

## Deux utilisations du bioéthanol

## A. Synthèse d'un arôme

Une entreprise souhaite élargir sa gamme d'arômes en proposant un bonbon aromatisé à la groseille.

Cet arôme artificiel est constitué d'un ester, le benzoate d'éthyle, qui est préparé à partir d'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  et d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

Cette transformation est lente et limitée.

La réaction admet pour équation :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Pour tester la qualité du produit sur un échantillon, le technicien chargé de la synthèse, introduit dans un ballon un volume  $V = 50 \text{ mL}$  d'éthanol, une masse  $m_a = 3,00 \text{ g}$  d'acide benzoïque et  $1 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré commercial. On obtient, après transformation et purification, une masse  $m_e = 2,25 \text{ g}$  d'ester.

Données :

Masse volumique de l'éthanol :  $\mu = 0,805 \text{ g.mL}^{-1}$

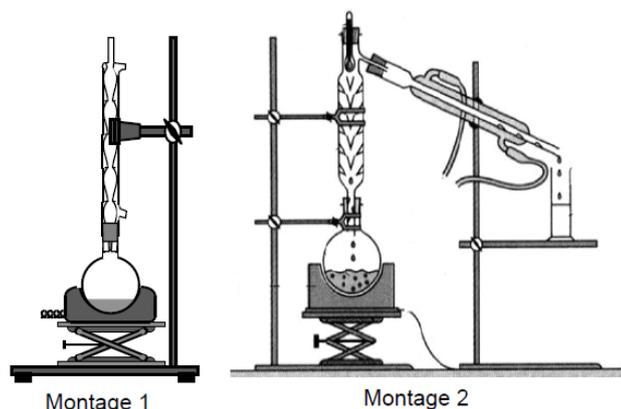
Températures d'ébullition :  $T_{eb(\text{éthanol})} = 78^\circ\text{C}$  ;  $T_{eb(\text{benzoate d'éthyle})} = 212^\circ\text{C}$

Masses molaires :

- de l'éthanol  $M_{ét} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
- de l'acide benzoïque  $M_{ab} = 122 \text{ g.mol}^{-1}$
- du benzoate d'éthyle  $M_{be} = 150 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Choisir parmi les deux montages présentés ci-contre celui utilisé pour réaliser la synthèse. Préciser le rôle du chauffage.

2. Compléter le tableau d'avancement du **document ci-dessous**, de façon littérale. En déduire que l'éthanol a été introduit en excès.

