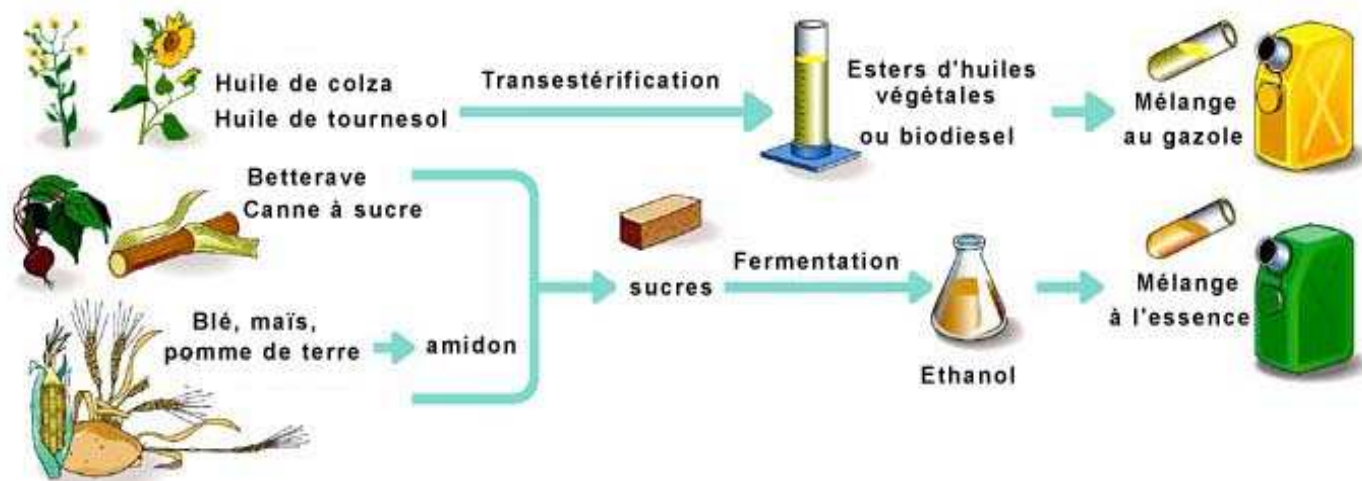


Manipulation n°1 : Etude d'un biocarburant

LE BIOETHANOL

Les essences usuelles (super 95 et 98) sont des mélanges complexes d'hydrocarbures pétroliers. La composition en hydrocarbures dépend de facteurs comme l'origine du pétrole brut soumis au raffinage et les conditions de

LES FILIÈRES CLASSIQUES



raffinage. En général, les hydrocarbures comportent une chaîne de 4 à 12 atomes de carbone; ce sont principalement des alcanes linéaires, des alcanes ramifiés, des cyclanes et des composés aromatiques. Normalement, l'essence renferme de l'hexane (1,5-3,0 %) et du benzène (0,5-2,0 %) qui sont considérés comme toxiques auxquels on a ajouté des additifs qui apportent des propriétés particulières : éthers (amélioration de l'indice d'octane), détergents et surfactants (lutte contre les phénomènes d'encrassement du moteur), colorants etc...

Le **bioéthanol** est un biocarburant destiné aux moteurs à essence. Les végétaux contenant du saccharose (betterave, canne à sucre...) ou de l'amidon (blé, maïs...) peuvent être transformés pour donner du bioéthanol, obtenu par fermentation du sucre extrait de la plante sucrière ou par distillation de l'amidon du froment ou du maïs. On parle généralement de filière "sucre" pour désigner cette filière de production du bioéthanol. Cet éthanol d'origine biologique n'est rien d'autre que de l'alcool éthylique, le même que celui que l'on trouve dans toutes les boissons alcoolisées. Il peut être mélangé à l'essence en des proportions allant de 5 à 85 %. Au-delà de 20 % des adaptations aux moteurs de voitures sont nécessaires. La filière "sucre" est très développée au Brésil, où le bioéthanol de canne à sucre couvre 22 % des besoins nationaux en carburant, ainsi qu'aux USA, où l'essence contient du bioéthanol (principalement de maïs) à hauteur de 10 %.

En France, le biocarburant commercialisé contient 5 % de bioéthanol.

En Europe, les pétroliers préfèrent transformer l'éthanol en ETBE (éthyl tertio butyl éther) qui peut être incorporé à l'essence jusqu'à hauteur de 15 %. L'ETBE aurait l'avantage d'être mieux adapté aux moteurs. En effet, l'incorporation directe de l'éthanol à l'essence pose certaines difficultés techniques : le mélange essence/éthanol a une pression de vapeur plus élevée et tolère mal la présence de traces d'eau. Ces difficultés peuvent néanmoins être surmontées par une reformulation des bases essence et par l'élimination des traces d'eau dans les cuves.

