

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

Série : Sciences et Technologies de Laboratoire

**Spécialité : Sciences Physiques et Chimiques en
Laboratoire**

SESSION 2018

**Sous-épreuve écrite de sciences physiques et
chimiques en laboratoire**

Jeudi 21 juin 2018

Coefficient de la sous-épreuve : 4

Ce sujet est prévu pour être traité en deux heures.

**Les sujets de CBSV et de sciences physiques et chimiques en
laboratoire seront traités sur des copies séparées.**

L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

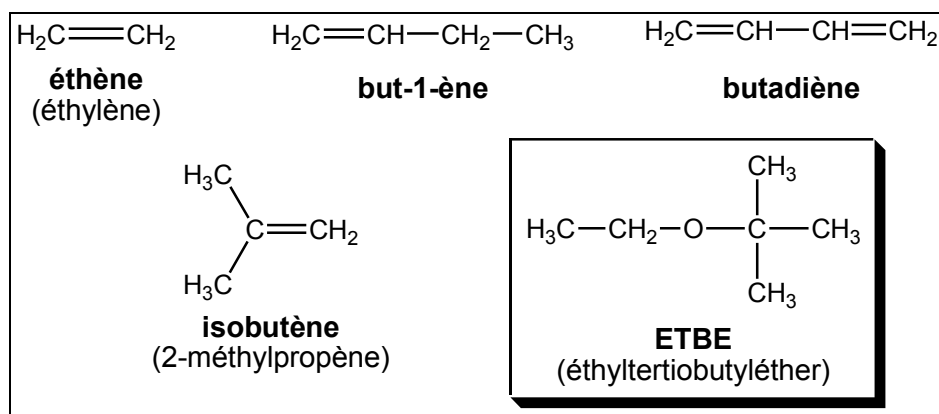
Ce sujet comporte **10** pages.

La page 10 est à rendre avec la copie

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 :



Le sujet porte sur plusieurs parties du procédé de synthèse de l'ETBE et son utilisation en tant qu'additif selon les trois parties ci-dessous :

- A. Transformation du butadiène en but-1-ène et synthèse de l'ETBE (6 points)**
- B. Régulation de température et contrôles analytiques (10 points)**
- C. Effets des additifs dans l'essence (4 points)**

Les trois parties sont indépendantes, le candidat peut les traiter dans l'ordre de son choix.
Les documents sont réunis à la fin de l'énoncé.

A. Transformation du butadiène en but-1-ène et synthèse de l'ETBE (6 points)

Le **document 1** (page 7) 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 :

$$v = 0,923 \times C_{but} \times \sqrt{C_{H_2}} \quad C_{but}, C_{H_2} : \text{concentrations en butadiène et dihydrogène en mol}\cdot\text{L}^{-1};$$

v en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ par kg de catalyseur

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

A.1.1. Donner la définition d'un catalyseur.

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

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

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

A.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).

A.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 $C_{but} = 0,203 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle de dihydrogène $C_{H_2} = 0,271 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A.2.3. Vérifier que la masse de but-1-ène ($M = 56,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 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.

A.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** (page 7).

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

- A.3.1.** Préciser si le processus mis en jeu dans le réacteur R2 est globalement endothermique ou exothermique. Justifier.
- A.3.2.** Écrire l'équation de réaction traduisant le bilan des trois étapes présentées dans le **document 2** (page 7).
- A.3.3.** Parmi les dénominations suivantes, choisir celle qui définit la réaction de l'étape 2 :
élimination – substitution – addition – acide/base

B. Régulation de température et contrôles analytiques (10 points)

Dans cette partie sont étudiées :

- la régulation de température à la sortie du réacteur R2,
- la composition des liquides à la sortie du réacteur R2 et de la colonne de distillation (voir **document 1**, page 7).

Pour rappel, la température de sortie du réacteur R2 doit être maintenue à 120 °C en agissant sur le débit d'entrée. Pour cela on utilise une boucle de régulation dont le schéma de principe est donné sur la **figure 1** de l'**annexe à rendre avec la copie** (page 10).

B.1. Régulation de la température en sortie du réacteur R2

- B.1.1.** Parmi les termes ci-dessous, identifier la perturbation Z, la grandeur réglée M et la grandeur réglante Y :

*température du mélange de sortie – débit du mélange d'entrée –
température du mélange injecté*

- B.1.2.** Donner la grandeur physique associée à la consigne W.
- B.1.3.** Compléter le schéma fourni en **annexe à rendre avec la copie (figure 1, page 10)** avec les 4 termes (Z, M, Y et W).

