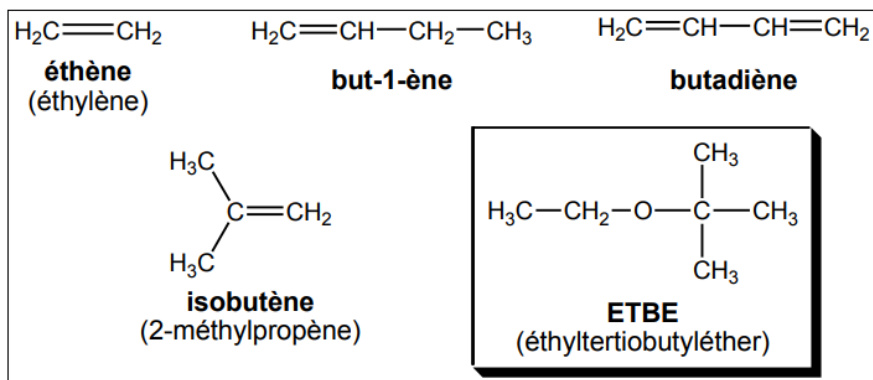
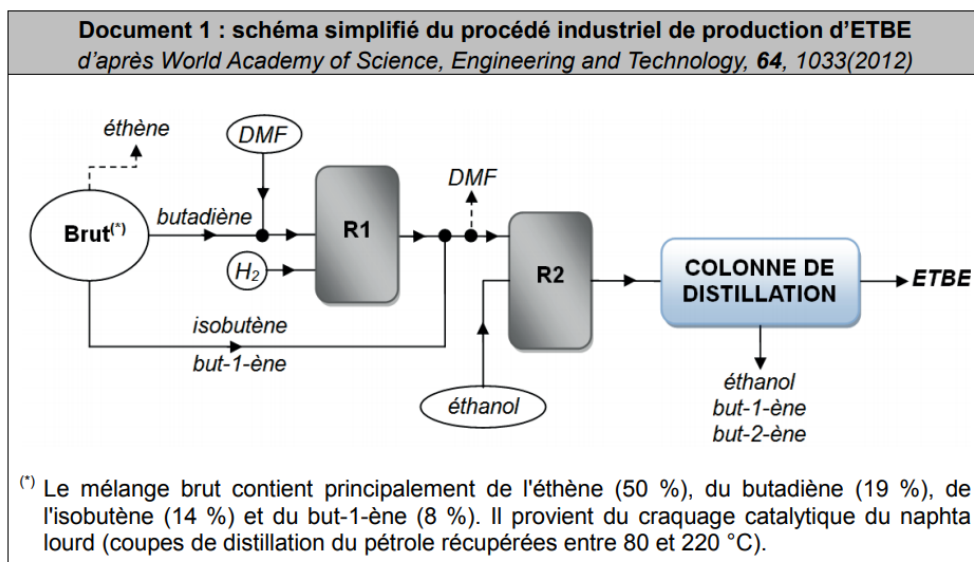


Étude du procédé industriel de synthèse de l'ETBE

L'éthyltertiobutyléther, noté ETBE, est un additif que l'on retrouve dans l'essence à hauteur de 15 % en volume pour le SP95 et le SP98 et jusqu'à 22 % pour le SP95-E10. Cet additif est synthétisé à partir d'éthanol d'origine agricole (40 %) d'une part, et d'isobutène et de but-1-ène, tous deux d'origine fossile (60 %) d'autre part, le tout en présence de résines sulfoniques qui constituent une source de protons H^+ (catalyseur). Les molécules mises en jeu au cours de la synthèse sont présentées ci-dessous :