La production de bioéthanol dans le monde

En 2003, la production mondiale de bioéthanol s'est élevée à 22 milliards de litres, dont quelque 620 millions dans l'Union européenne.

Les USA sont les deuxièmes producteurs mondiaux de bioéthanol. Leur production s'élevait à 6,21 millions de mètres cubes en 2001 et 10,2 millions de mètres cubes en 2003. En 2006, 10 % de la production de maïs est transformée en biocarburants aux Etats-Unis (Source principale Wikipédia)

Aspect écologique

En théorie, la combustion du bioéthanol émet dans l'atmosphère une quantité de CO_2 équivalente à celle consommée par la photosynthèse, lors de la croissance du végétal. Le bilan est donc théoriquement nul.

En fait tout dépend de la manière dont cet éthanol est produit :

- En effet le modèle, idéal, brésilien fondé sur la culture de la canne à sucre est impossible à copier en France. Les sources d'éthanol en Europe sont le maïs et la betterave.
- Dans le cas de la production d'éthanol à partir de grains de maïs, si l'on comptabilise la production de CO_2 sur toute la chaîne (culture, récolte, transformation, transport et distribution), le gain en CO_2 , pour un véhicule fonctionnant avec 10% d'éthanol dans l'essence, pourrait être d'environ 4%. La chaîne de production à partir de la betterave pose aussi des problèmes environnementaux.
- Enfin les surfaces disponibles sont faibles en Europe, et il faudrait 4 millions d'hectares ($40000 \text{ km}^2 = 2,5 \times \text{Franche Comté}$) entièrement consacrés à la culture betteravière, pour obtenir 12 millions de m^3 d'essence (= consommation française).

Mais il existe d'autres possibilités pour produire de l'éthanol, avec un impact écologique moindre. Une possibilité est d'utiliser des produits issus de la « filière bois ». La transformation de la biomasse lignocellulosique (herbe, bois, écorce, tige, feuilles, pulpe de papier, etc.) en bioéthanol nécessite très peu de carburant fossile. Dans ce procédé, la cellulose ou l'hémicellulose sont converties en amidons et en sucres grâce à des enzymes, puis ces sucres sont transformés en éthanol.

On dispose d'un flacon étiqueté « équivalent biocarburant » en théorie à 33,3 % en volume d'éthanol.

La séquence comprend 2 parties : le dosage de l'alcool contenu dans un carburant puis la vérification que cet alcool est effectivement l'éthanol.

I.- Dosage de l'alcool contenu dans le biocarburant

1) Extraction de l'alcool du mélange initial

E.1. : Prélever sous la hotte 50 mL de biocarburant mesuré à l'éprouvette graduée et les placer dans l'ampoule à décanter. Introduire 20 mL d'eau distillée, agiter et laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse. Renouveler cette opération 2 fois.

E.2. : Mélanger les 3 phases aqueuses obtenues dans une fiole de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge ; on obtient ainsi la solution S_1 de concentration molaire C_1 . Cette solution contient a priori **tout l'alcool** provenant du biocarburant.

2) Préparation de la solution à titrer

E.3. : Cette solution étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50 mL de solution de solution S_2 à la concentration $C_2 = C_1 / 10$.

Q.4. : Déterminer le volume à prélever, indiquer la démarche à suivre et réaliser l'opération.

3) Détermination de la concentration en ions fer II de la solution de sel de Mohr

E.5. : Dans un erlenmeyer, introduire :

- précisément 100 cm^3 de solution de permanganate de potassium (K^+ (aq), MnO_4^- (aq)) de concentration molaire $C'_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- Environ 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré à $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ **avec précaution**

E.6. : Titrer par la solution d'ions Fe^{2+} (sel de Mohr) de concentration $C'_2 \approx 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans la burette. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2

qui se forme pendant la réaction. Conserver le contenu de l'erenmeyer obtenu à l'équivalence comme témoin pour le titrage suivant.

Q.7. : Déduire de ce titrage la concentration exacte C'_2 en ions Fe^{2+} (sel de Mohr)

On rappelle les couples oxydant / réducteur : MnO_4^- / Mn^{2+} et Fe^{3+} / Fe^{2+}

Justifier l'emploi d'acide et les précautions qu'il faut prendre lors des manipulations.