Industriellement, on fait appel à un capteur-transmetteur pour convertir la température T (0 à 500 °C) en intensité électrique i (4 à 20 mA).

Pour déterminer la précision du capteur-transmetteur, on réalise n essais consécutifs (n = 6) à la température de 100 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| Essais | n°1 | n°2 | n°3 | n°4 | n°5 | n°6 |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| i (mA) | 7,18 | 7,21 | 7,19 | 7,20 | 7,18 | 7,17 |

Pour un mesurande X, l'incertitude est donnée par : $U(X) = k \cdot \frac{\sigma(X)}{\sqrt{n}}$

où n est le nombre de mesures effectuées, $\sigma(X)$ l'écart-type et k le coefficient de Student.

Pour les 6 mesures effectuées, un niveau de confiance de 95 % correspond à k = 2,57.

- B.1.4.** Déterminer la moyenne \bar{i} des valeurs du tableau ci-dessus.
- B.1.5.** Déterminer l'incertitude élargie U(i) donnant un intervalle de confiance de 95 %, sachant que l'écart-type vaut $\sigma(i) = 1,47 \times 10^{-2}$ mA.
- B.1.6.** Exprimer correctement le résultat sous la forme $i = \bar{i} \pm U(i)$.
- B.1.7.** Le constructeur indique sur le capteur-transmetteur une précision de 1 %. Indiquer si les mesures réalisées sont cohérentes avec cette valeur en justifiant la réponse.

B.2. Contrôle de la composition des liquides en sortie de R2

Le produit sortant du réacteur R2 contient principalement :

- de l'ETBE,
- de l'éthanol,
- du but-1-ène,
- du but-2-ène (isomères E et Z).

Il est important de pouvoir estimer le taux d'ETBE dans le mélange à la sortie du réacteur R2 pour gérer au mieux la suite du procédé. La connaissance de l'indice de réfraction du mélange permet d'accéder au pourcentage massique d'ETBE.

Une partie du dispositif de mesure de l'indice de réfraction est schématisée sur la **figure 2** de l'**annexe à rendre avec la copie** (page 10) : la détection du rayon limite sortant du prisme est réalisée automatiquement grâce à l'analyse de la plage d'éclairage d'une barrette CCD. On en déduit la valeur de l'angle r_2 qui permet de déterminer la valeur de l'indice de réfraction n .

On considérera que l'indice de réfraction de l'air n_{air} est égal à 1,000.

B.2.1. Compléter le schéma fourni en **annexe à rendre avec la copie** (**figure 2**, page 10) pour faire apparaître l'angle d'incidence i_1 et l'angle de réfraction r_1 au point d'incidence I.

Le prisme utilisé présente un angle au sommet A de $60,00^\circ$ et un indice de réfraction de valeur $N = 1,702$. La barrette CCD (3600 pixels, taille d'un pixel : $8 \mu\text{m}$) est située à une distance $d = 50,00 \text{ mm}$ du prisme. Lors du fonctionnement, le rayon limite est détecté par le $1090^{\text{ème}}$ pixel situé au-delà du pixel central (voir **figure 2** de l'**annexe à rendre avec la copie**, page 10).

B.2.2. À l'aide des informations ci-dessus et en vous appuyant sur la **figure 2**, montrer que l'angle r_2 vaut $9,89^\circ$.

B.2.3. Donner l'expression littérale reliant les angles i_2 et r_2 à l'aide de la deuxième loi de Descartes (ou loi de la réfraction) appliquée au point I'.

B.2.4. L'application de la loi de Descartes aux points I et I' permet de déterminer l'indice de réfraction n du liquide grâce à la relation suivante :

$$n = N \times \sin\left(A - \arcsin\left(\frac{\sin r_2}{N}\right)\right), \text{ qui devient ici } n \approx N \times \sin(A - 5,794^\circ)$$

Faire l'application numérique pour déterminer la valeur de l'indice de réfraction n du liquide sortant du réacteur R2.

B.2.5. Déterminer le pourcentage massique en ETBE du produit sortant du réacteur en exploitant et en complétant le graphique de la **figure 3** en **annexe à rendre avec la copie** (page 10)

B.3. Contrôle spectroscopique en sortie de colonne de distillation

L'ETBE est ensuite séparé de l'éthanol en excès, du but-1-ène et du but-2-ène (E et Z) toujours présents, par le biais d'une colonne de distillation (voir **document 1**, page 7). Pour vérifier que l'ETBE est effectivement débarrassé de l'éthanol en excès, on réalise un spectre infrarouge du liquide (voir **document 3**, page 8) à la sortie de la colonne de distillation.