Transformation du butadiène en but-1-ène et synthèse de l'ETBE



Le document 1 présente un schéma simplifié du procédé industriel de production d'ETBE. Le mélange brut issu du pétrole contient plusieurs composés mais seuls le but-1-ène et l'isobutène peuvent être utilisés pour la production d'ETBE. L'éthène est séparé du mélange et le butadiène est transformé en but-1-ène. Dans cette partie sont étudiées les synthèses du but-1-ène (dans le réacteur R1) et de l'ETBE (dans le réacteur R2). Dans le réacteur R1, le butadiène est dissous dans le diméthylformamide (DMF, solvant de la réaction) puis réagit avec du dihydrogène H_2 pour conduire à la formation de but-1-ène. Le DMF reste liquide dans les conditions de température (250 °C) et de pression (environ 20 bars) utilisées. Le catalyseur utilisé est du palladium adsorbé sur de l'alumine $Al_2O_3(s)$, à raison d'environ 1 %. Les questions de cette partie ont pour objectif d'étudier la réaction mise en jeu et de déterminer la masse de but-1-ène produite en une heure.

La vitesse v de formation du but-1-ène, à 250 °C, pour 1 kg de catalyseur, est donnée par :

$$v = 0,923 \times C_{\text{but}} \times \sqrt{C_{H_2}}$$

C_{but} et C_{H_2} : concentrations en butadiène et dihydrogène en mol.L^{-1}

V en mol.s^{-1} par kg de catalyseur

1. Catalyse de l'hydrogénation partielle du butadiène (réacteur R1)

1.1. Donner la définition d'un catalyseur.

1.2. D'un point de vue énergétique, donner la raison pour laquelle un catalyseur modifie la vitesse d'une transformation chimique.

1.3. Préciser s'il s'agit d'une catalyse homogène ou hétérogène. Justifier.

2. Réaction d'hydrogénation partielle du butadiène (réacteur R1)

2.1. Écrire l'équation de la réaction de transformation du butadiène en but-1-ène (les formules semi-développées sont données dans l'introduction).

2.2. Calculer la vitesse de la réaction, par kilogramme de catalyseur, sachant que, dans les conditions de température et de pression utilisées, la concentration en butadiène vaut

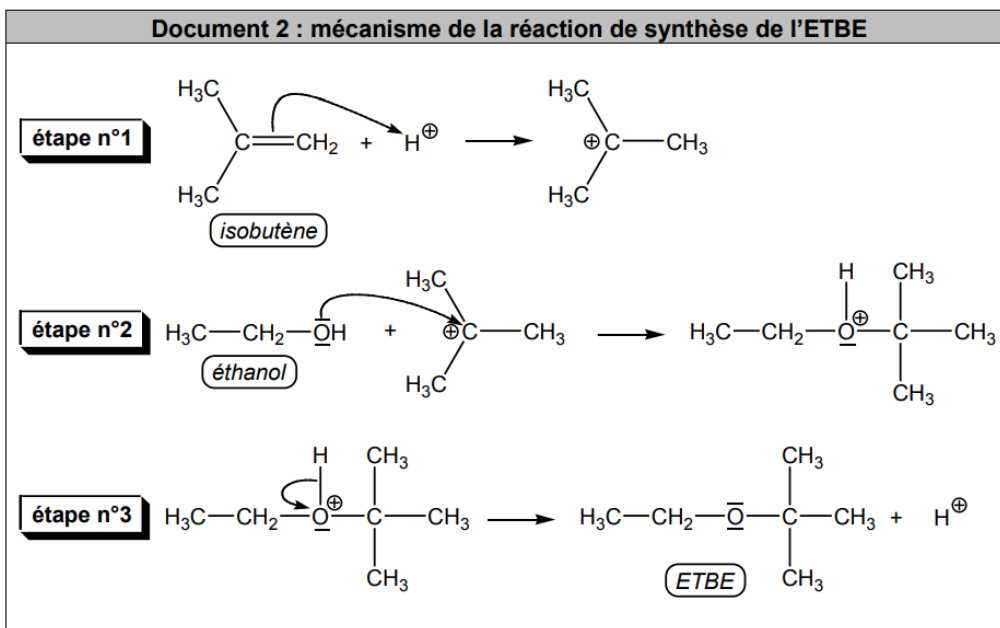
$$C_{\text{but}} = 0,203 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et celle de dihydrogène } C_{\text{H}_2} = 0,271 \text{ mol.L}^{-1} .$$

2.3. Vérifier que la masse de but-1-ène ($M = 56,10 \text{ g.mol}^{-1}$) produite à l'heure, est supérieure à 15 kg par kilogramme de catalyseur.

