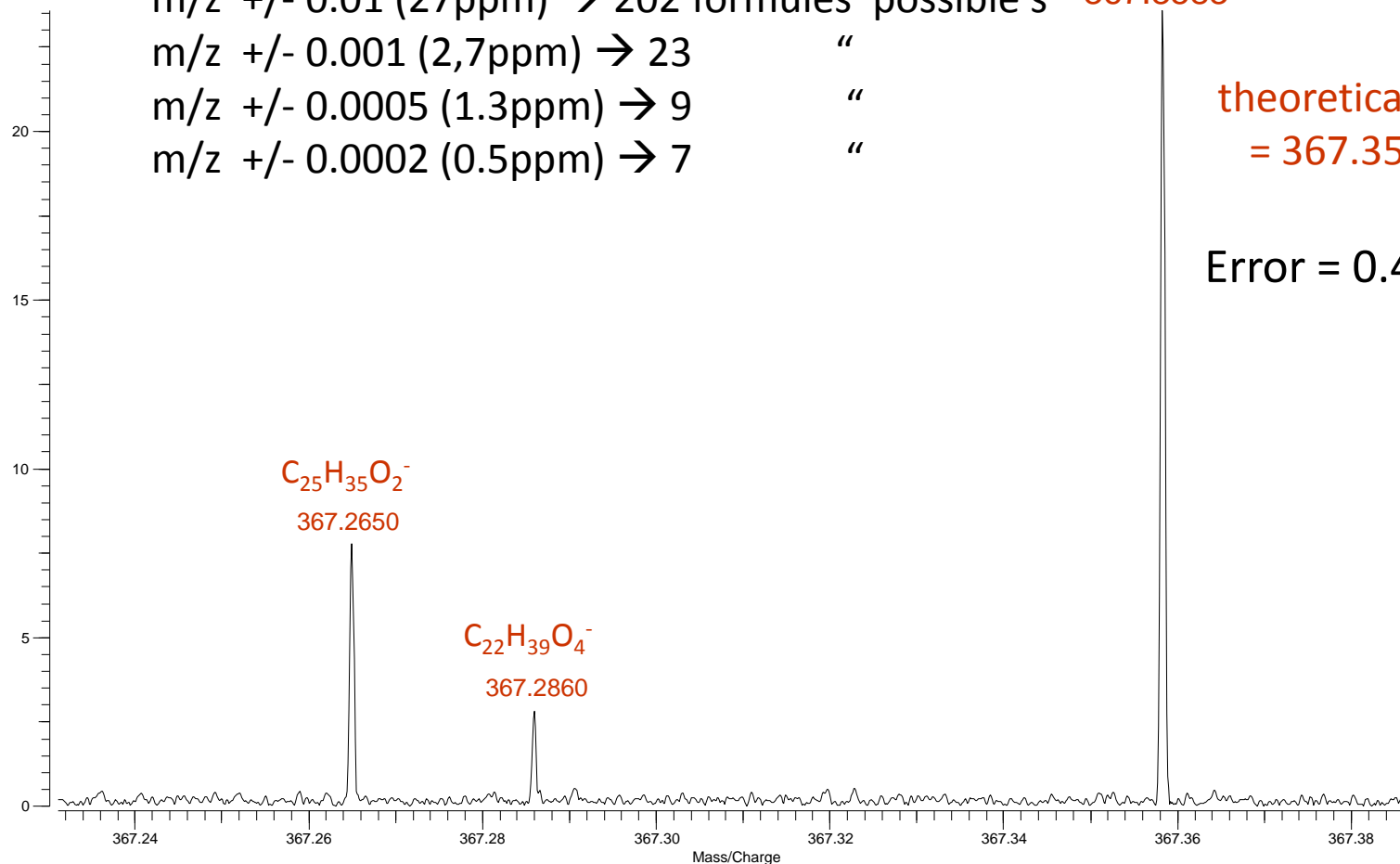
m/z +/- 0.001 (2,7ppm) → 23 “

m/z +/- 0.0005 (1.3ppm) → 9 “

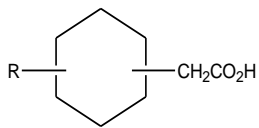
m/z +/- 0.0002 (0.5ppm) → 7 “

theoretical m/z
= 367.35815

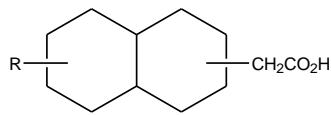
Error = 0.4 ppm



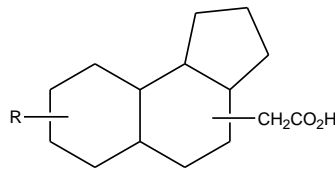
9E – valeur de Z: cas des monoacides et des acides naphténiques



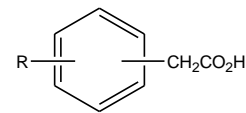
$$Z = -4$$



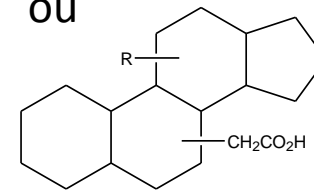
$$Z = -6$$



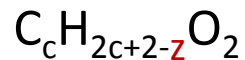
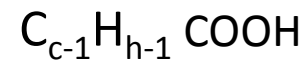
$$Z = -8$$



OU



$$Z = -10$$



$$Z = -2 \Leftrightarrow 1 \text{ insaturation} \Rightarrow [1 \text{ C=O}]$$

$$Z = -4 \Leftrightarrow 2 \text{ insaturations} \Rightarrow [1 \text{ C=O}] + 1 \text{ insat.}$$

$$Z = -6 \Leftrightarrow 3 \text{ insaturations} \Rightarrow [1 \text{ C=O}] + 2 \text{ insat.}$$

$$Z = -8 \Leftrightarrow 4 \text{ insaturations} \Rightarrow [1 \text{ C=O} + 3 \text{ insat.}]$$

Acide carbo.

Acides
naphténiques

6E - Détermination Masse exacte de la molécule neutre M correspondant à l'ion détecté

- **Degré d'insaturation**

Le degré d'insaturation ou "Double Bond Equivalent" (DBE) Pour une molécule neutre $C_cH_hN_nO_oS_s$:

$$DBE = c - h/2 + n/2 + 1$$

- **Indice de déficience en proton, Z**

$$Z = h - (2c + 2)$$

Pour la famille $C_cH_hO_2^-$: $Z = -2DBE$

Z est pair sauf si présence d'un nombre impair d'azote

7E - Mise en forme des résultats: masses selon Kendrick pour une molécule du type

- **Masse nominale de Kendrick (KNM)**

$$M_{\text{Kendrick}} = m/z_{\text{exact}} \times 14,00000/14,01565$$

14,01565 : masse exacte du motif $\text{—CH}_2\text{—}$ (séries homologues d'aliphatiques)

KNM : M_{Kendrick} **arrondie** au nombre entier le plus proche

- **Défaut de masse de Kendrick (KMD)**

$$\text{KMD} = \text{KNM} - M_{\text{Kendrick}}^{(*)}$$

(KMD est en relation avec le degré d'insaturation).

- (*) dans nos présentations graphiques, nous avons multiplié cette valeur par mille

8E - Exemple d'un acide carboxylique ayant un seul degré d'insaturation mesure en ions négatifs.

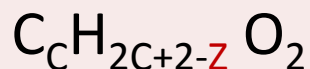
1- Détermination de la formule brute à partir de la masse exacte:

$m/z = 367,3583$
valeur experi.