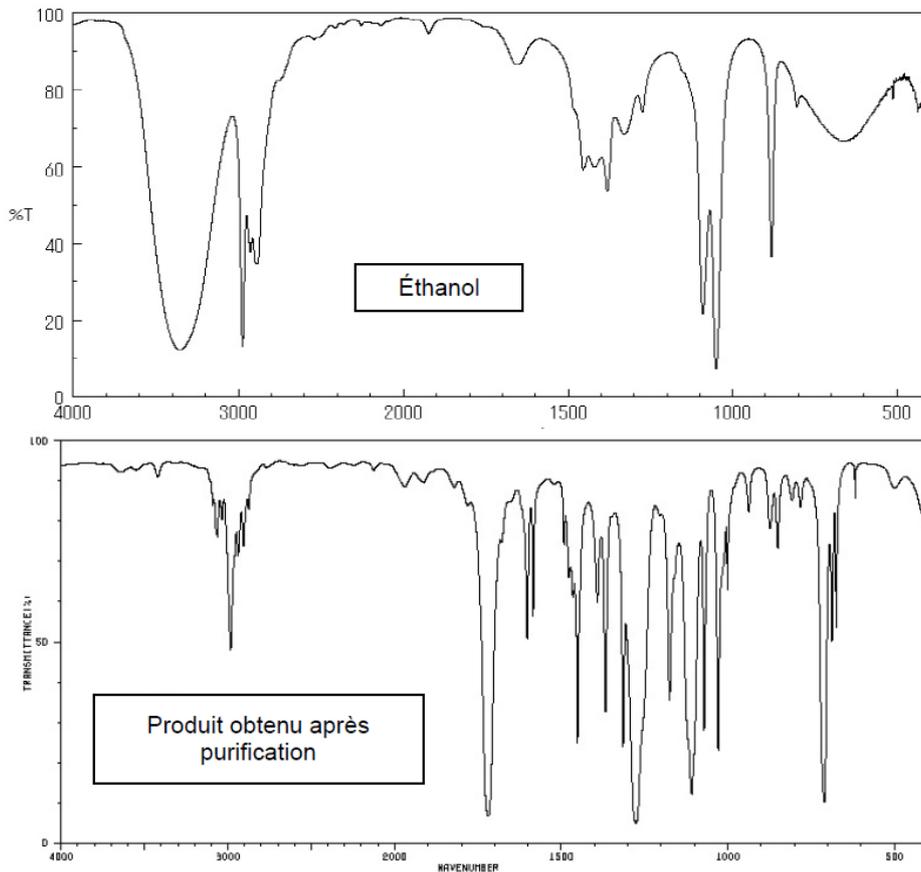


| Équation de la réaction                               |                      | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |  |  |  |
|---|----------------------|--|--|--|--|
| Quantité de matière dans l'état initial (mol)         | $x = 0$              |  |  |  |  |
| Quantité de matière dans l'état intermédiaire (mol)   | $x$                  |  |  |  |  |
| Quantité de matière dans l'état final théorique (mol) | $x = x_{\text{max}}$ |  |  |  |  |

3. Quel est l'intérêt d'utiliser un excès d'alcool ?

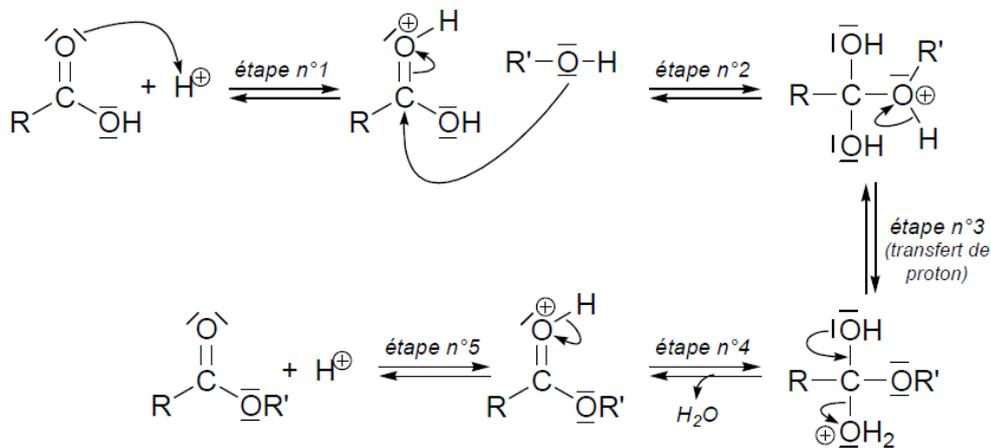
4. Calculer le rendement de la réaction.

5. Le produit obtenu est purifié et on vérifie sa composition par spectroscopie IR. Donner l'unité de la grandeur portée en abscisse sur les spectres du **document ci-dessous**.



6. À l'aide du **document précédent**, comment peut-on affirmer que l'on ne détecte plus d'éthanol dans le produit obtenu ? Justifier clairement la réponse.