Le DMF et le but-1-ène sont ensuite séparés par distillation. Le DMF est recyclé.

3. Synthèse de l'ETBE (réacteur R2)

Le mélange de but-1-ène et d'isobutène est injecté, ainsi que de l'éthanol, dans un réacteur à remplissage (R2). Celui-ci contient un catalyseur, de la Lewatit K2631, qui est une résine sulfonique très poreuse : elle apporte les ions H^+ nécessaires pour la réaction entre l'isobutène et l'éthanol qui donne l'ETBE. Le mécanisme de la réaction est présenté dans le document 2.



La température d'injection des réactifs est de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Le débit est réglé pour que la température de sortie soit de $120 \text{ }^\circ\text{C}$, limite d'utilisation de la résine. La pression dans le réacteur R2 est de 20 bars.

3.1. Préciser si le processus mis en jeu dans le réacteur R2 est globalement endothermique ou exothermique. Justifier.

3.2. Écrire l'équation de réaction traduisant le bilan des trois étapes présentées dans le document 2

3.3. Parmi les dénominations suivantes, choisir celle qui définit la réaction de l'étape 2 :

élimination – substitution – addition – acide/base

Le 6 août 2012, le rover Curiosity s'est posé sur le sol de la planète Mars. Depuis, il analyse le sol martien grâce aux équipements scientifiques embarqués, en particulier le ChemCam.

Analyse du sol de Mars

Certains éléments chimiques repérés sur Mars, dont le baryum, peuvent être analysés facilement sur Terre, sous leur forme ionique, à l'aide de dosages essentiellement.

A. Dosage de l'élément baryum

Dans un laboratoire, on souhaite doser par conductimétrie la concentration en ions baryum d'une solution inconnue. On dose un volume $V_1 = 10,0$ mL de cette solution par une solution titrante de sulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(aq)} ; \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire égale à $C_0 = 0,103 \text{ mol.L}^{-1}$

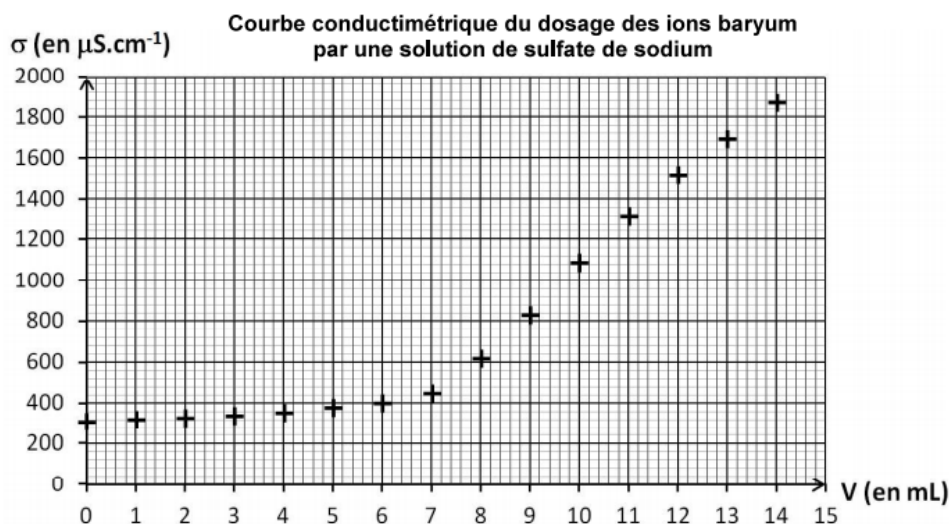
1. La réaction de dosage s'écrit $\text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} = \text{BaSO}_{4(s)}$