M neutre : $[\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2]$

2- Détermination de la déficience Z en proton:



$$Z = h - (2C + 2) \text{ donc } Z = 48 - (2 \cdot 24 + 2) = \mathbf{-2}$$

3- Détermination du degré d'insaturation ou DBE (double bond équivalent)

$$\text{DBE} = c - h/2 + n/2 + 1$$

$$\text{DBE} = 24 - 48/2 + 1 = \mathbf{1} \text{ (avec nb atome d'azote = 0)}$$

4- Détermination du défaut de masse de Kendrick (KMD):

$$\text{KMD} = 367 - 367,3583 \times (14/14,01565) = 367 - 366,9481 = \mathbf{0,0519}$$

9E – Calculs pour les deux autres ions mesurés en figure 33

3)- ion négatif $m/z = 367,2650$ ($C_{25}H_{35}O_2^-$):

$$Z = 36 - (50 + 2) = -16$$

série [-16 O₂]

$$KMD = 367 - 367,2650 \times (14/14,01565) = \underline{0,14509}$$

3)- ion négatif $m/z = 367,2860$ ($C_{22}H_{39}O_2^-$):

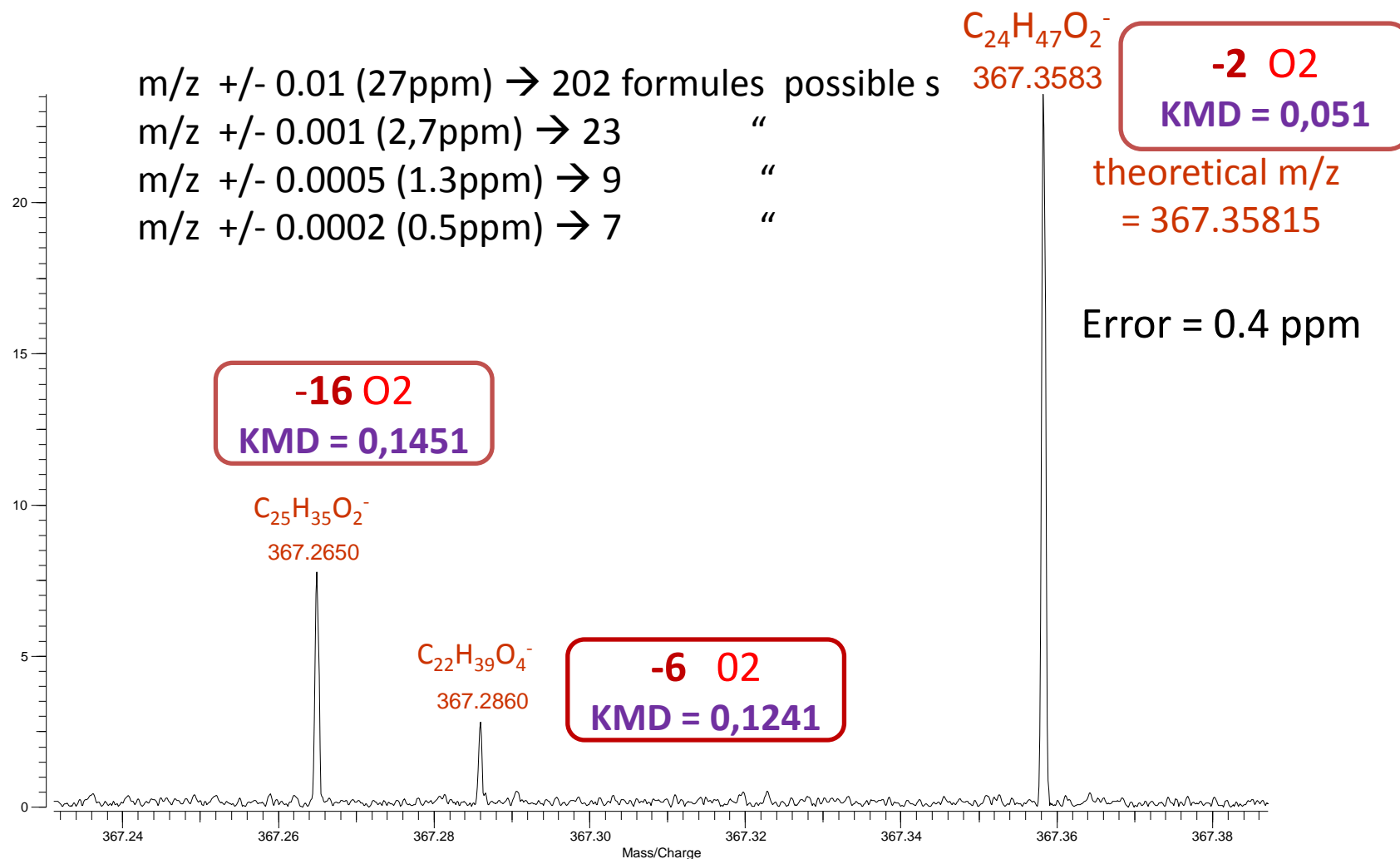
$$Z = 40 - (44 + 2) = -6$$

série [-6 O₂]

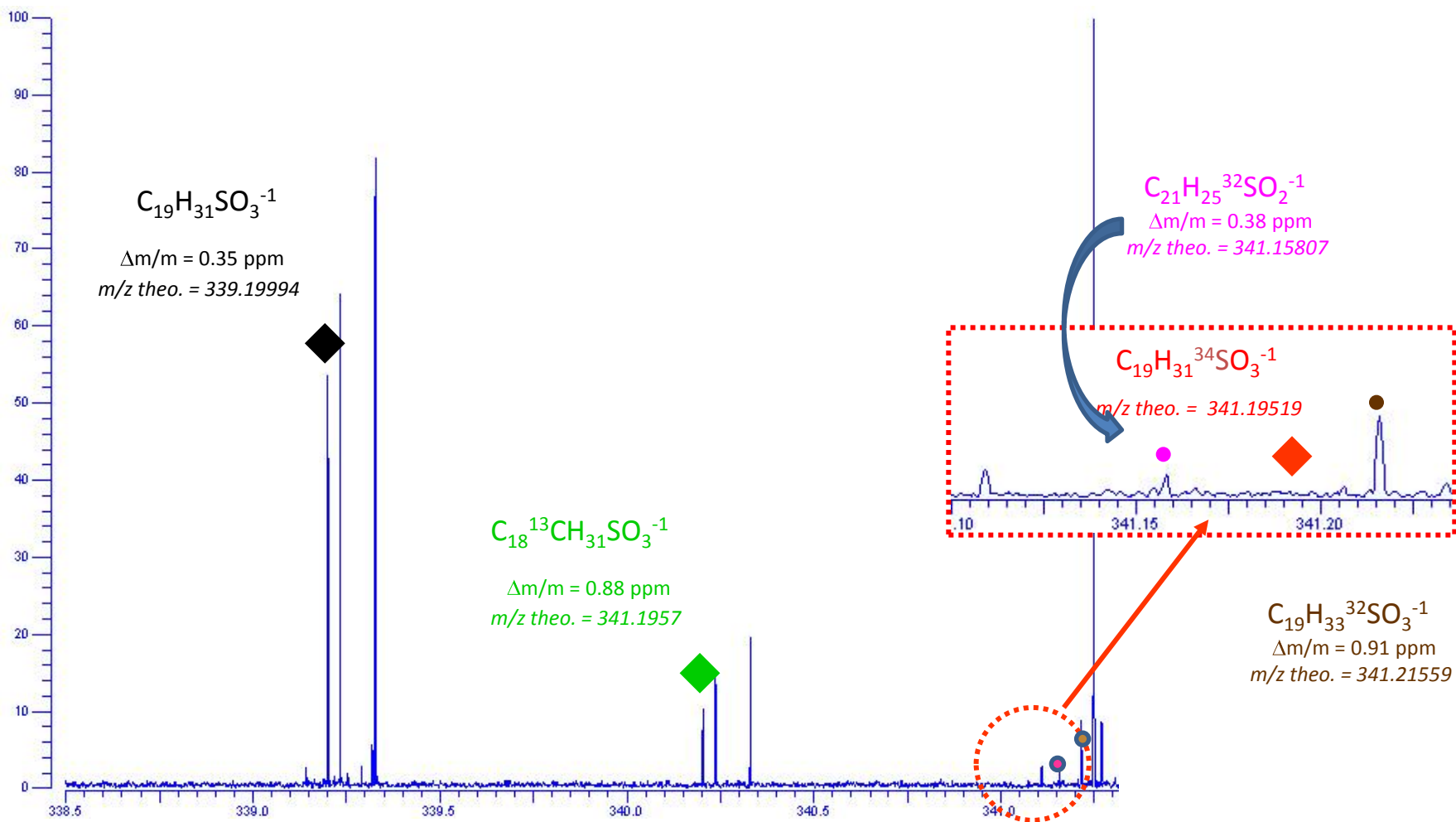
$$KMD = 367 - 367,2850 \times (14/14,01565) = \underline{0,1241}$$

