



ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET
DOCUMENT DESTINÉ AU CANDIDAT

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 8 pages.

NOTES IMPORTANTES

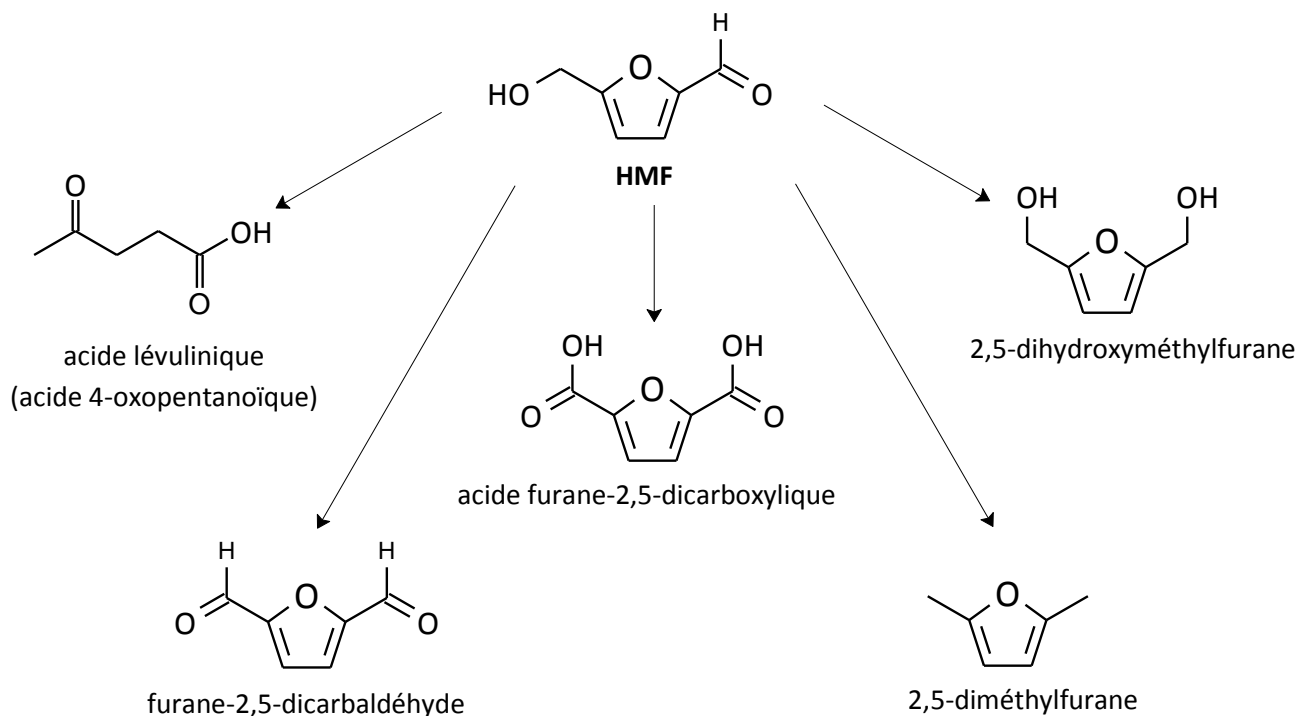
- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet et en annexe, en particulier les données de sécurité.*
- *Le compte-rendu de la manipulation réalisée sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des principes et phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

TOUT MANQUEMENT AUX RÈGLES DE SÉCURITÉ SERA SÉVÈREMENT SANCTIONNÉ.

Introduction :

Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est un intermédiaire clé dans l'industrie chimique car il peut être transformé en :

- 2,5-diméthylfurane, un composé pouvant servir de carburant ;
- d'autres composés d'intérêt pouvant servir de monomères pour la production de matières plastiques.

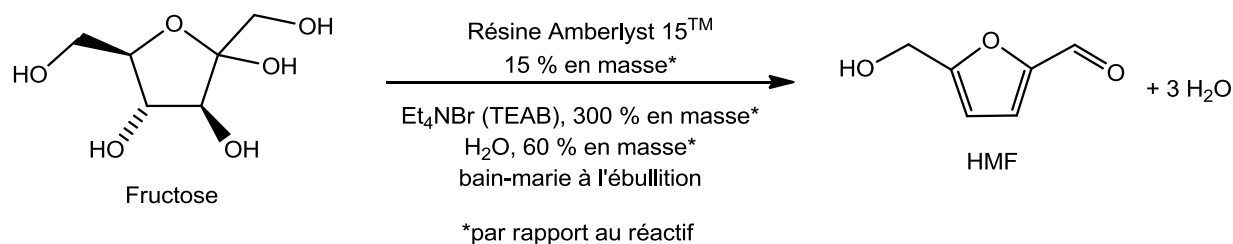


Il est possible de synthétiser le HMF à partir du fructose, un sucre que l'on trouve aisément dans la matière végétale, faisant du HMF et de son dérivé, le 2,5-diméthylfurane, des composés bio-sourcés et une source d'énergie renouvelable. Au lendemain de la COP21, et sachant qu'actuellement près de 75 % des sources primaires d'énergie sont fossiles, la méthode de production du HMF à partir du fructose revêt un intérêt évident en termes de développement durable.