Grace aux données du document, compléter le tableau, afin de justifier l'allure de la courbe de dosage

conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25°C

Ions	Formule	Conductivité molaire ionique λ en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
Baryum	Ba^{2+}	12,73
Sodium	Na^+	7,14
Sulfate	SO_4^{2-}	16,00

	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
Évolution de la conductivité : lecture graphique		
Justification : espèces influençant la conductivité et leur évolution		

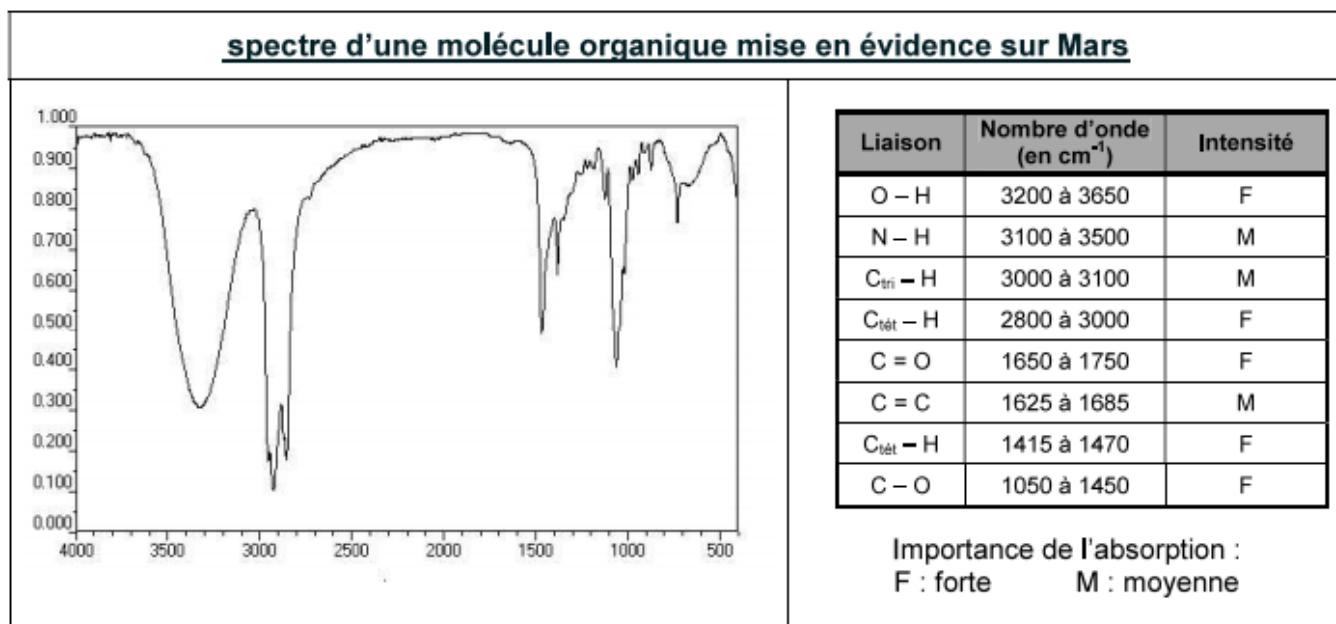


- Définir l'équivalence et en déduire une relation entre le volume équivalent V_{eq} , le volume V_1 de la prise d'essai, la concentration C_1 en ions baryum de la solution inconnue et la concentration de la solution titrante C_0 .
- Déterminer le volume V_{eq} obtenu lors du dosage. Faire apparaître la méthode sur la courbe
- Déterminer la concentration C_1 en ions baryum
- D'après la méthode de dosage, l'incertitude relative sur la détermination de C_1 a été évaluée à $\frac{U(C_1)}{C_1} = 0,020$. Calculer l'incertitude $U(C_1)$ et donner le résultat du dosage sous la forme d'un encadrement

B. Identification de molécules organiques

Des molécules organiques ont été aussi mises en évidence sur Mars et nécessitent des méthodes d'analyse spécifiques telles que les spectroscopies IR ou RMN du proton.