7. Le mécanisme de la réaction est présenté dans le **document ci-dessous**.



Quel est le rôle des ions  $H^+$  ? Justifier la réponse

8. Indiquer les types de réaction mises en jeu dans l'étape n°2 et l'étape n°4.

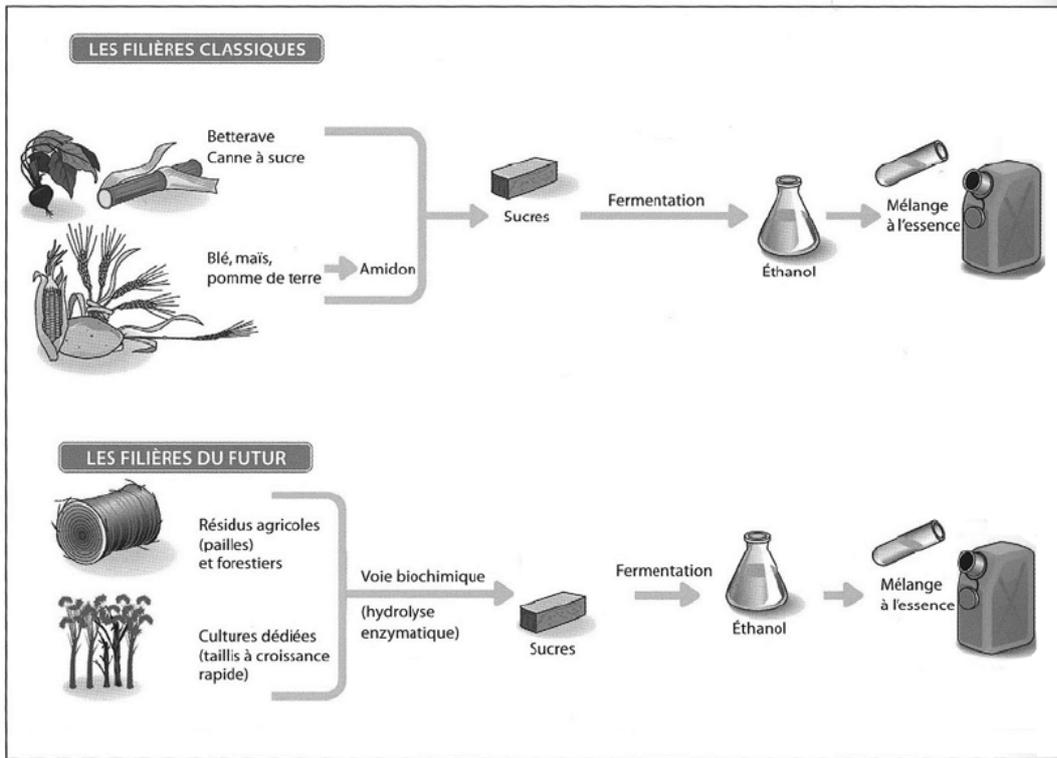
## B. Constituant d'un carburant

En s'aidant des **documents ci-dessous**, répondre à la problématique suivante, en dix lignes maximum.

**« Par rapport à la filière de première génération, quels sont les progrès apportés par la production de bioéthanol de deuxième génération ? »**

### Comparaison des filières classiques (première génération) et des filières du futur (deuxième génération)

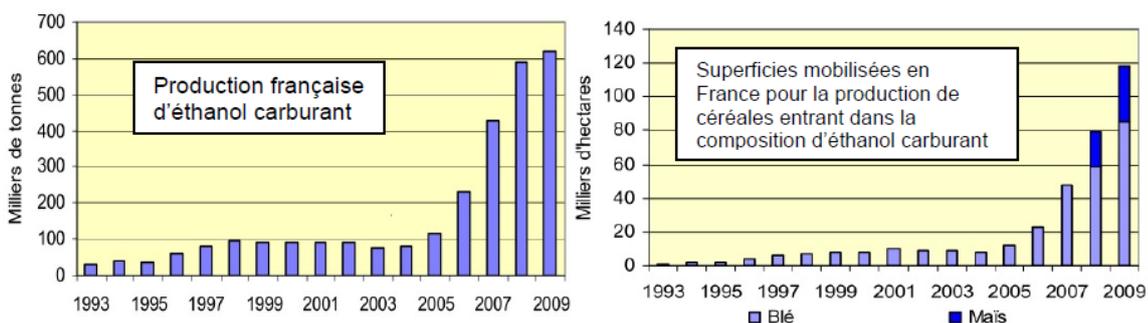
Les végétaux peuvent remplacer le pétrole dans la majorité des processus de l'industrie chimique. Ils ont l'avantage d'être renouvelables et biodégradables.