Dans cette épreuve, on propose de réaliser la synthèse du HMF à partir du fructose en utilisant une résine acide de type Amberlyst™ pour catalyser la réaction. Le HMF ne sera pas isolé mais dosé directement dans le milieu réactionnel par spectrophotométrie, afin de déterminer le rendement de la synthèse.

A. Synthèse du HMF

On souhaite réaliser la transformation suivante dont le rendement est de l'ordre de 90 % :



Appel n° 1 : Proposer un protocole de synthèse précisant les masses de réactifs à mettre en jeu pour obtenir environ 1 g de HMF.

Après accord de l'examineur, mettre en œuvre le protocole distribué à l'issue de l'appel.

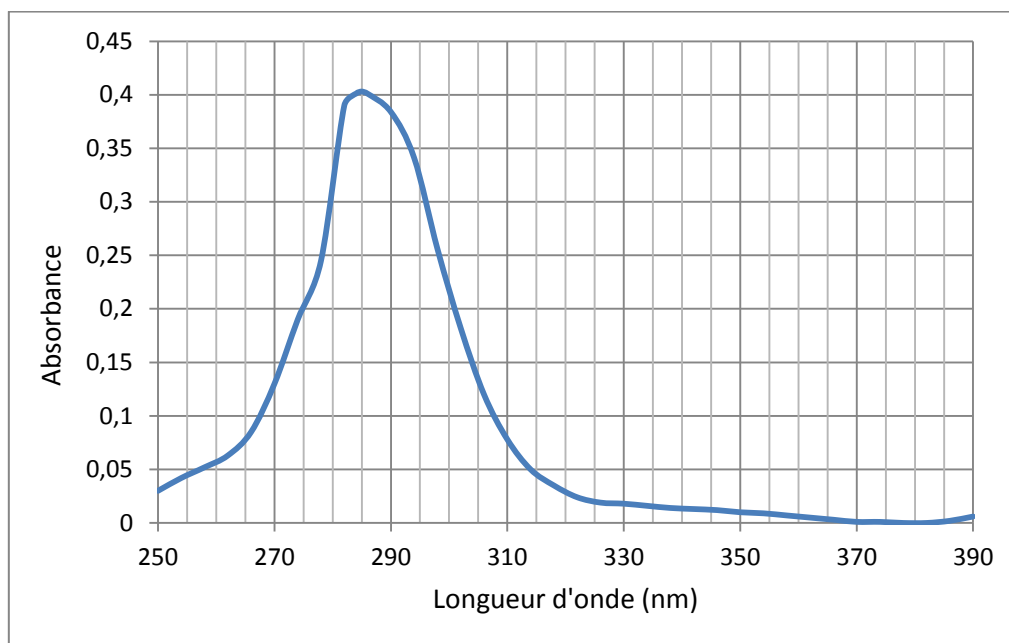
Pour caractériser le produit obtenu, on réalise une chromatographie sur couche mince, en suivant le protocole ci-dessous :

- Dans un petit pilulier, introduire environ 1 mL d'acétate d'éthyle.
- À l'aide d'une pipette Pasteur en plastique, prélever un échantillon de milieu réactionnel sur une hauteur de 3 à 4 mm en évitant d'aspirer des billes d'Amberlyst 15TM et placer le prélèvement dans l'acétate d'éthyle.
- Mélanger le contenu du pilulier en aspirant le liquide à plusieurs reprises dans la pipette jusqu'à précipitation du TEAB.
- Réaliser une CCM du brut de réaction à l'aide de la solution contenue dans le pilulier. L'éluant utilisé est le mélange fourni cyclohexane/acétate d'éthyle en proportions volumiques 3/7. On fera deux points de dépôt sur la plaque, le second avec une quantité double de solution, déposée en 2 fois. Dans cet éluant, le rapport frontal du HMF est de 0,33.
- Révéler la plaque en UV à 254 nm.
- Filtrer les billes d'Amberlyst 15TM du brut réactionnel sur de la laine de verre, en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter cette fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Soit S la solution obtenue.

B. Détermination spectrophotométrique du rendement

Pour déterminer le rendement en HMF de la synthèse précédente, on réalise un dosage spectrophotométrique.