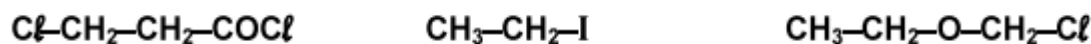
- Indiquer quel type de spectroscopie est utilisé dans le document suivant ; nommer les grandeurs en abscisse, puis en ordonnée du graphe



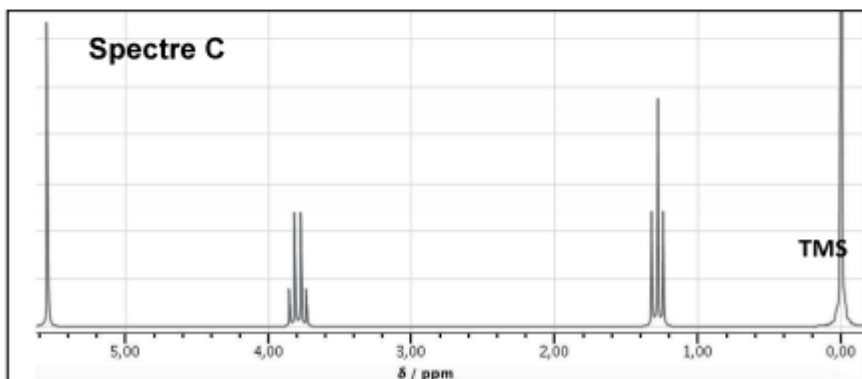
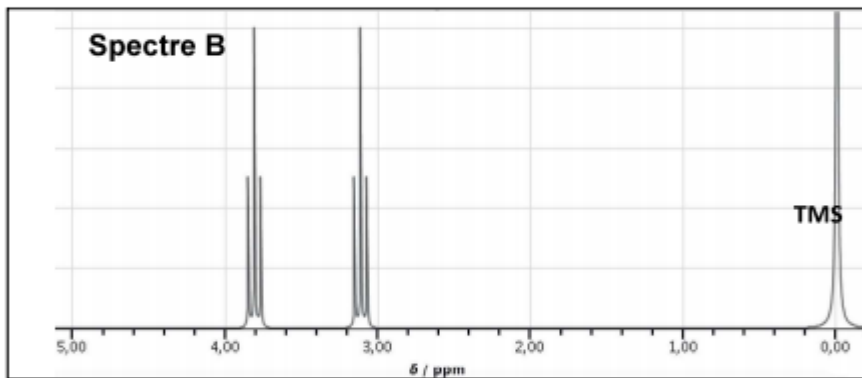
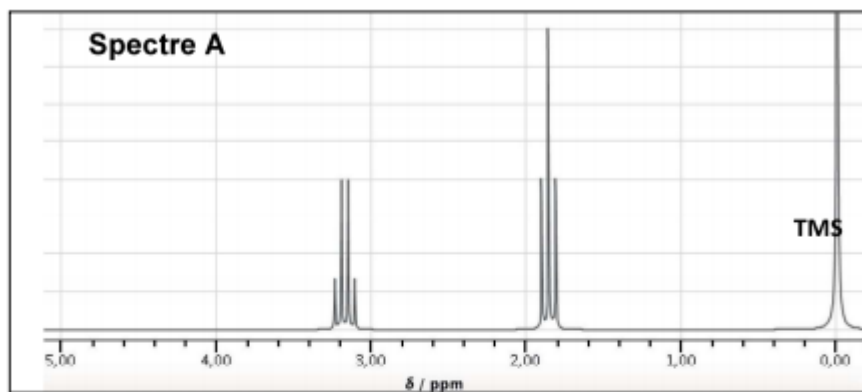
- retrouver parmi les 2 molécules ci-dessous celle qui correspond au spectre du document précédent ; justifier la réponse