### Monopolisation des ressources en terres agricoles

La chimie du végétal doit rester vigilante. Les cultures déjà mises en place pour le bioéthanol à partir de cultures sucrières (betteraves, cannes à sucre) ou céréalière (maïs) sont sujettes à de vives critiques : des études récentes dénoncent la menace qu'elles font peser sur les forêts et écosystèmes naturels (...).

La culture intensive de céréales nécessite de grandes quantités d'engrais, qui induisent des rejets de  $N_2O$ . Ce gaz est trois cent fois plus nocif en termes d'effet de serre que le  $CO_2$ .



Émission de gaz à effet de serre pour des carburants d'origine différente

| Origine   | fossile | blé  | betterave | paille de blé | résidus forestiers |
|---|---------|------|-----------|---------------|--------------------|
| Emission de gaz à effet de serre (en g CO <sub>2eq</sub> /MJ) | 87,8    | 69,4 | 40,3      | 9,2           | 22,8               |

*well-to-wheels<sup>(1)</sup> analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context  
JRC technical reports 2013*

<sup>(1)</sup> du puits à la roue, c'est-à-dire de la production de la matière première jusqu'à son utilisation sous forme de carburant.

Une personne dispose sur son terrain d'une source qui lui permet d'alimenter le réservoir d'un circuit d'eau indépendant utilisé pour l'arrosage de son jardin ainsi que pour alimenter une machine à laver et un lavabo situés dans sa cave.

### Partie A : Problème de canalisation...

Malheureusement, son robinet ne coule plus depuis maintenant plusieurs jours. La canalisation est visiblement bouchée. La personne décide de vider le réservoir. Il observe de petites particules blanches dans l'eau de vidange et suppose qu'il s'agit de calcaire. Il décide alors d'introduire du Debouch'vit® (un déboucheur acide). Celui-ci donne entière satisfaction : l'eau s'écoule normalement à travers le robinet.

**A.1.** À l'aide du document ci-contre, écrire l'équation de dissolution du calcaire dans l'eau pure.

**A.2.** En utilisant les données du document précédent, expliquer pourquoi le calcaire se dépose fortement dans la machine à laver.

**A.3.** En s'appuyant sur le document ci-contre, écrire les équations de réactions successives du calcaire dissous avec les ions  $H^+_{(aq)}$ . Préciser alors la nature du gaz qui se dégage.

**A.4.** À l'aide des réponses précédentes, justifier pourquoi la solution acide permet d'augmenter la solubilité du calcaire et donc de déboucher la canalisation.

### Partie B : Étude d'un adoucisseur d'eau

Pour lutter contre ses problèmes de calcaire, une personne demande un devis personnalisé auprès de la société « Douce Aqua » afin de faire installer un adoucisseur d'eau.

| Le calcaire  |   |
|--|---|
| Le calcaire est un solide blanc qui se forme, soit par accumulation de fragments de squelettes ou de coquilles calcaires comme les coraux, soit par précipitation chimique ou biochimique de carbonate de calcium. |   |
| Le calcaire est un solide ionique, constitué d'ions carbonate de formule $CO_3^{2-}$ et d'ions calcium $Ca^{2+}$ . Sa formule chimique est $CaCO_3$ .  |   |
| Le calcaire réagit avec une solution acide en formant un gaz.  |   |
| <b>Données :</b>   | <b>Produits de solubilité de <math>CaCO_3</math> :</b> $Ks(CaCO_3) = 6,3 \cdot 10^{-9}$ à $25^\circ C$<br>$Ks(CaCO_3) = 2,0 \cdot 10^{-9}$ à $60^\circ C$ |

