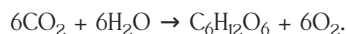


## Énoncé

### Le 2,5-diméthylfurane : un carburant d'avenir ? (10 points)

#### Problématique

À eux seuls, les transports représentent un quart de la consommation d'énergie et un quart des émissions de gaz à effet de serre en France. De nombreuses recherches sont conduites pour produire des carburants de substitution aux carburants conventionnels issus du pétrole, afin de limiter les émissions de ces gaz tels que le dioxyde de carbone. Ainsi, des « agrocarburants » sont synthétisés à partir de matière organique d'origine végétale ; c'est le cas du « bioéthanol », éthanol obtenu par transformation de glucides issus de la betterave, du blé ou du maïs. Ces glucides sont élaborés par les plantes grâce à l'énergie du rayonnement solaire, lors de la photosynthèse, à partir du dioxyde de carbone et de l'eau. En particulier, l'équation de la réaction de photosynthèse du fructose et du glucose, tous deux de formule brute  $C_6H_{12}O_6$  s'écrit :



Cet exercice s'intéresse à une espèce chimique prometteuse, synthétisée à partir du fructose : le 2,5-diméthylfurane, noté DMF. Afin d'étudier l'intérêt potentiel du DMF comme agrocarburant, on se propose :

- d'analyser une partie de la synthèse du DMF à partir du fructose ;
- de déterminer le pouvoir calorifique du DMF.

#### Données :

- Numéros atomiques et masses molaires atomiques :

Élément chimique	H	He	C	N	O	Ne
Numéro atomique Z	1	2	6	7	8	10
Masse molaire M (g·mol <sup>-1</sup> )	1,0	4,0	12,0	14,0	16,0	20,2

- Masses molaires moléculaires :

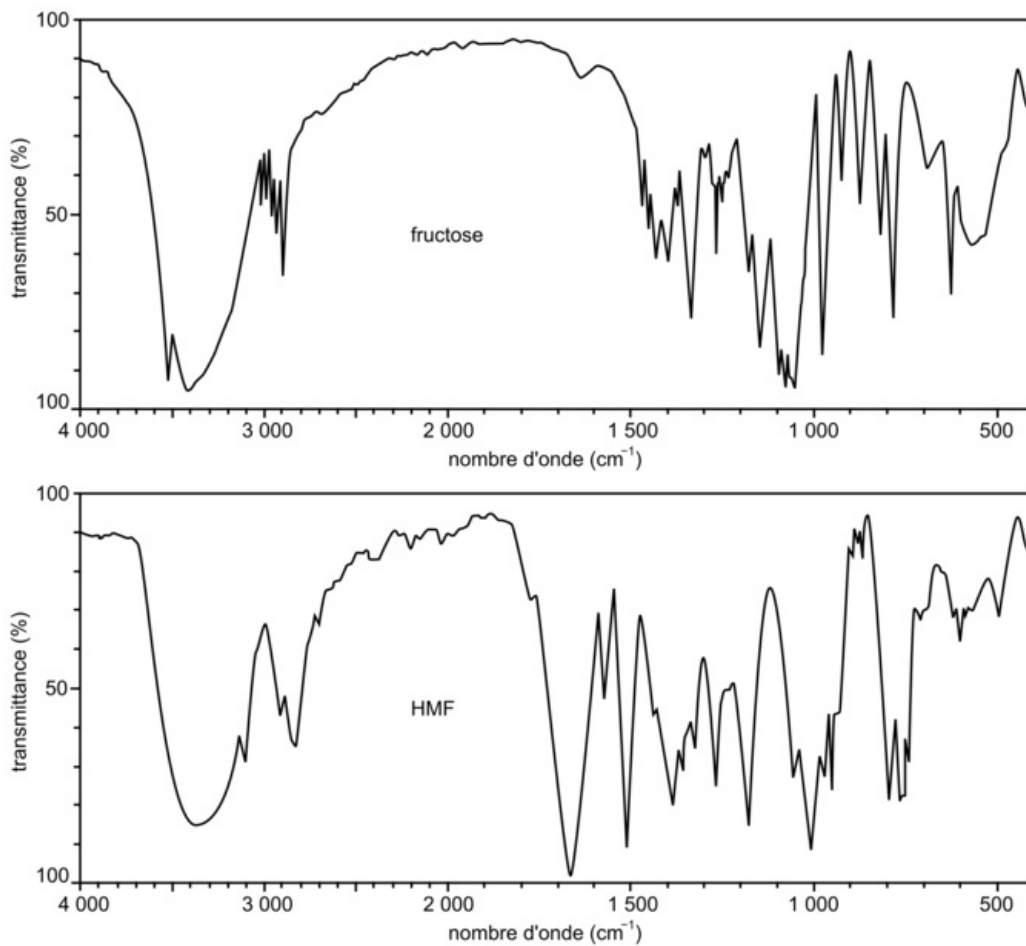
fructose : 180,2 g·mol<sup>-1</sup>

DMF : 96,1 g·mol<sup>-1</sup>

- Données de spectroscopie infrarouge (IR) :