- le document ci-dessous propose 3 spectres RMN à relier à 3 molécules ; associer chaque molécule à l'un des 3 spectres, en justifiant la réponse.



spectres de RMN



Vers un retour du lamantin dans la baie des Marins

Le lamantin, aussi appelé « vache de mer », est un mammifère herbivore vivant dans les eaux saumâtres et marécageuses. Comme beaucoup d'espèces, le lamantin est menacé de disparition. Le parc national d'une île des Antilles a décidé de réintroduire l'espèce menacée sur l'île.

Pour accueillir le lamantin, un bassin est aménagé et alimenté en eau de la Baie des Marins aux Antilles. Dans le bassin, un système de régulation du niveau d'eau est installé. Avant l'introduction du lamantin, l'eau doit être analysée afin de s'assurer qu'elle convient au milieu de vie du mammifère.

Etude de la salinité de l'eau du bassin

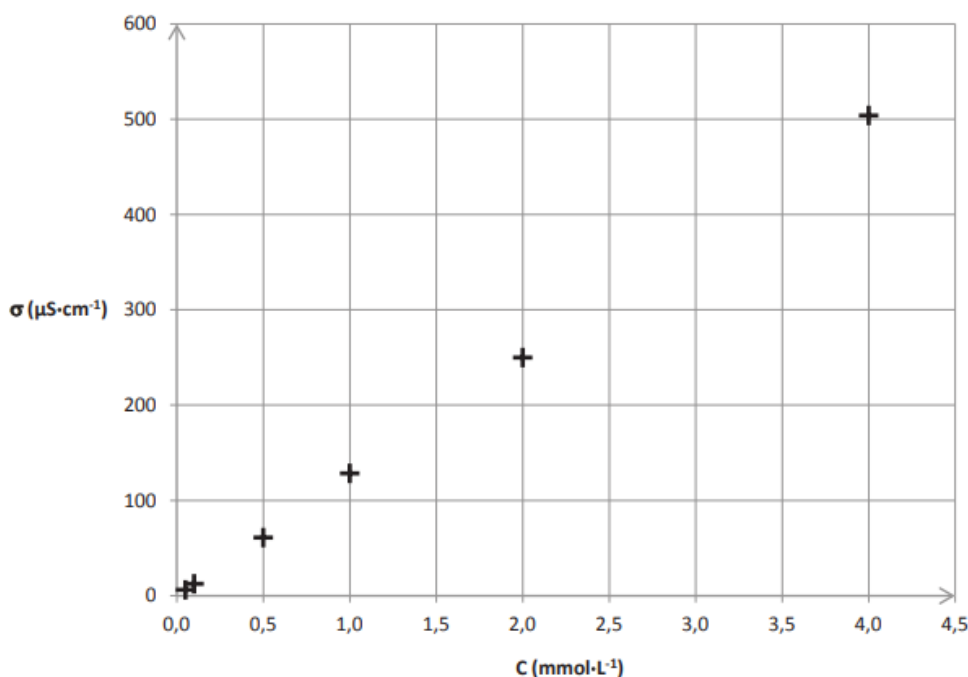
Le technicien du parc national prélève un échantillon d'eau de la Baie des Marins et réalise un dosage conductimétrique par étalonnage du chlorure de sodium de l'échantillon. Pour simplifier, on considère que la salinité de l'eau est due uniquement au chlorure de sodium présent dans l'eau.