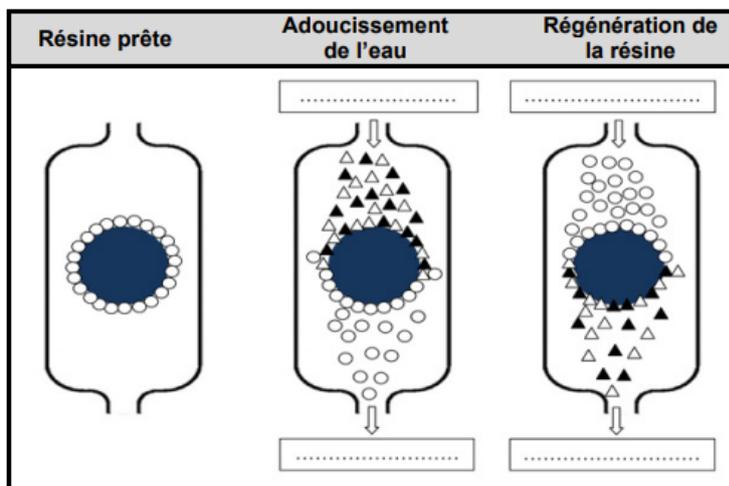
| Valeurs de pKa de quelques couples acide / base |      |
|---|------|
| Couple  | pKa  |
| $O_2, H_2O / HCO_3^-$                           | 6,4  |
| $HCO_3^- / CO_3^{2-}$                           | 10,3 |

| Principe de fonctionnement d'un adoucisseur   |  |
|---|--|
| <b>Fonctionnement d'un adoucisseur à résine :</b>   |  |
| Un adoucisseur à résine, [...] fonctionne grâce à une résine sur laquelle sont fixés des ions sodium ( $Na^+$ ). Les ions calcium [et magnésium] de l'eau dure sont échangés lors de leur passage sur la résine par des ions $Na^+$ . Lorsque tous les ions $Na^+$ de la résine sont consommés, il faut régénérer l'adoucisseur. On lui apporte alors une solution saturée en sel (chlorure de sodium $NaCl$ ) riche en ions $Na^+$ . De leur côté, les ions $Ca^{2+}$ [et $Mg^{2+}$ ] sont évacués à l'égout avec les eaux de rinçage. À chaque étape du processus, de l'eau est rejetée à l'égout, [...] ce qui entraîne une consommation d'eau supplémentaire. [...] |  |
| <b>Fonctionnement d'un adoucisseur au <math>CO_2</math> :</b>   |  |
| Un adoucisseur au $CO_2$ , technique assez nouvelle, est un appareil qui injecte du $CO_2$ dans l'eau, de façon proportionnelle au débit. Ce $CO_2$ va entrer en réaction avec l'eau et le calcaire, donc les carbonates, en transformant ceux-ci en bicarbonates solubles dans l'eau. Le calcaire n'existe plus mais les minéraux essentiels à la vie sont conservés. L'eau devient totalement douce. [...] À la différence du système à résine, l'eau ne contient pas de sodium (sel), généralement mauvais pour la santé [...]. Ce système ne nécessite ni régénération ni maintenance et ne provoque aucun rejet ni surconsommation. [...]                          |  |