Document 1 : Spectre UV d'une solution aqueuse de HMF commercial de concentration molaire égale à $2,34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Document 2 : Matériel et produits disponibles

- HMF commercial solide ;
- TEAB solide ;
- eau distillée ;
- spectrophotomètre UV-Visible (200 – 900 nm) ;
- verrerie usuelle de laboratoire (fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 200 mL, 500 mL ; pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL ; tubes à essais ; béchers ; etc).

Appel n° 2 : Estimer la concentration molaire en HMF de la solution S. Puis, à l'aide des documents, proposer un protocole détaillé permettant de déterminer précisément cette concentration, en faisant en sorte que les absorbances mesurées ne dépassent pas 1,2.

Après accord de l'examineur, mettre en œuvre le protocole distribué à l'issue de l'appel.

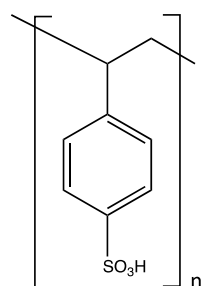
Consigner succinctement dans le cahier de laboratoire les différentes étapes du raisonnement conduisant au rendement de la synthèse. On ne décrira pas le protocole expérimental.

C. Étude du catalyseur de la réaction : la résine Amberlyst 15™

L'objectif de cette partie est de déterminer la quantité maximale d'ions H^+ que peut libérer 1 g de résine Amberlyst 15™ en solution aqueuse.

Document 3 : Présentation de la résine échangeuse de cation Amberlyst 15™

La résine Amberlyst 15™ est une résine polymérique macroporeuse (copolymère styrène-divinylbenzène) échangeuse de cations capable de fournir des ions H^+ permettant de catalyser la déshydratation du fructose en HMF.



Motif simplifié de l'Amberlyst 15™

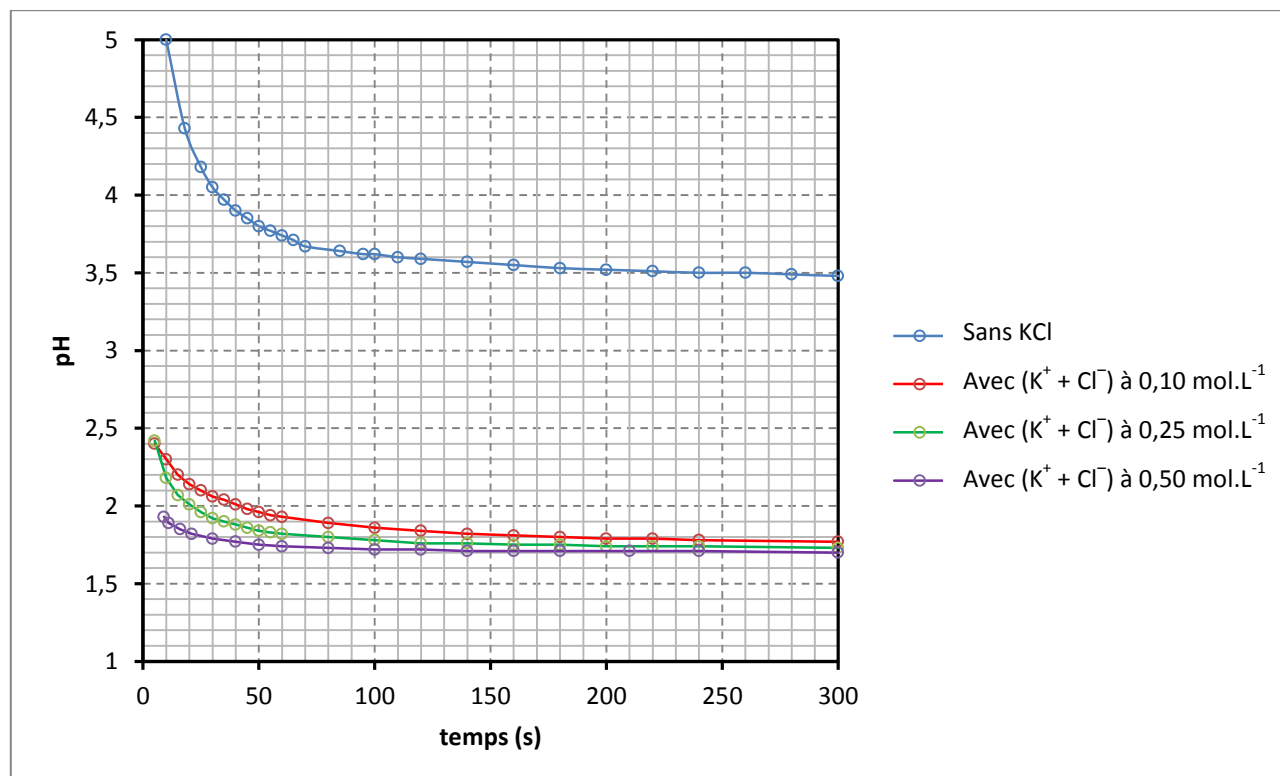


L'Amberlyst 15™ se présente sous la forme de billes de diamètre voisin de 0,6-0,85 mm.