10E – Classification des espèces

Pétrole brut

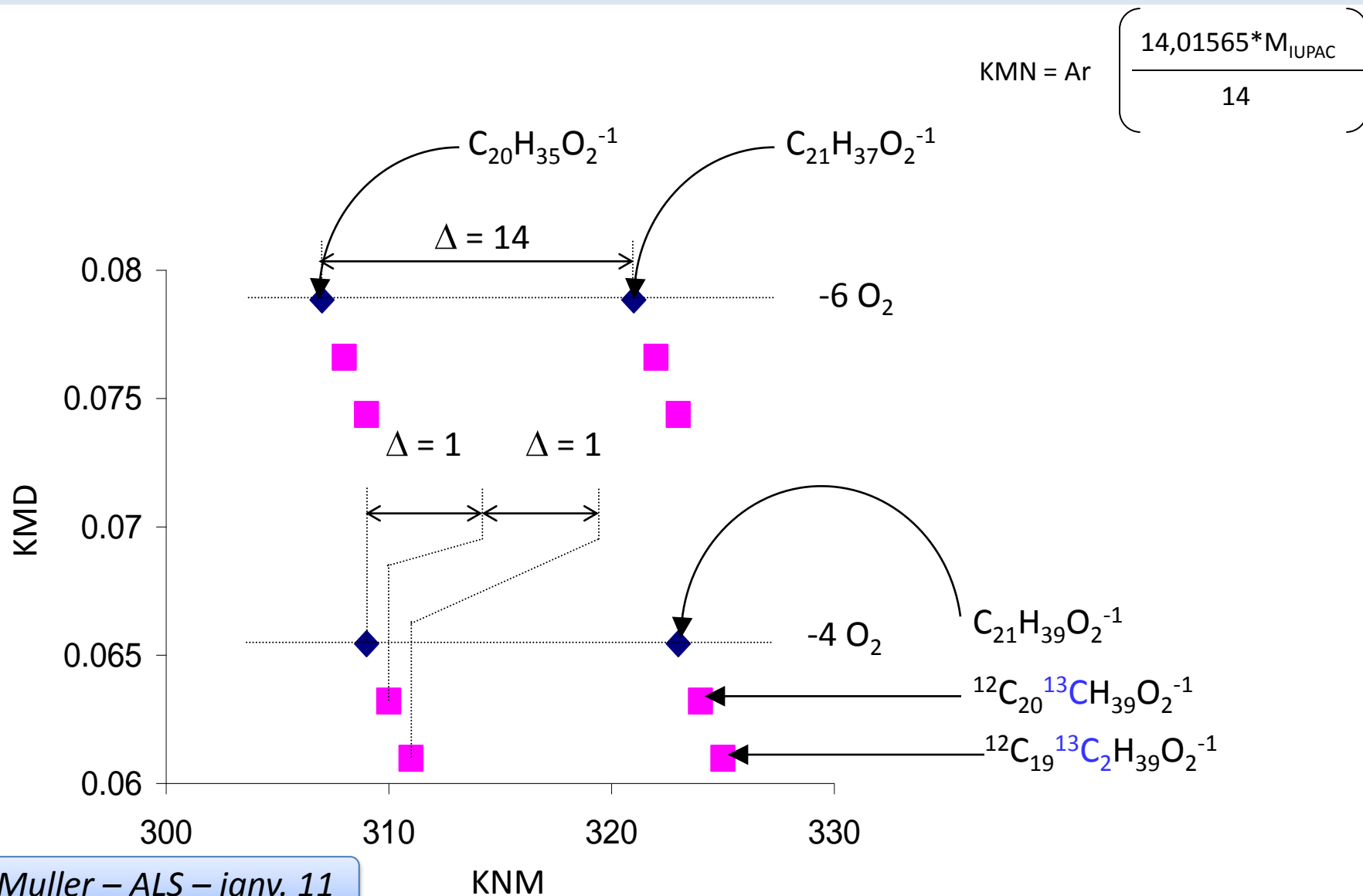


11E - C₁₉H₃₁SO₃⁻ : mesure en très haute résolution

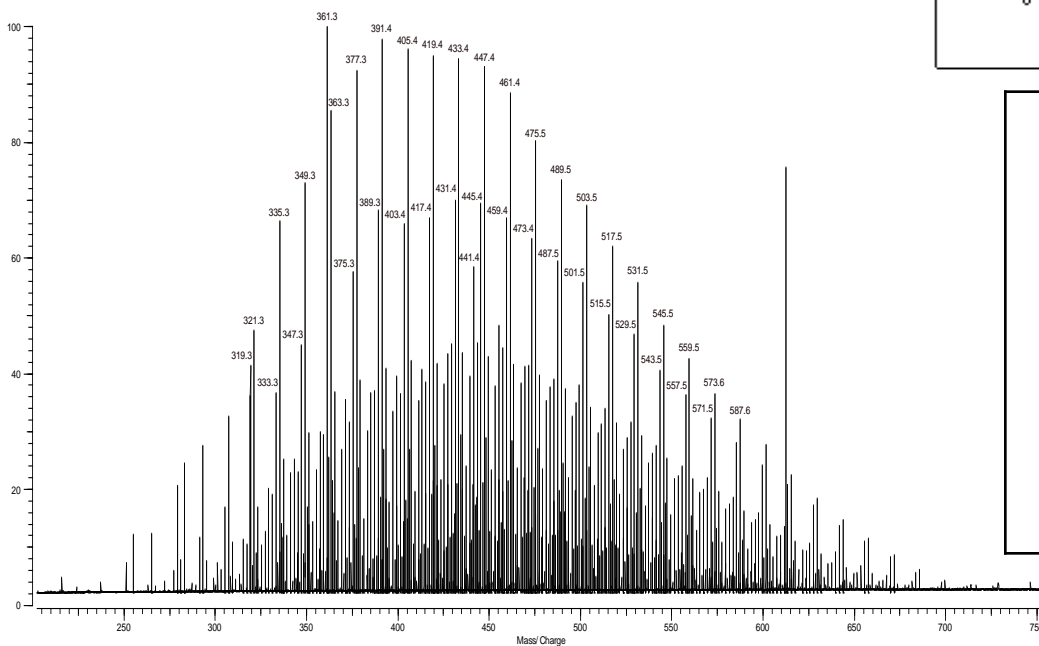
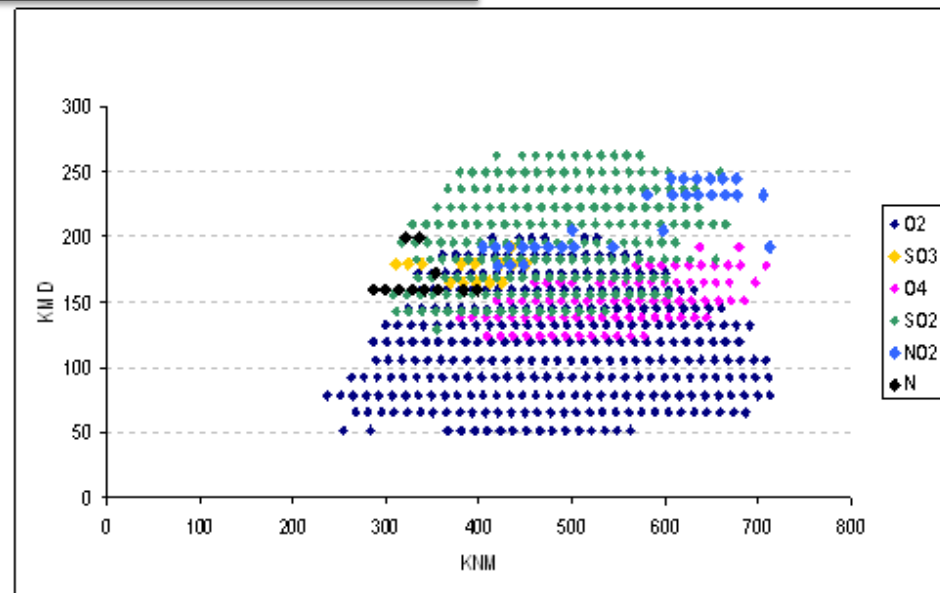