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H libre	3 500 - 3 700	Forte, fine
O-H liée	3 200 - 3 400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2 500 - 3 200	Forte à moyenne, large
C-H	2 800 - 3 000	Forte
C=O aldéhyde et cétone	1 650 - 1 730	Forte
C=O acide carboxylique	1 680 - 1 710	Forte
C=C	1 640 - 1 680	Moyenne

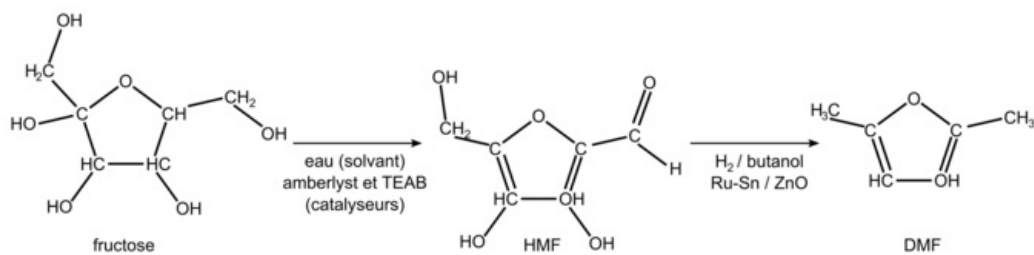
- Spectres infrarouges du fructose et du HMF, intermédiaire dans la synthèse du DMF à partir du fructose :



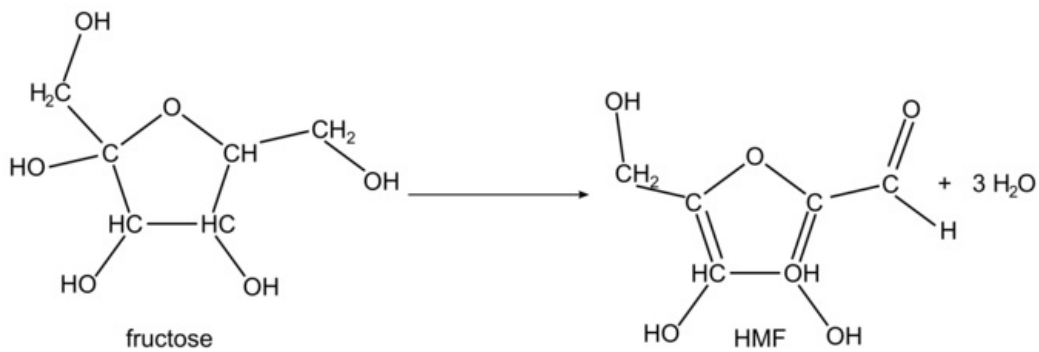
Source : Spectral database for organic compounds ([https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi))

### Synthèse du 2,5-diméthylfurfane (noté DMF)

La synthèse chimique du 2,5-diméthylfurfane (noté DMF) à partir du fructose est représentée ci-dessous ; elle comporte deux transformations successives, la première conduisant à la synthèse d'un produit intermédiaire, le 5-hydroxyméthylfurfural noté HMF. L'étude qui suit porte sur cette première transformation ; l'extrait d'un cahier de laboratoire est fourni ci-après.



Équation de la réaction de synthèse du produit intermédiaire, HMF, à partir du fructose :