À partir des **documents 3 et 4** (page 8), indiquer si le composé final contient encore de l'éthanol. Justifier la réponse.

C. Effets des additifs dans l'essence (4 points)

C.1. Enthalpie de vaporisation

À partir du **document 5** (page 9) et de vos connaissances, répondre aux questions ci-dessous.

C.1.1. Définir la notion d'enthalpie massique de vaporisation.

C.1.2. Expliquer pourquoi la forte valeur de l'enthalpie de vaporisation de l'éthanol peut poser des problèmes de « démarrage à froid », c'est-à-dire lorsque le moteur du véhicule est encore froid.

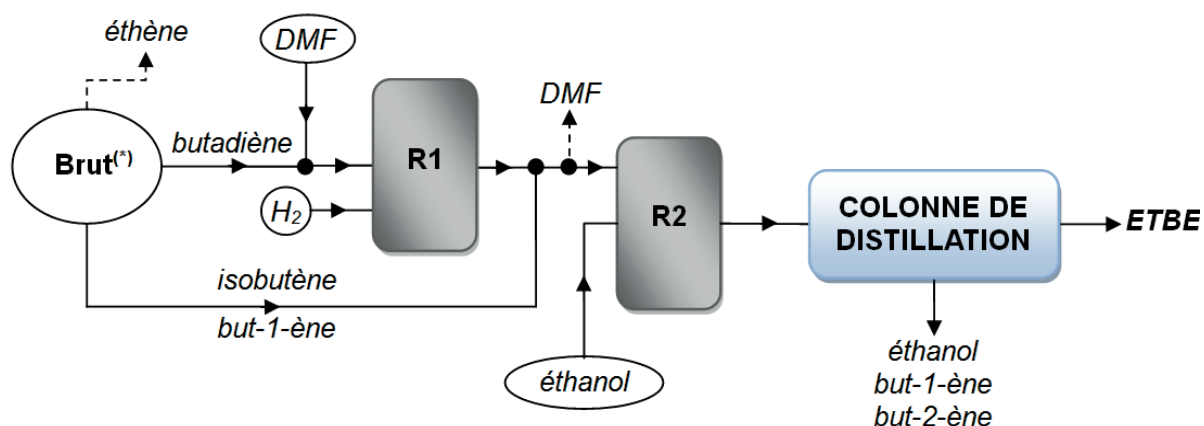
C.2. Avantages et inconvénients d'un additif

À partir des **documents 5 et 6** (page 9), répondre aux questions ci-dessous.

C.2.1. Donner le (ou les) intérêt(s) à introduire un additif (ETBE ou éthanol) à l'essence.

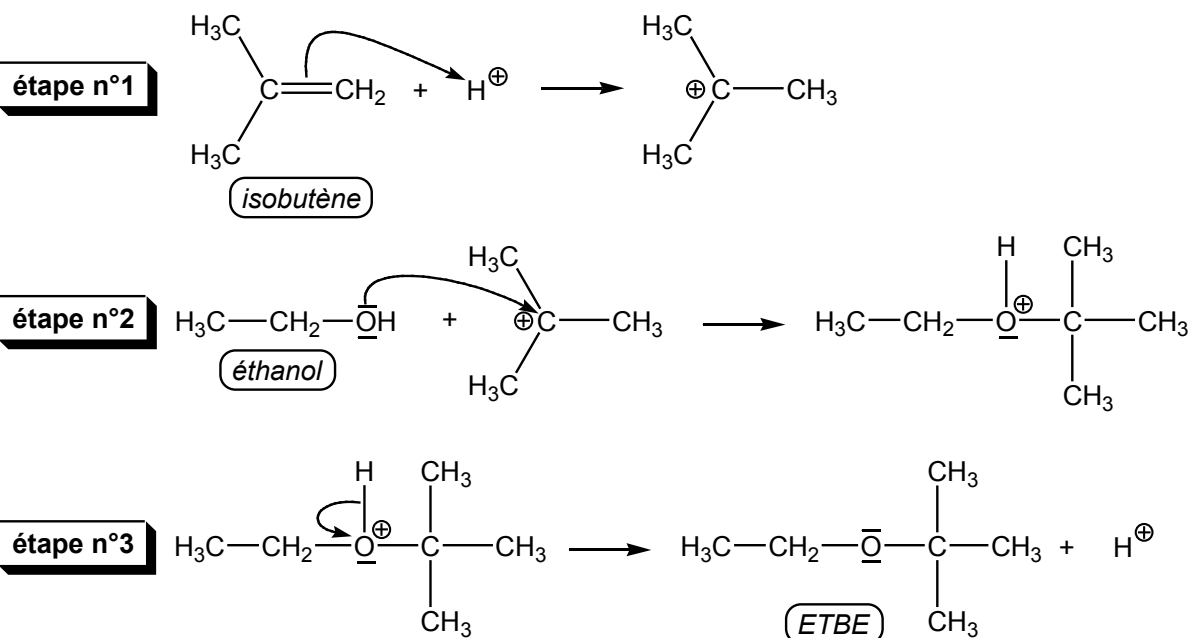
C.2.2. Préciser les avantages et les inconvénients de l'ETBE par rapport à l'éthanol.