Les espèces ³⁴S ne sont pas détectées.

12E - Repérage des composantes ^{13}C et leurs soustractions automatique.

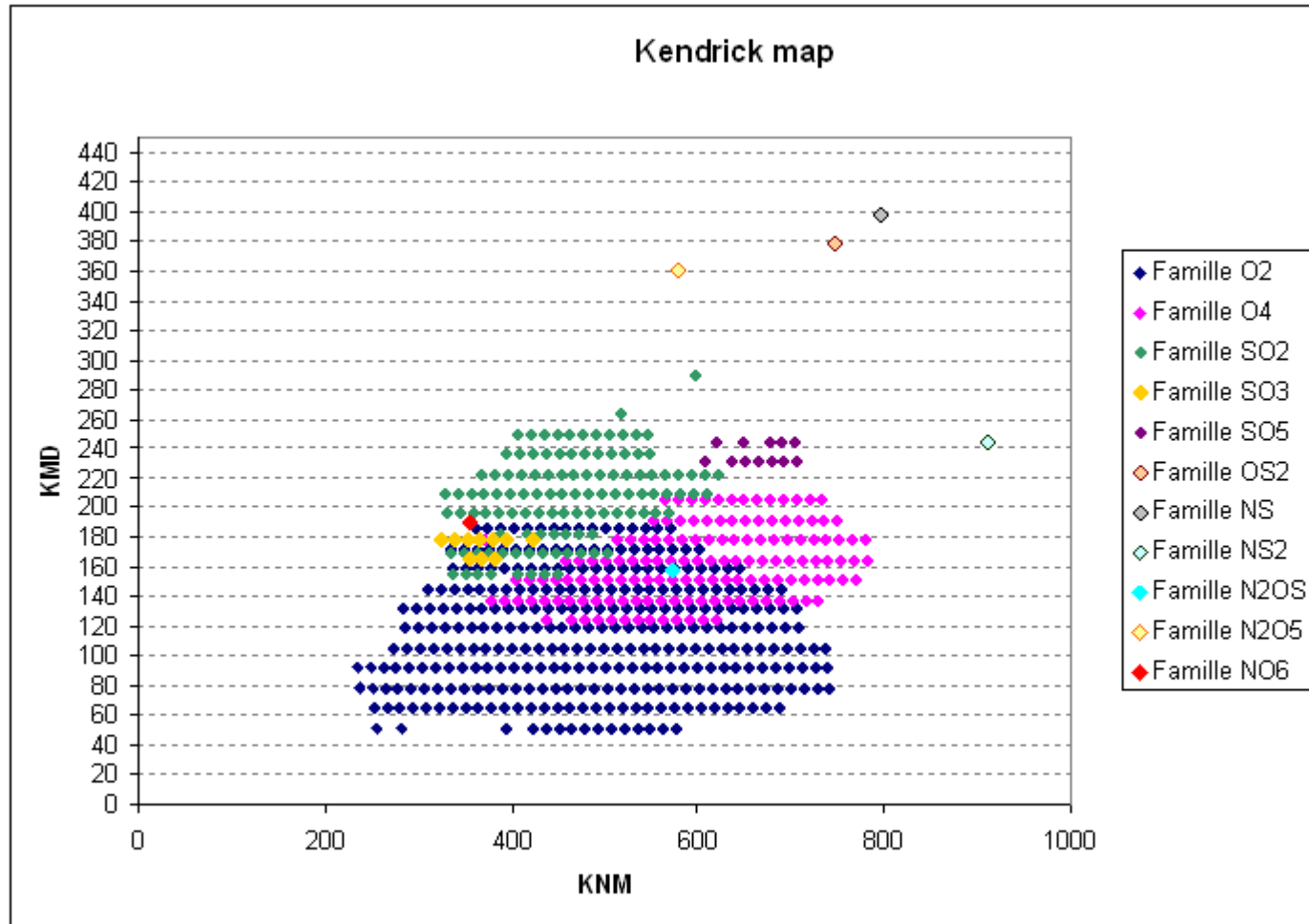


13E - Diagramme de Kendrick : Brut n°1 (ions négatifs)



Pics détectés	1222
Pics interprétés	646
Résolution moyenne	337602
Intensité ionique totale	8957
Précision en masse moyenne (ppm)	0,33

14E - Diagramme de Kendrick: Brut n°2 (ions négatifs)



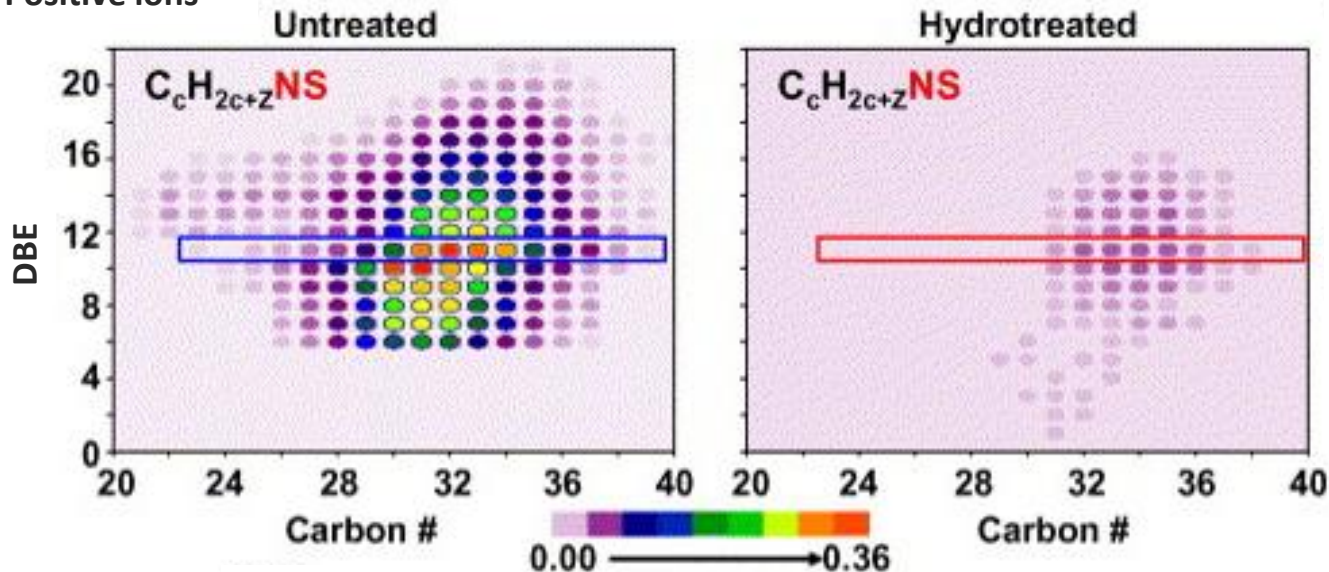
15E - Hydrotraitement d'une coupe pétrolière: il est efficace à nombre de C faible et DBE élevé