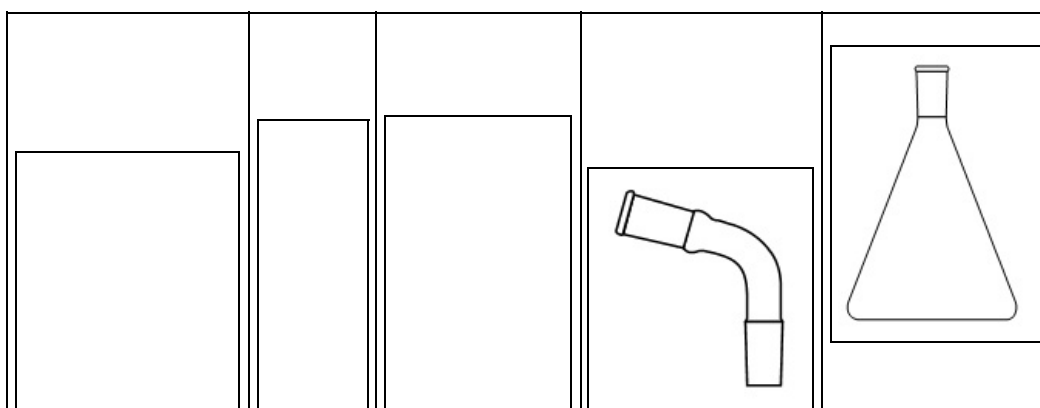
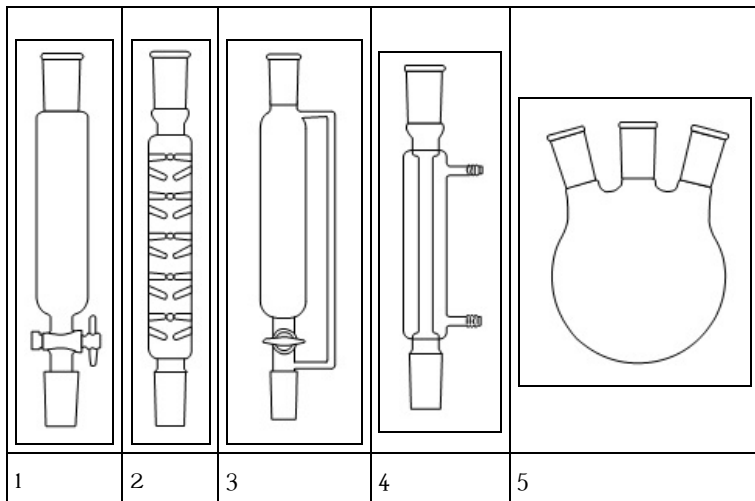


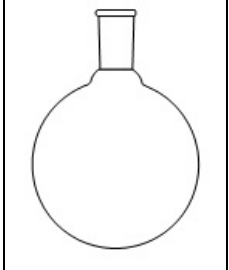
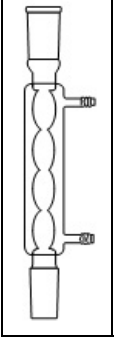
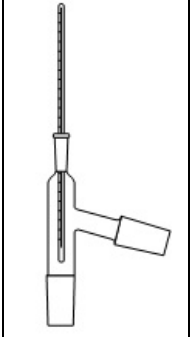
**Extrait d'un cahier de laboratoire :**

**Synthèse du produit intermédiaire HMF réalisée à partir du fructose**

Étape (1)	On introduit dans un ballon monocol rodé de 50 mL 1,040 g de fructose, 600 $\mu$ L d'eau (solvant) ainsi que des catalyseurs : 150 mg de résine Amberlyst 15 <sup>TM</sup> et 3 g de TEAB. (Ces catalyseurs sont ajoutés pour rendre plus rapide la transformation du fructose en HMF.) On réalise un montage à reflux puis on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition.
Étape (2)	Une fois la transformation terminée, l'eau est vaporisée (à l'aide d'un appareil spécifique appelé évaporateur rotatif).
Étape (3)	On ajoute au milieu réactionnel de l'éthanol et de l'éthanoate d'éthyle dans lesquels le HMF est soluble (à la différence de la résine Amberlyst et du TEAB qui y sont insolubles). Une filtration permet de retirer la résine Amberlyst et le TEAB du milieu réactionnel. On récupère le filtrat, contenant de l'éthanol et de l'éthanoate d'éthyle (solvants organiques) dans lequel est dissous le HMF. Les solvants du filtrat sont éliminés par vaporisation (à l'aide de l'évaporateur rotatif). On obtient un solide.
Étape (4)	On mesure la masse du solide obtenu : $m = 672$ mg.
Étape (5)	On a réalisé les spectres infrarouges du fructose et du solide obtenu.

1. Choisir, parmi les dix éléments de verrerie proposés ci-dessous, ceux utiles pour réaliser le montage de l'étape (1) de la synthèse du HMF. Reporter sur votre copie le numéro de chaque élément de verrerie choisi et préciser son nom.



				
6	7	8	9	10

L'étape (I) nécessite un montage à reflux qui est un montage de synthèse d'espèces chimiques.

2. Donner la nature de chacune des cinq étapes du protocole de synthèse du HMF à l'aide de l'un des éléments de la liste suivante : transformation du(des) réactif(s), isolement du produit synthétisé, purification du produit synthétisé, analyse du produit synthétisé.

La lecture approfondie du protocole permet de décrire la nature des cinq étapes qui sont notées dans l'ordre. Certaines étapes peuvent être mises en lien avec les réactions données dans l'énoncé.

3. Repérer dans le protocole expérimental les transformations physiques pour lesquelles un apport d'énergie est nécessaire.

L'énergie apportée est de l'énergie thermique.

4. Justifier que la réalisation du spectre infrarouge du solide obtenu permet de vérifier la présence de HMF. Indiquer si la réalisation de ce spectre peut permettre de vérifier aussi l'absence de fructose.