Document 1 : schéma simplifié du procédé industriel de production d'ETBE
 d'après World Academy of Science, Engineering and Technology, 64, 1033(2012)

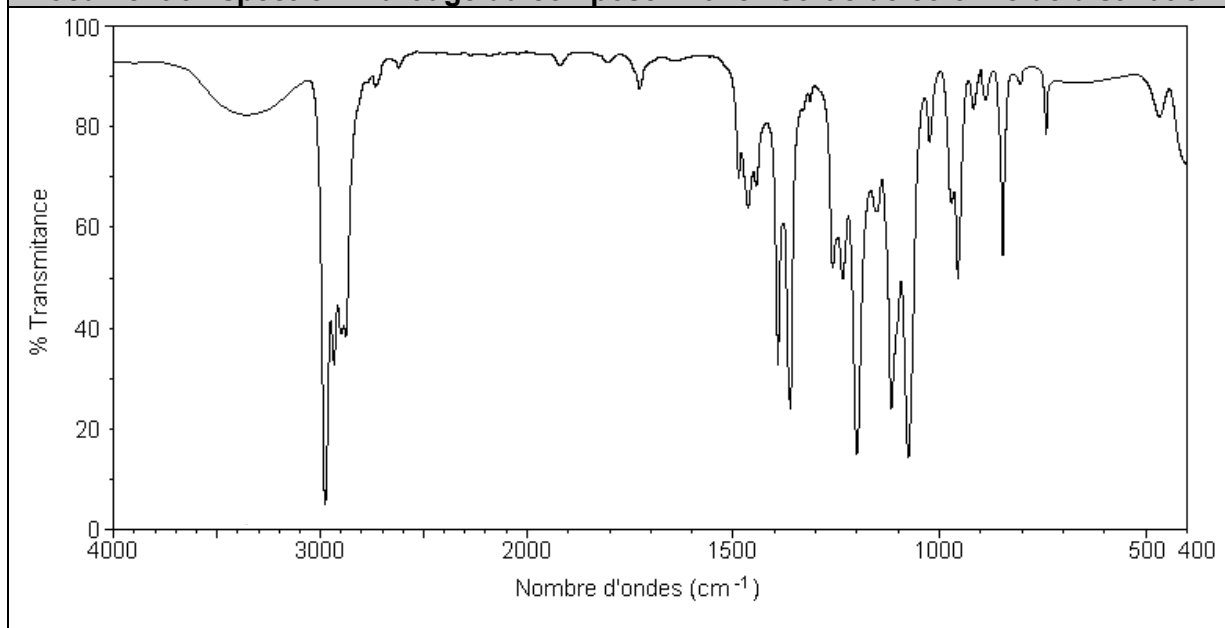


(*) Le mélange brut contient principalement de l'éthène (50 %), du butadiène (19 %), de l'isobutène (14 %) et du but-1-ène (8 %). Il provient du craquage catalytique du naphta lourd (coupes de distillation du pétrole récupérées entre 80 et 220 °C).