DBE (Double Bond Equivalent) : nombre de cycles et de doubles liaisons

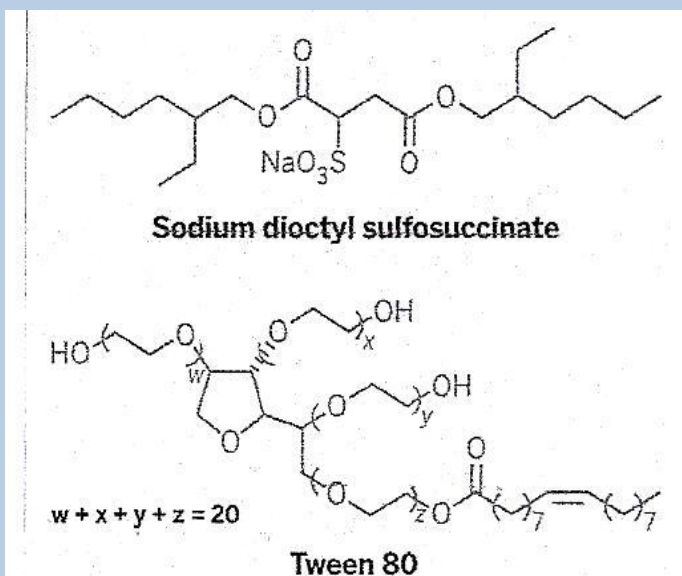


$$DBE = 2c - h/2 + n/2 + 1$$

Positive ions

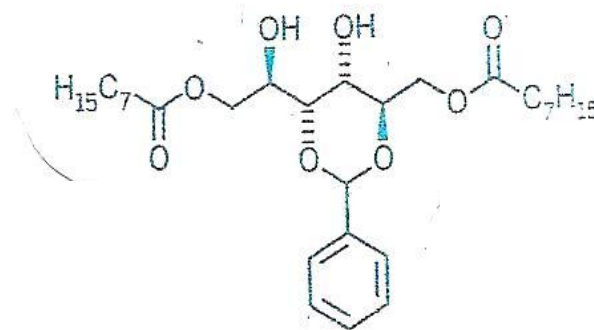
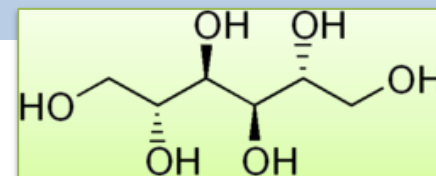


16E -Dépollution des nappes de pétroles: formation de gels (gélateur)



Dispersants classiques, mais toxiques, utilisés dans le golfe du Mexique

D-mannitol

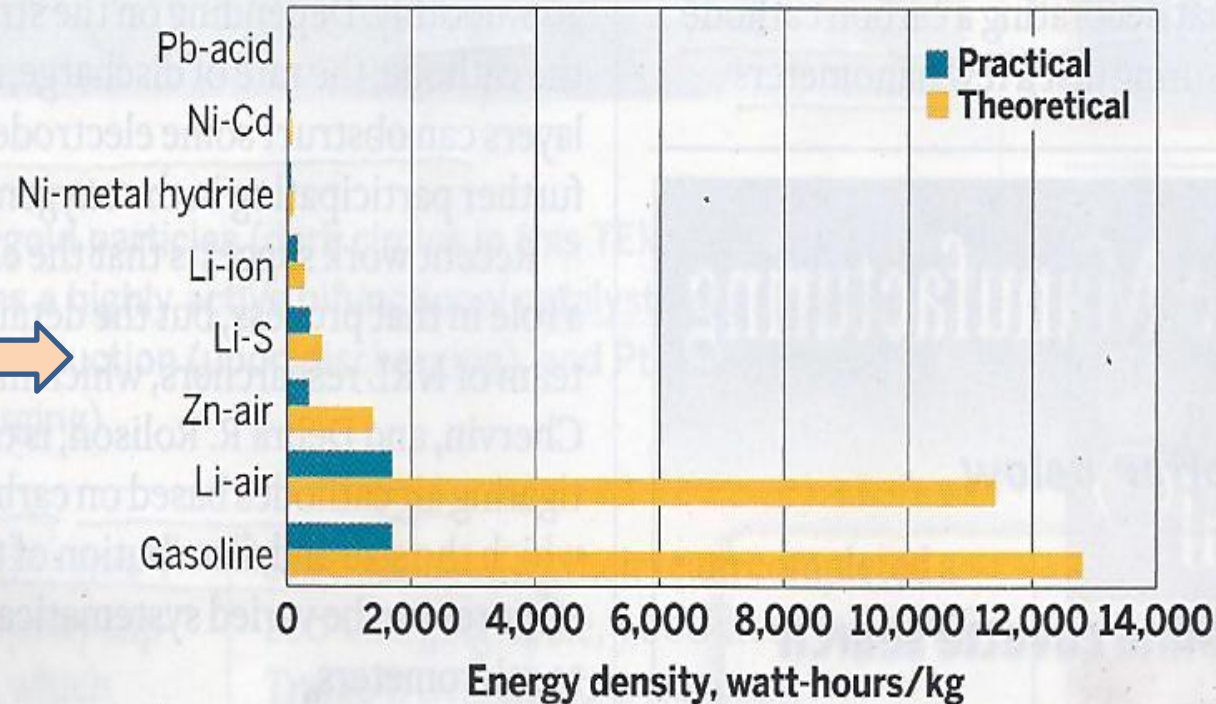


Dérivé en une étape du mannitol amphiphile dénommé Man-8
(*Angew.Chem.Int.Ed.*,2010)

17E - Conclusion sur l'analyse des pétroles par différentes techniques, la SM étant l'une d'elles

- L'établissement de corrélations pertinentes entre plusieurs échantillons différents et de très nombreux paramètres :
- géologie (profondeur, P, T, maturation...), mode d'extraction, autres données spectrales, analyses élémentaires, viscosité ...etc. nécessite une parfaite **calibration** et **reproductibilité spectrale**.