**B.1.** À l'aide du document ci-dessus, compléter le schéma de fonctionnement d'une résine à l'aide des mots suivants :

**ions magnésium, solution saturée en sel, ions sodium, eau douce, eau usée, eau dure.**

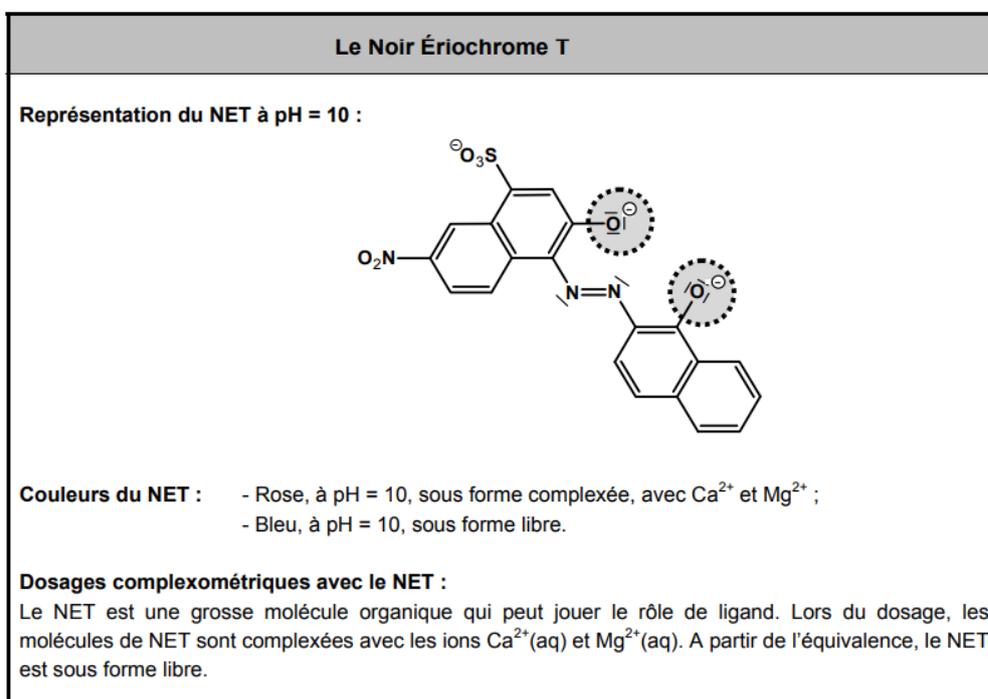
| Légende |             |
|---------|-------------|
| △       | ion calcium |
| ▲       | .....       |
| ○       | .....       |



**B.2.** Donner deux avantages cités dans le document précédent, d'un adoucisseur à dioxyde de carbone, par rapport à un modèle à résine.

**B.3.** Un technicien de la firme « Douce Aqua » doit déterminer la dureté de l'eau, c'est-à-dire la concentration en ions  $Mg^{2+}_{(aq)}$  et  $Ca^{2+}_{(aq)}$ , afin de choisir au mieux l'adoucisseur à installer. Pour doser ces ions, il réalise un dosage complexométrique, en utilisant un indicateur coloré de fin de réaction : le Noir Ériochrome T (noté aussi N.E.T.).

**B.3.1.** La représentation du N.E.T. est reportée sur le document ci-dessous



Dire si les sites entourés sont nucléophiles ou électrophiles. Justifier votre réponse.

**B.3.2.** Expliquer comment est repérée l'équivalence de ce dosage complexométrique, en vous aidant du document précédent.

**B.4.** Un prélèvement d'eau du robinet est effectué. On réalise le dosage :

- de  $V_0 = 100$  mL de cette eau, prélevé à la pipette avec un indicateur coloré de fin de réaction (NET) et 20 mL de solution tampon ammoniacal  $\text{pH} = 10$  ;
- par une solution d'EDTA à la concentration  $C_{\text{EDTA}} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Le volume équivalent vaut :  $V_{\text{éq}} = 19,5$  mL.

Incertitudes :

- sur la détermination de  $V_0$  :  $U(V_0) = 0,19$  mL
- sur la préparation de la solution :  $U(C_{\text{EDTA}}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- sur la détermination de  $V_{\text{éq}}$  :  $U(V_{\text{éq}}) = 1$  mL

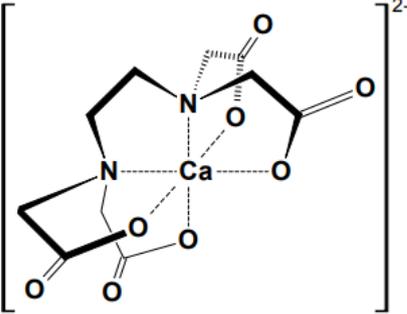
**Complexes métalliques avec l'EDTA**

L'EDTA (ou ion éthylène-diamine-tétra-acétate) est un ion polyatomique utilisé comme ligand dans les dosages des ions  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ . On le note  $\text{Y}^{4-}_{(\text{aq})}$ . Les équations des réactions de dosage peuvent s'écrire :

$$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{4-}_{(\text{aq})} = [\text{CaY}]^{2-}_{(\text{aq})}$$

$$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{4-}_{(\text{aq})} = [\text{MgY}]^{2-}_{(\text{aq})}$$