Document 2 : mécanisme de la réaction de synthèse de l'ETBE

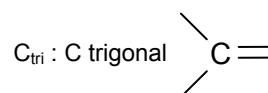
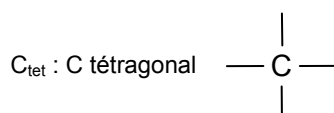


Document 3 : spectre infrarouge du composé final en sortie de colonne de distillation



Document 4 : table des nombres d'onde des vibrations en spectroscopie infrarouge

| Liaison | Nature de la vibration | Nombre d'onde (cm ⁻¹) |
|--|------------------------|-----------------------------------|
| O-H | Élongation | 3200-3600 |
| C _{tri} -H | Élongation | 3030-3100 |
| C _{tet} -H | Élongation | 2850-2970 |
| O-H acide carboxylique | Élongation | 2500-3200 |
| C=O ester | Élongation | 1735-1750 |
| C=O aldéhyde / cétone | Élongation | 1700-1740 |
| C=O acide carboxylique | Élongation | 1700-1725 |
| C=C | Élongation | 1620-1690 |
| C _{tet} -H | Déformation | 1430-1470 |
| C _{tet} -H (CH ₃) | Déformation | 1370-1390 |
| C _{tet} -OH | Élongation | 1010-1200 |



**Document 5 : caractéristiques de l'essence standard (SP95)
et de deux additifs (éthanol et ETBE)**

| Caractéristiques | Essence standard | Éthanol | ETBE |
|--|------------------|---------|--------|
| Masse volumique (kg.L ⁻¹) | 0,755 | 0,794 | 0,750 |
| Pouvoir calorifique (kJ.L ⁻¹) | 32 389 | 21 283 | 26 910 |
| Enthalpie de vaporisation (kJ.kg ⁻¹) | 289 | 854 | 321 |
| Indice d'octane RON ^(*) | 95 | 120 | 118 |

(*) Un indice d'octane élevé permet une augmentation du taux de compression du moteur et une amélioration du rendement.

La combustion du carburant ne peut se faire que si le mélange est gazeux.
Par ailleurs, le mélange éthanol hydraté/essence peut se séparer en deux phases (démixtion) dont aucune n'est adéquate pour les moteurs, nécessitant de protéger le système de distribution de la présence d'eau, d'injecter l'éthanol le plus tard possible (au chargement des camions), d'incorporer l'éthanol anhydre dans des proportions maximales de 25 %.

L'ETBE est miscible en toutes proportions avec l'essence.
Par ailleurs, sa biodégradabilité est faible, ce qui a fait de son utilisation un problème environnemental, en particulier pour les nappes phréatiques.

Sources :

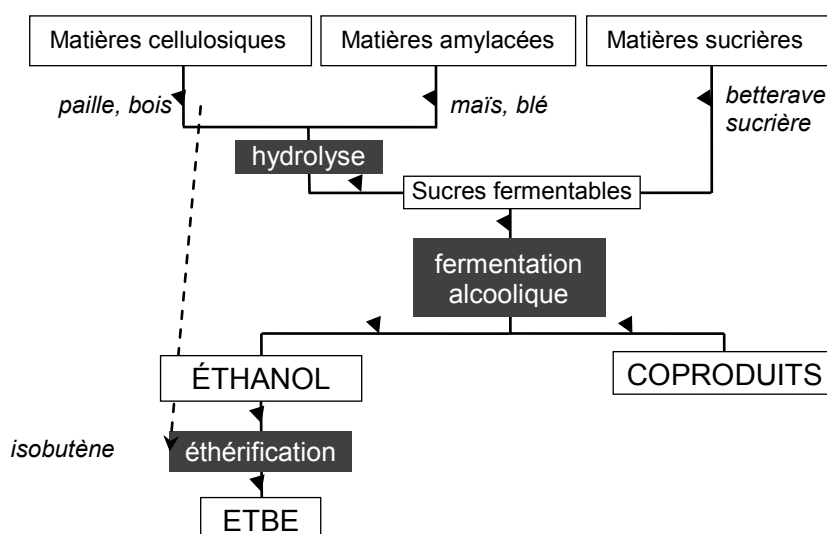
- « **Enjeux technologiques et écologiques majeurs des biocarburants** », Anne-Lise HANTSON et Diane THOMAS, Congrès Français de Thermique, SFT2010.
- Thèse de Cédric MALANDAIN, soutenue le 21 Décembre 2007 à l'ENS de Lyon
- Site de l'Institut Français du Pétrole – Énergies Nouvelles (www.ifpenergiesnouvelles.fr)

Document 6 : la filière biocarburant essence en France

D'après document du Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, DGEMP (Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières), modifié le 19/09/2006

Comme l'indique le schéma ci-dessous, l'éthanol utilisé notamment dans la synthèse de l'ETBE, peut être fabriqué à partir de la biomasse selon trois procédés :

- la voie cellulosique,
- la voie amylicée,
- la voie sucrière.