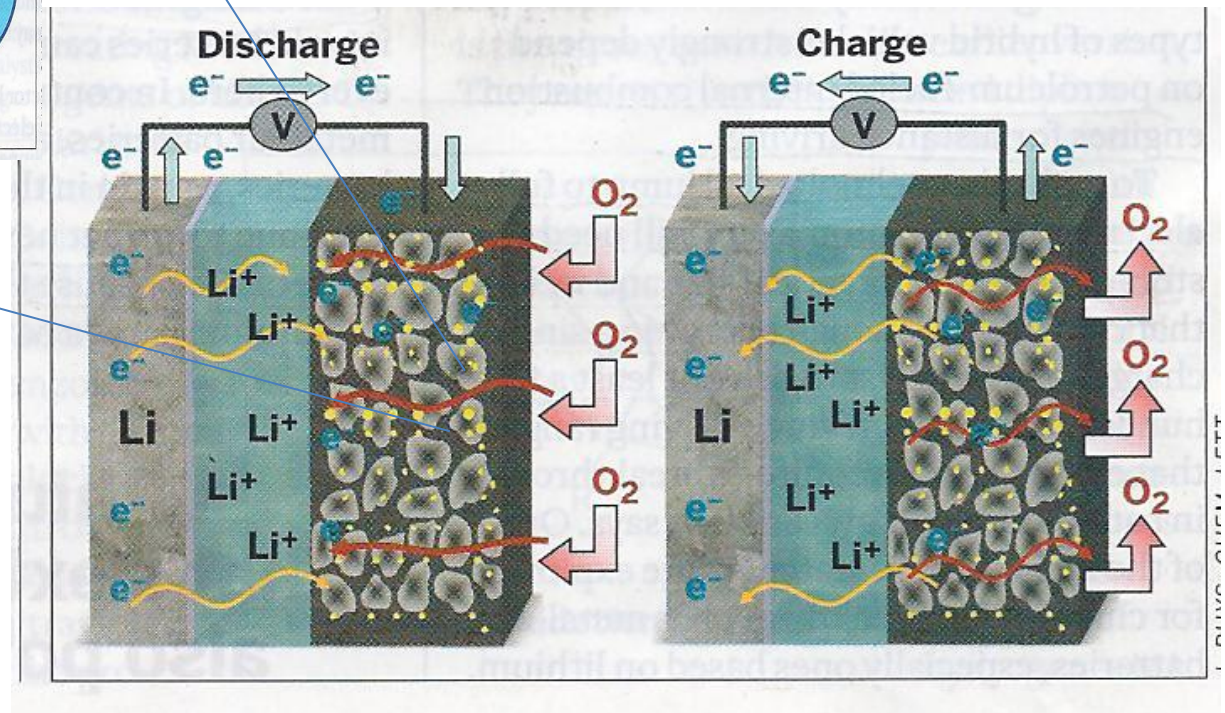
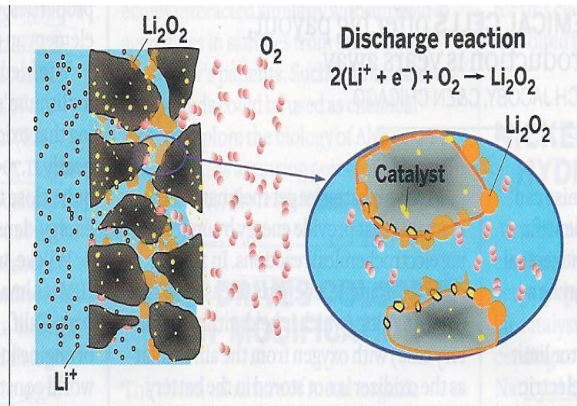
1F - Densité d'énergie comparée des batteries en Wh/kg



SOURCE: *Journal of Physical Chemistry Letters*

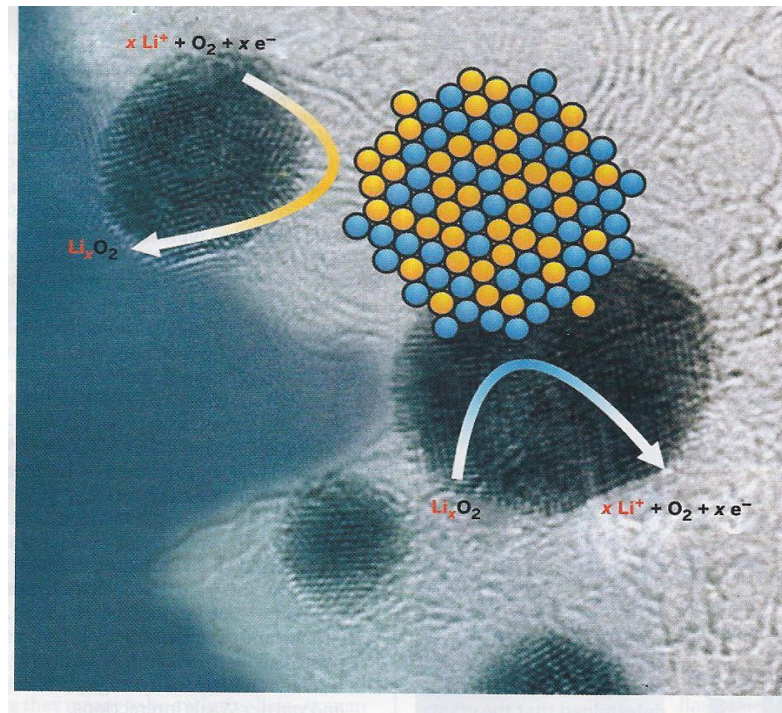
Rendement effectif à la roue: environ 15%

2F - Nouvelles batteries Li-Air



3F - Nouvelles batteries Li

Microscopie Electronique En Transmission



- Les particules Pt/Au (taches sombres en TEM) (diamètre moyen 7 nm) ont double action catalytique:
- Au (**jaune**) augmente la réduction de l'oxygène (en décharge)
- Pt (**bleu**) intervient dans l'évolution en oxygène (en charge)

4F - Réserves de lithium

- Réserve mondiale en carbonate de lithium:
60 - 150.10⁶ tonnes
essentiellement en Bolivie, Chili, Argentine.

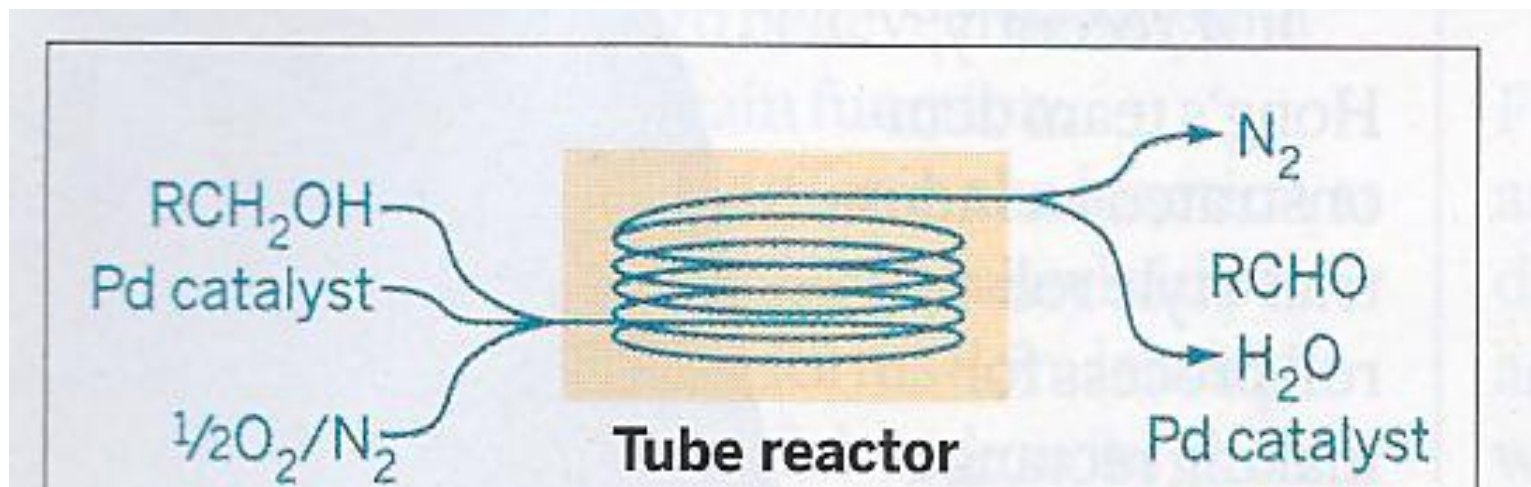
La production actuelle est d'environ **84. 10³ t.**

Sachant qu'il faut environ 10 kg de carbonate de lithium pour équiper un véhicule électrique, il semblerait qu'il y ait de quoi équiper **4.10⁹ véhicules électriques** sur plusieurs décennies

Les réserves de sels du sous sol de la méditerranée seraient de l'ordre de **10⁶ km³!!**