4) Oxydation de l'alcool

E.8. : Dans un autre erlenmeyer, introduire :

- précisément 100 cm^3 de solution de permanganate de potassium (K^+ (aq), MnO_4^- (aq)) de concentration molaire $C'_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$
- un volume $V_0 = 2,00\text{ cm}^3$ de S_2 prélevé à la pipette jaugée
- environ 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré, **avec précaution**

E.9. : Boucher l'erenmeyer puis le fixer dans une bassine remplie d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.

Pendant que l'oxydation se fait, préparer le montage à distiller et démarrer la distillation.

5) Dosage de l'excès d'ions MnO_4^- dans la solution

E.10. : Doser le contenu de l'erenmeyer par la solution d'ions Fe^{2+} . Noter le volume V_E versé à l'équivalence. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2 qui se forme pendant la réaction.

6) Exploitation des résultats

Q.11. : Quelle est la classe de l'alcool étudié ?

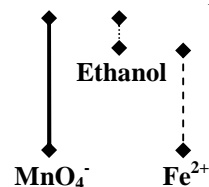
Q.12. : Lors de son oxydation par un excès de réactifs, quel produit obtient-on ?

Q.13. : Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion permanganate et l'éthanol en milieu acide puis entre l'ion permanganate et l'ion Fe^{2+} en milieu acide.

Q.14. : Comment qualifie-t-on ces réactions ?

Q.15. : Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'alcool par le permanganate ?

Q.16. : A l'aide du schéma ci-contre, remplir le tableau ci-dessous :



Solution à titrer	
volume essai : V_E	
quantité de matière d'ions permanganate restant dans l'erenmeyer	
quantité de matière d'ions permanganate ayant réagi avec l'alcool	
Quantité de matière d'alcool (contenue dans 2,00 mL) ayant réagi	

Données : masse molaire de l'éthanol : 46 g/mol ; masse volumique de l'éthanol : 0,792 g.cm⁻³

Q.17. : Calculer la quantité d'éthanol contenue dans la solution S₂ puis sa concentration en éthanol.

Q.18. : En déduire la concentration en éthanol de la solution S₁.

Q.19. : Calculer la quantité d'éthanol contenue dans cette solution.

Q.20. : Connaissant la masse volumique de l'éthanol, déterminer le volume d'alcool pur présent dans la solution S₁ et donc dans le mélange initial nommé « équivalent biocarburant ». Le biocarburant est-il à 33,3 % en volume ? Expliquer la différence éventuelle.

II.- Identification de l'alcool

1) Distillation

E.21. : Pour effectuer des tests sur l'alcool, il est préférable de l'utiliser presque pur. Il faut donc procéder à une distillation.

- Réaliser un montage à distiller.
- Introduire le reste de solution S₁ dans le ballon avec quelques grain de pierre ponce.
- Chauffer jusqu'à ébullition. On recueillera les 20 premiers mL de distillat (Noter l'évolution de la température qui ne doit pas dépasser 82° C)

On obtient une solution alcoolique à environ 80% en volume.

Q.22. : Pourquoi ne pas avoir directement distillé le carburant ?

Q.23. : Comment peut-on montrer que le distillat contient moins d'eau que la solution S₁ ?

Données : **Températures d'ébullition (°C)**

Ethanol	78,3	2,3-diméthylbutane(C ₆ H ₁₄)	58
Hexane	69	2-méthylhexane	61
Heptane	98,5	isooctane	99,3
Octane	126		

2) Caractérisation

Il s'agit d'une part de prouver que l'espèce analysée est bien un alcool primaire, d'autre part que celui-ci est bien l'éthanol.

a) Test de Lucas :

Le **test de Lucas** permet de préciser l'appartenance d'un alcool à l'une des trois classes d'alcool :

- pour un alcool primaire ; il ne se passe rien
- pour un alcool secondaire ; un précipité de chlorure d'alkyle se forme lentement (tiédir si nécessaire)
- pour un alcool tertiaire ; le précipité blanc se forme instantanément

E.24. : Dans un tube à essai, ajouter le réactif de Lucas et quelques gouttes de l'alcool à tester. Observer et conclure.

b) Réaction iodoforme :

C.24. : C'est une réaction en milieu basique entre le diiode et certains composés organiques oxygénés.

Ce test se révèle positif pour les cétones méthylées, mais aussi pour l'éthanal, **l'éthanol** et le propan-2-ol.

Quand le résultat du test est positif, il se forme un précipité jaune de triiodométhane (iodoforme = CHI₃).

E.25. : Verser 1mL de distillat dans un tube à essai puis le placer au bain-marie. Ajouter 1 mL de soude à 10 % puis introduire goutte à goutte une solution concentrée de (I₂ + KI). Observer et conclure.