Le complexe entre l'EDTA et l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  a été représenté ci-dessous :



**B.4.1.** En utilisant le document ci-dessus, choisir le qualificatif adapté pour parler du ligand EDTA : monodentate, bidentate, hexadentate. Justifier.

**B.4.2.** Montrer alors que dans l'eau du robinet analysée, la concentration totale  $C$  en ions  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$  vaut : «  $C = 39,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ». Vous détaillerez votre calcul.

**B.4.3.** L'incertitude sur la détermination de  $C$ , associée à un intervalle de confiance de 95%, peut être calculée grâce à la relation suivante :

$$U(C) = 1,16 \times C \times \sqrt{\underbrace{\left(0,866 \times \frac{U(C_{\text{EDTA}})}{C_{\text{EDTA}}}\right)^2}_{\text{terme a}} + \underbrace{\left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2}_{\text{terme b}} + \underbrace{\left(\frac{U(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}_{\text{terme c}}}$$

Cette relation étant difficile à utiliser, on utilisera par la suite une relation simplifiée pour calculer  $U(C)$ .

|                                |   |  |  |
|--------------------------------|---|--|--|
| Terme dû à l'incertitude sur : | $C_{EDTA}$  | $V_0$ (pipette)                                  | $V_{eq}$ (burette)                                     |
| Terme du calcul                | $\mathbf{a} : \left(0,866 \times \frac{U(C_{EDTA})}{C_{EDTA}}\right)^2$ | $\mathbf{b} : \left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2$ | $\mathbf{c} : \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2$ |
| Valeur numérique               | $3,0 \cdot 10^{-6}$   | $3,7 \cdot 10^{-6}$                              |  |

- Calculer la valeur numérique du « terme c ».
- Comparer les différents termes a, b et c du tableau et justifier alors que l'on puisse utiliser la relation simplifiée ci-contre, pour déterminer l'incertitude U(C)
- Calculer alors l'incertitude U(C) à l'aide de la relation simplifiée.
- Exprimer alors le résultat du dosage sous la forme : « C = (..... +/- .....) mol.L<sup>-1</sup> ».

$$U(C) = 1,16 \times C \times \frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}$$

**B.4.4.** En utilisant le document suivant, déterminer alors le titre hydrotimétrique de l'eau. Exprimer le résultat sous la forme : « TH – U(TH) ≤ TH ≤ TH + U(TH) ».

| Dureté de l'eau et adoucisseurs   |                          |  |   |   |
|---|--------------------------|--|---|---|
| <b>Donnée :</b> Un degré français (noté « °f ») correspond à une concentration en ions Ca <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> et Mg <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> de 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . |                          |  |   |   |
| Qualificatif de l'eau   | peu dure                 | moyennement dure   | dure  | très dure   |
| Titre hydrotimétrique (en°f)  | de 0 à 15                | de 15 à 25   | de 25 à 42  | au-delà de 42                                     |
| Adoucisseur adapté  | Pas besoin d'adoucisseur | <b>Modèle n°1</b><br>599 euros<br>12L de résine              | <b>Modèle n°2</b><br>999 euros<br>24 L de résine          | <b>Modèle n°3</b><br>1400 euros<br>34 L de résine |
| Objectifs   | X                        | Confort (lutte contre la peau sèche, les cheveux rêches,...) | Protection des canalisations, des appareils ménagers,...) | Protection renforcée                              |

**B.4.5.** À l'aide de l'encadrement donné à la question précédente, déduire le qualificatif correspondant à l'eau du robinet du Chancevillois et proposer l'adoucisseur qui semble le plus adapté à son problème. Justifier.