P.S.: *théoriquement le lithium est recyclable à 98% .*

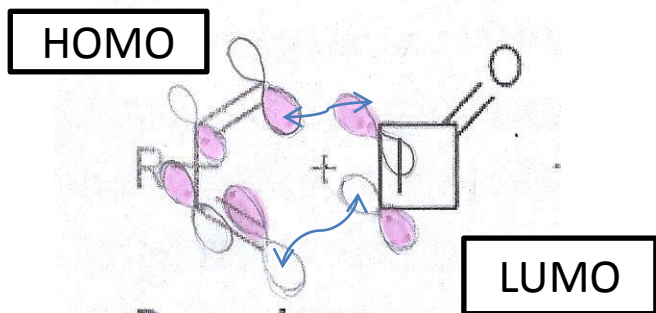
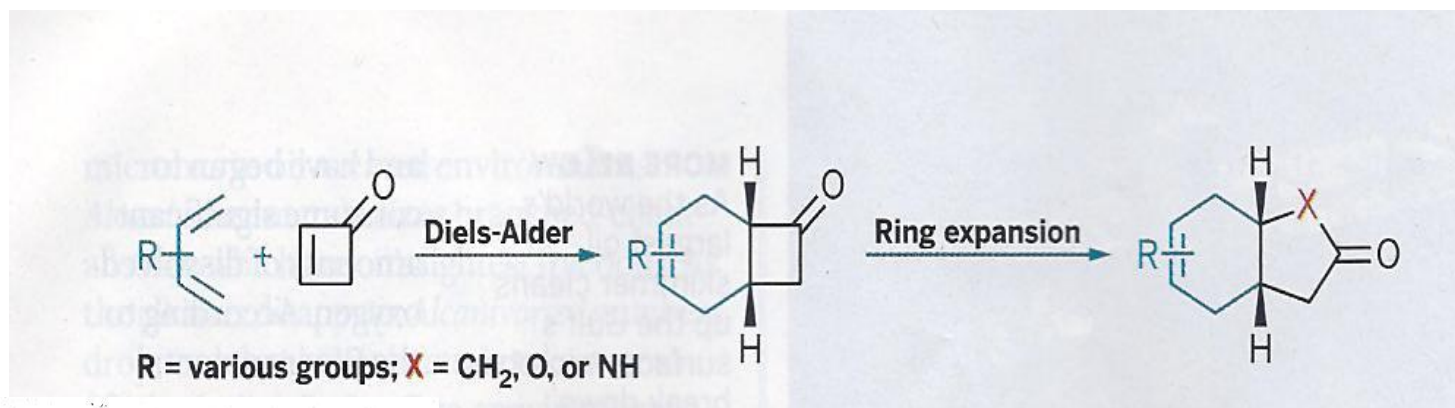
1G - Réaction catalytique d'oxydation en flux



Réaction de catalyse homogène [pyridine-palladium] en flux en présence d'oxygène dilué à 8 % dans de l'azote.
Le catalyseur est facilement recyclable ce qui évite l'utilisation de réactif polluants comme le permanganate de potassium

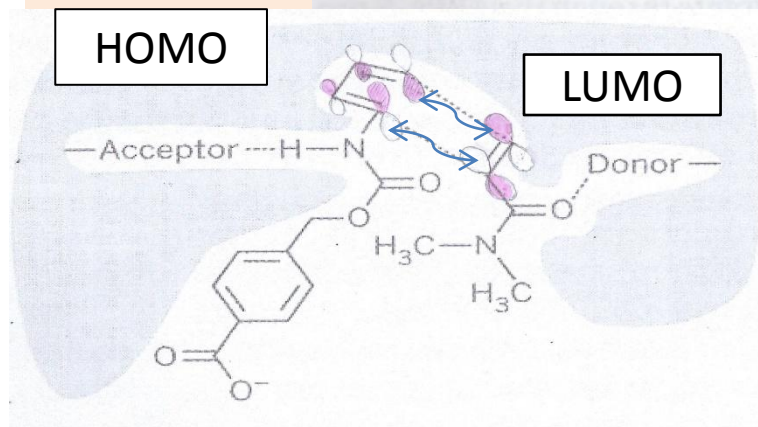
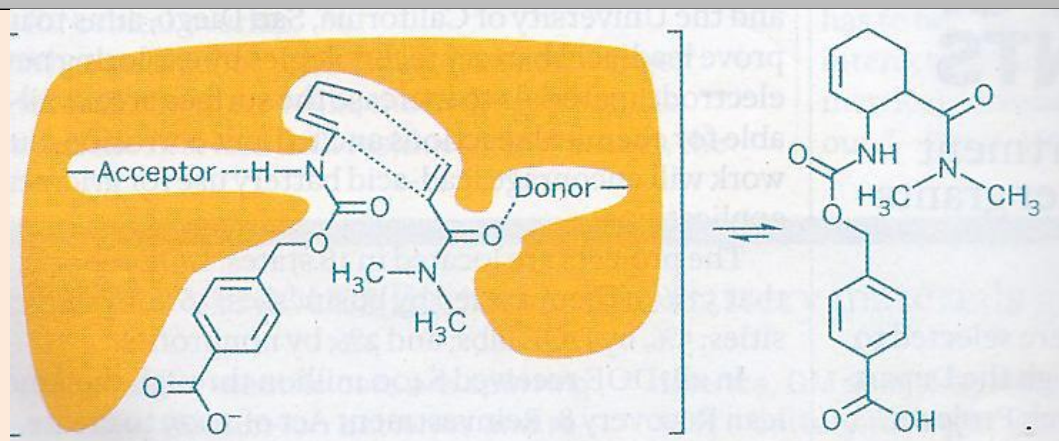
Martin D. Johnson and Matthew H. Yates (Eli Lilly & Co), *Green Chem.* 2010

2G- Réaction de Diels-Alder avec la cyclobuténone



Xiaohua Li and Samuel J. Danishefsky (Columbia University), *J. Am. Chem. Soc.*, 2010

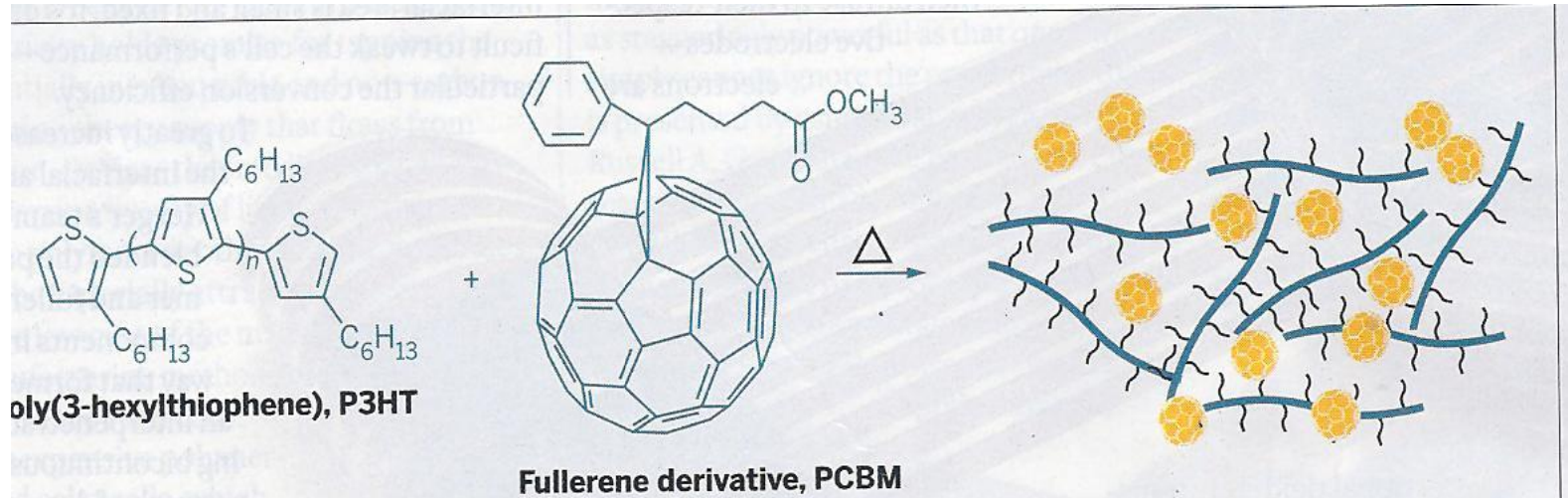
3G – Elaboration à partir de zéro d'une enzyme (**Diels-Aldérase**) capable de catalyser diverses cycloadditions de Diels-Alder



A partir d'un million de sites actifs potentiels échafaudés théoriquement (méthode Rosetta), les auteurs ont choisi 84 enzymes candidats que les chercheurs ont exprimé les gènes pour obtenir les enzymes purifiés. Parmi les 5 qui possédaient des sites actifs, deux ont effectivement l'activité Diels-Aldérase!