ANNEXE à rendre avec la copie

Figure 1 (question B.1.3.) : schéma de la boucle de régulation de température du réacteur R2

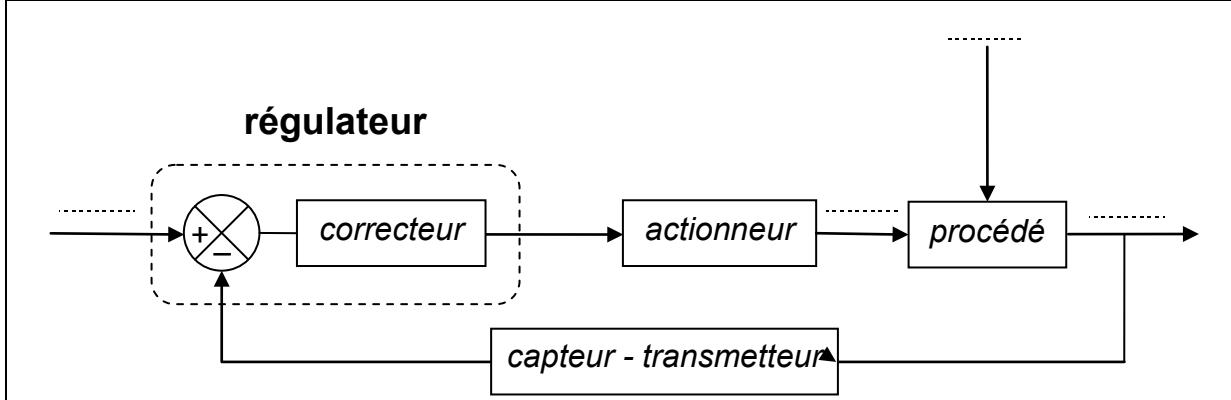


Figure 2 : schéma simplifié, en coupe, du dispositif de mesure de l'indice de réfraction en sortie du réacteur R2 (questions B.2.1. et B.2.2.)

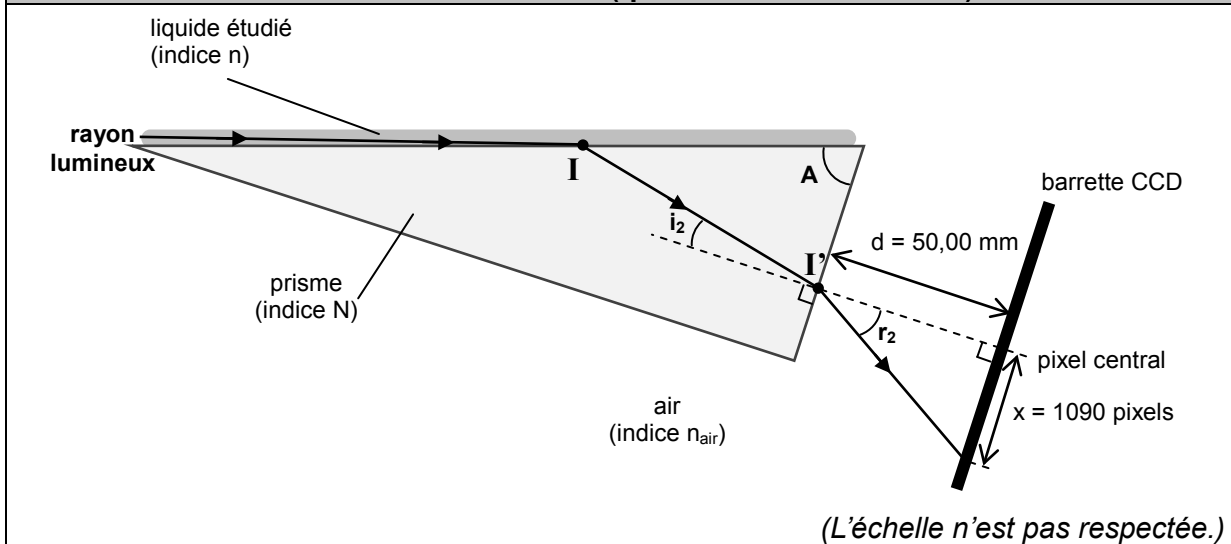


Figure 3 : indice de réfraction à 25 °C du mélange sortant du réacteur R2