1. Écrire l'équation de dissolution du chlorure de sodium NaCl dans l'eau.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_s associée à la réaction de dissolution.
3. Afin de procéder au dosage, le technicien prépare une gamme de solutions filles à partir d'une solution mère S_0 de chlorure de sodium de concentration molaire $C_0 = 4,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Sachant que $K_s = 39$, calculer la valeur du quotient réactionnel Q_{r0} dans le cas de la solution S_0 . Indiquer si la solution est saturée. Justifier la réponse.

4. Il mesure ensuite la conductivité de chaque solution et obtient le graphique du document ci-dessous

Courbe d'étalonnage



Donner le nom de la manipulation chimique utilisée pour préparer les solutions filles. Déterminer le volume V_0 de la solution S_0 prélevé pour préparer 50,0 mL de la solution S_1 de concentration molaire $C_1 = 2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

5. Le technicien mesure la conductivité de l'eau de la Baie des Marins diluée 10 fois. Il obtient $\sigma_{\text{exp}} = 350 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.1. En utilisant le document précédent, déterminer la concentration molaire C_{exp} de l'eau diluée de la Baie des Marins.






5.2. En déduire la concentration molaire C_{Baie} de l'eau de la Baie des Marins.

5.3. En utilisant l'introduction du sujet et les documents suivants, dire si l'eau du bassin est adaptée à la vie du lamantin.

salinité des eaux			
La salinité est l'une des caractéristiques physico-chimiques de l'eau. Elle mesure la concentration en sels dissous (chlorure de sodium, chlorure de magnésium, sulfate de magnésium, etc.) dans l'eau au travers de la conductivité électrique. La salinité est une grandeur souvent exprimée en gramme de sel par kilogramme d'eau salée ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).			
<i>d'après http://www.futura-sciences.com/</i>			
On appelle « eau saumâtre » une eau salée non potable, de salinité inférieure à celle de l'eau de mer. On trouve donc des eaux saumâtres partout où l'eau de mer se mêle à de l'eau douce, c'est-à-dire dans les lagunes et les estuaires où la mer à marée haute pénètre dans les terres.			
Nature de l'eau	Eau douce	Eau saumâtre	Eau de mer
Salinité ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0 à 0,5	1 à 10	35

masse molaire atomique						
Atome	H	O	Na	K	Mg	Cl
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,00	16,0	23,0	39,1	24,3	35,5

6. Le titrage direct des ions chlorure peut aussi être utilisé pour déterminer la salinité de l'eau du bassin. Dans le document suivant, deux titrages directs des ions chlorure sont présentés. Choisir, en justifiant, le titrage des ions chlorure qui est le moins dangereux pour la santé du technicien

titrages directs des ions chlorure							
<ul style="list-style-type: none"> Équation de réaction de titrage : $\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ Titrage colorimétrique : Prélever un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de l'échantillon à analyser et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 1 mL d'une solution saturée de chromate de potassium ($\text{K}^{+} + \text{CrO}_4^{2-}$)(aq). Titrer les ions chlorure de l'échantillon par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$)(aq). Titrage conductimétrique : Prélever un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de l'échantillon à analyser et l'introduire dans un bécher. Titrer les ions chlorure de l'échantillon par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$)(aq) en suivant la variation de conductivité au fur et à mesure du dosage. Sécurité : 							
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Espèces chimiques</th> <th>Pictogrammes de sécurité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$)(aq)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Solution saturée de chromate de potassium ($\text{K}^{+} + \text{CrO}_4^{2-}$)(aq)</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Espèces chimiques	Pictogrammes de sécurité	Solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$)(aq)		Solution saturée de chromate de potassium ($\text{K}^{+} + \text{CrO}_4^{2-}$)(aq)		
Espèces chimiques	Pictogrammes de sécurité						
Solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$)(aq)							
Solution saturée de chromate de potassium ($\text{K}^{+} + \text{CrO}_4^{2-}$)(aq)	