David Baker et al (University of Washington). *Science*, 2010

4G - Cellules photovoltaïques en matériaux polymères souples I



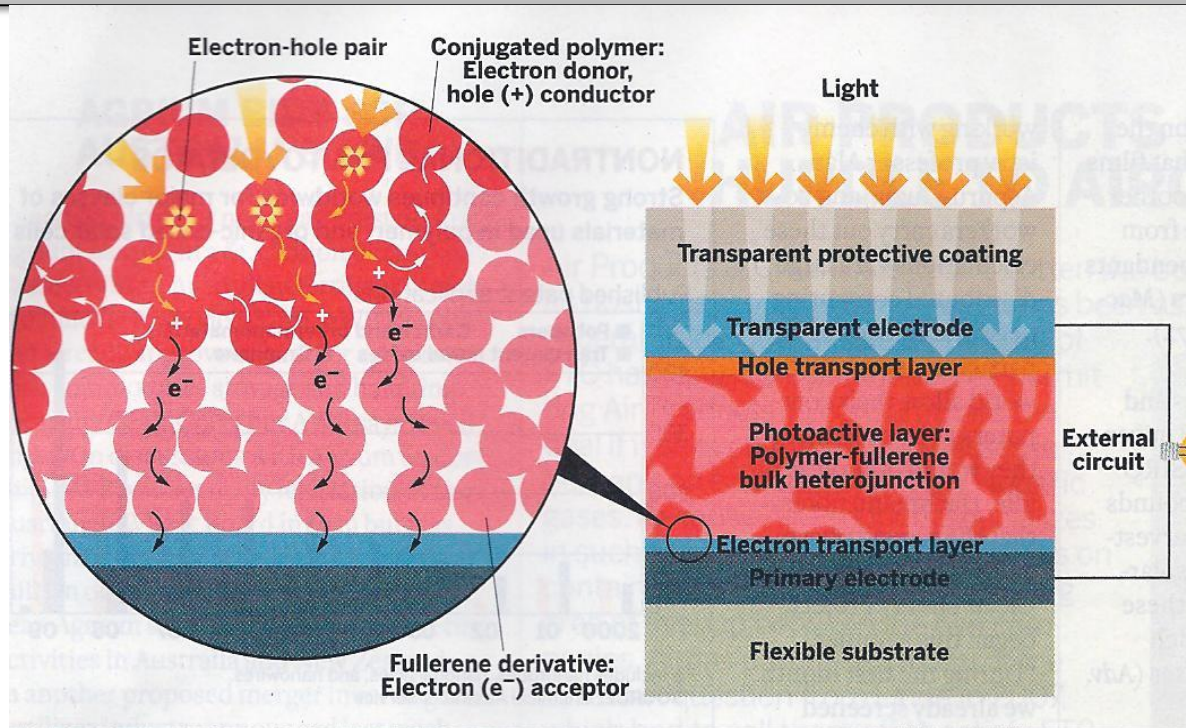
Chaîne polymérique
conductrice

accepteur d'électrons

Rdt = 3 % → **7%** → **10%**
en 2009 en 2011

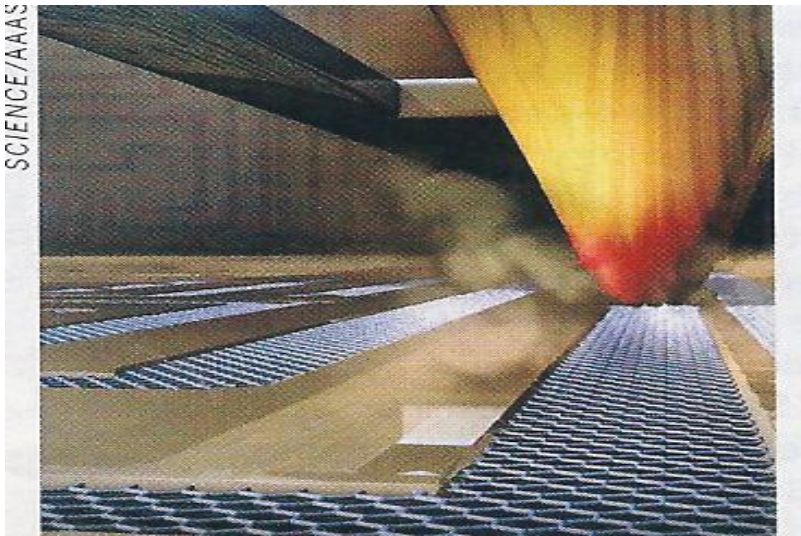
Juste à l'instant du mélange un chauffage modéré induit un mélange des phases qui permet les transferts de charge.

5G -Cellules photovoltaïques en polymère souple II



La lumière induit des paires électron-trou dans la couche photoréactive. A l'interface entre le polymère conducteur (electro donneur) et le dérivé de fullerène (electroa ccepteur) La paire se sépare: les charges positives s'évacuent vers l'électrode supérieure (en bleu) et les charge négatives migrent vers l'électrode inférieure via les fullerènes.

6G- Graphène



Electronique (les électrons ont une vitesse de propagation 30 fois plus élevée que dans le silicium)

Supercapacité

Cellule photovoltaïque souples.

Andre K. Geim et Konstantin S. Novoselov de l'université de Manchester ont obtenu le prix Nobel pour une simple méthode 'exfoliation du graphite.

7G- Aerogel



-très faible densité: $1\text{mg}/1\text{ cm}^3$

-Très faible conductivité thermique:
 $0,03$ à $0,004\text{ W/m.K}$

-La présence de fibres de verre peut renforcer les propriétés mécaniques des aérogels.

A partir du sol-gel, le remplacement de l'eau directement par du dioxyde de carbone sous pression en conditions supercritique est une opération délicate. Ainsi, le remplacement de tout le liquide du gel par du gaz évite la perte de volume ou l'effondrement de la structure spatiale.

1L - Conclusions

La transformation de notre monde passera obligatoirement par une nouvelle chimie,

Encore plus « verte », impliquant une grande part de biochimie (**réactions enzymatiques**), mais surtout par une maîtrise approfondie des ressources disponibles impliquant un recyclage maximal des matériaux.

Tous les procédés en nanotechnologie seront aussi gage d'économie d'énergie et de matériaux.

- Les équilibres climatiques et les ressources en eau sont des enjeux planétaires pour lesquels **l'innovation en chimie jouera un rôle majeur.**
- La préservation des terres agricoles et des forêts , c'est aussi celle de la ressource en **biomasse .**

Bref, la chimie a de l'avenir!
Il faut bien le dire et le redire!

1A-Evolution de la population et ses effets

Carte de l'Égypte ancienne

Terres
cultivables:
40 000 km²

Estimation de la
population sous Ramsès II
: 800 000 ha

20 hab. pour 1 km²
cultivable