Le groupement fonctionnel acide sulfonique ($-SO_3H$) confère à l'Amberlyst 15™ un caractère acide.

Document 4 : Libération des ions H^+ par la résine Amberlyst 15™

Les courbes ci-dessous représentent l'évolution du pH au cours du temps lorsque l'on introduit 0,28 g de résine dans 50 mL de différentes solutions aqueuses : eau distillée ; solution de chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$) à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; solution de chlorure de potassium à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et solution de chlorure de potassium à $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Appel n° 3 : Proposer les grandes lignes d'un protocole permettant de répondre à la problématique, sans rentrer dans des considérations quantitatives.

Appel n° 4 : Présenter le protocole détaillé demandé par l'examineur lors de l'appel n° 3.

Après accord de l'examineur, mettre en œuvre le protocole distribué à l'issue de l'appel.

Calculer la quantité d'ions H^+ libérée par unité de masse d'Amberlyst 15TM. On exprimera le résultat en mmol par gramme.

Comparer la quantité d'ions H^+ libérée par les 0,150 g d'Amberlyst 15TM à la quantité de fructose utilisée lors de la synthèse du HMF (partie A) et conclure.






DONNÉES NUMÉRIQUES RELATIVES AUX RÉACTIFS ET PRODUITS ÉTUDIÉS



Masses molaires :

$$M_{\text{fructose}} = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{HMF}} = 126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

DONNÉES DE SÉCURITÉ RELATIVES AUX RÉACTIFS ET PRODUITS ÉTUDIÉS

<p>5-hydroxyméthylfurfural (HMF)</p> 	<p>H315 – Provoque une irritation cutanée</p> <p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>H335 – Peut irriter les voies respiratoires</p> <p>P261 – Éviter de respirer les poussières/aérosols/vapeurs</p> <p>P305+P338+P351 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p>
<p>Fructose</p>	<p>Pas de risque en usage normal</p>
<p>TEAB (Bromure de TétraEthylAmmonium)</p> 	<p>H315 – Provoque une irritation cutanée</p> <p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>H335 – Peut irriter les voies respiratoires</p> <p>P261 – Éviter de respirer les poussières/aérosols/vapeurs</p> <p>P280 – Porter des gants et un équipement de protection des yeux ou du visage</p> <p>P305+P338+P351 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p> <p>P304+P340 – EN CAS D'INHALATION : transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut respirer confortablement</p> <p>P501 – Éliminer le produit dans un récipient approprié</p>
<p>Résine Amberlyst 15™</p> 	<p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>P305+P338+P351 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p>
<p>Solution de chlorure de potassium à 0,5 mol·L⁻¹</p> 	<p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>P305+P338+P351 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p>
<p>Solution d'hydroxyde de sodium de concentration inférieure à 1 mol·L⁻¹</p> 	<p>H315 – Provoque une irritation cutanée</p> <p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>P280 – Porter des gants et un équipement de protection des yeux ou du visage</p> <p>P305+P338+P351 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p>

	P302+P350 - EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon
<p>Ethanoate (ou acétate) d'éthyle</p> 	<p>H225 – Liquide et vapeurs très inflammables</p> <p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux</p> <p>H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges</p> <p>P261 – Éviter de respirer les poussières/aérosols/vapeurs</p> <p>P280 – Porter des gants et un équipement de protection des yeux ou du visage</p> <p>P210 – Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes – Ne pas fumer</p> <p>P240 – Mise à la terre du récipient et du matériel de réception</p> <p>P305+P338+P351 – En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p>
<p>Cyclohexane</p> 	<p>H225 – Liquide et vapeurs très inflammables</p> <p>H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges</p> <p>H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires</p> <p>H315 – Provoque une irritation cutanée</p> <p>H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p> <p>P261 – Éviter de respirer les poussières/aérosols/vapeurs</p> <p>P273 – Éviter le rejet dans l'environnement</p> <p>P210 – Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes – Ne pas fumer</p> <p>P301+310 – EN CAS D'INGESTION: appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin</p> <p>P304+340 – EN CAS D'INHALATION: transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer</p> <p>P302+352 – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver abondamment à l'eau et au savon</p>

FIN DU DOCUMENT