Il faut comparer les deux spectres et vérifier la présence (ou l'absence) de certains pics caractéristiques du réactif (fructose) dans le spectre du produit (HMF) s'il y en a.

5. Déterminer la valeur de la masse molaire moléculaire du HMF.

La formule brute de la molécule de HMF permet de simplifier la détermination de la valeur de sa masse molaire moléculaire.

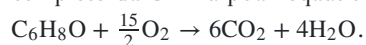
6. En supposant que le solide obtenu est du HMF pur, déterminer le rendement de la synthèse du HMF à partir du fructose.

Le rendement d'une synthèse est égal au rapport de la masse du produit obtenu par celle du produit théorique (si la réaction est complète). On peut également calculer le rendement à partir des quantités de matière. Il faut rester vigilant sur le nombre de chiffres significatifs.

#### Pouvoir calorifique du DMF

Pour étudier l'intérêt potentiel d'un carburant, il est nécessaire de disposer de ses caractéristiques énergétiques. Par exemple, pour l'éthanol, l'énergie molaire de sa combustion en phase gazeuse a pour valeur  $1,39 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Son pouvoir calorifique massique est  $P_c(\text{éthanol}) = 30,2 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  ; il s'agit de l'énergie que peut libérer un kilogramme d'éthanol lors de sa combustion complète.

7. Écrire l'équation de la réaction de combustion complète de l'éthanol, de formule brute  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , sachant que la réaction de combustion complète du DMF a pour équation :

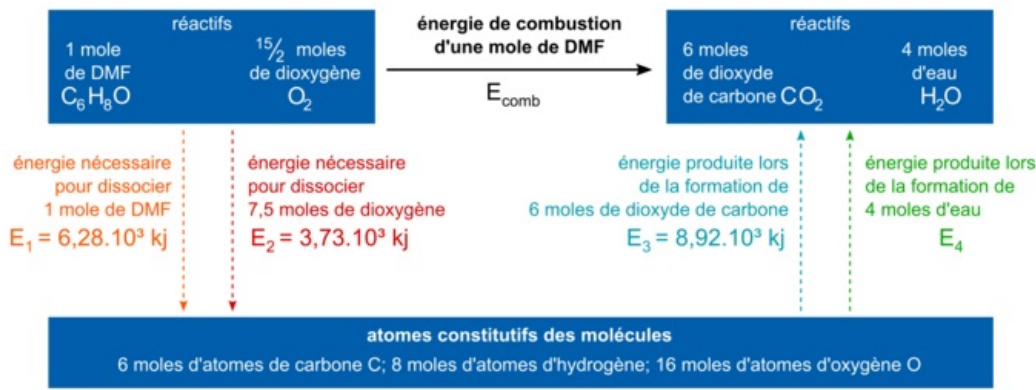


Une réaction de combustion est une transformation chimique qui nécessite deux réactifs : le combustible et le comburant. Lors d'une combustion complète, il se forme du dioxyde de carbone et de l'eau.

8. Établir le schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Le schéma de Lewis est la représentation plane d'une molécule. On y ajoute tous les doublets d'électrons (liants et non liants).

On cherche à déterminer l'énergie molaire de combustion  $E_{\text{comb}}$  du DMF en phase gazeuse. Pour cela, on modélise le passage des réactifs aux produits par un état dans lequel les molécules ont été entièrement dissociées en atomes, les énergies des liaisons étant alors mises en jeu. Le schéma ci-dessous est une représentation du modèle utilisé.



9. Déterminer l'énergie  $E_4$  produite lors de la formation de 4 moles d'eau à partir des atomes constitutifs de ces molécules, sachant que l'énergie molaire de la liaison O-H est égale à  $463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'énergie  $E_4$  correspond à l'énergie libérée lors de la formation de deux liaisons O-H pour 4 moles d'eau.

10. En déduire l'énergie molaire de combustion du DMF.

L'énergie molaire de réaction est égale à différence entre la somme des énergies des liaisons rompues et la somme des énergies des liaisons formées.

11. Montrer que le pouvoir calorifique massique du DMF a pour valeur  $P_c(\text{DMF}) = 27,2 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

À partir de l'énergie molaire de réaction calculée précédemment, on peut déterminer le pouvoir calorifique. Pour simplifier la compréhension, on peut analyser l'unité de l'énergie molaire de combustion et l'unité du pouvoir calorifique massique de la DMF.

### Conclusion à propos de la problématique

12. À l'aide des informations fournies, des études effectuées dans cette partie à propos de l'éthanol et du DMF ainsi que grâce à vos connaissances, discuter en une dizaine de lignes des principaux avantages et inconvénients des agrocarburants.

Faire le bilan des avantages des agrocarburants et leurs inconvénients. On pourra s'aider des pistes données dans l'énoncé.