De la betterave sucrière aux carburants

Bac S 2016 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Écrire la formule développée de la forme linéaire du D-Glucose, puis repérer par un astérisque les atomes de carbone asymétriques.

La formule topologique donnée correspond à une chaîne de six atomes de carbone : un groupe carbonyle en bout de chaîne (aldéhyde) et un groupe hydroxyle sur chacun des cinq autres carbones. La formule développée fait apparaître toutes les liaisons (voir figure).

Un atome de carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents. C'est le cas des carbones 2, 3, 4 et 5. Le carbone 1 n'a que trois voisins (double liaison) et le carbone 6 porte deux atomes d'hydrogène.

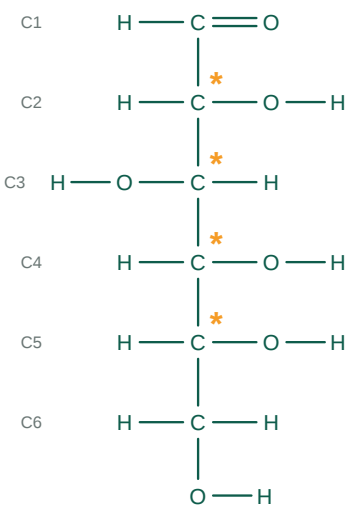
Le D-Glucose linéaire, de formule brute $C_6H_{12}O_6$, possède **4 atomes de carbone asymétriques** (C2, C3, C4, C5).

PIÈGE

Donner une formule semi-développée : dans une formule développée, les liaisons $C-H$ et $O-H$ sont toutes dessinées.

COMPRENDRE

Le carbone asymétrique et la stéréoisomérie ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale ; la formule développée, elle, reste exigible.



1.1 · Formule développée de la forme linéaire du D-Glucose ; astérisques orange : carbones asymétriques

1.2 Que représentent les flèches courbes d'un mécanisme réactionnel ? Compléter les trois étapes du mécanisme de cyclisation du D-Glucose de l'annexe.

Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons. Elle part d'un site donneur (doublet non liant ou doublet liant) et pointe vers un site accepteur d'électrons.

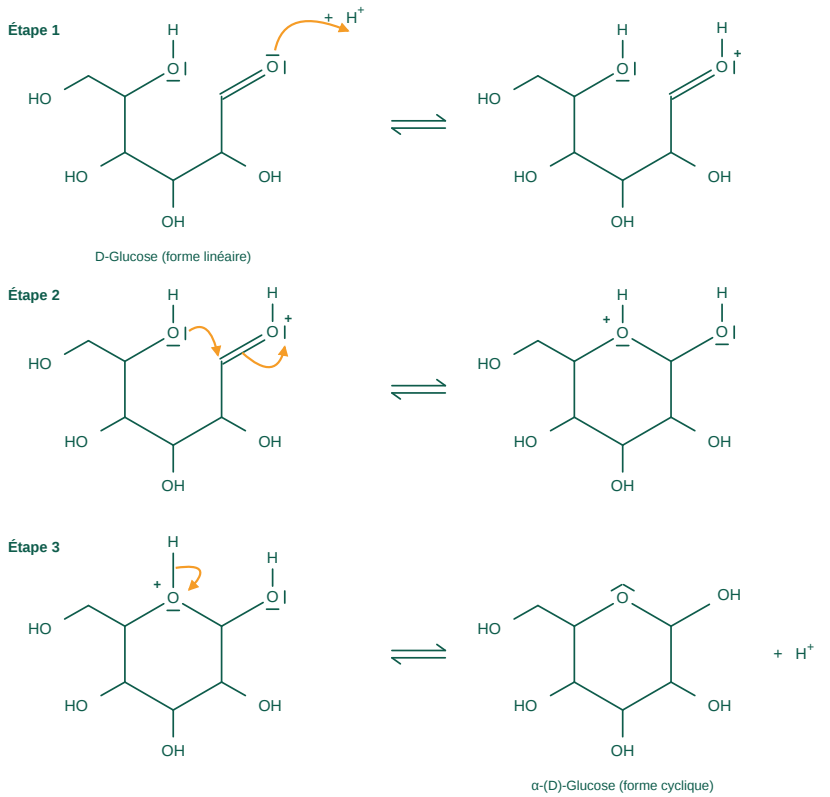
- Étape 1 : un doublet non liant de l'oxygène du groupe carbonyle attaque l'ion H^+ ; une liaison $O-H$ se forme.
- Étape 2 : un doublet non liant de l'oxygène du groupe hydroxyle attaque le carbone du groupe $C=O$ (le cycle se ferme) ; en même temps, un des deux doublets de la double liaison $C=O$ bascule sur l'oxygène chargé positivement.
- Étape 3 : le doublet de la liaison $O-H$ portée par l'oxygène chargé du cycle bascule sur cet oxygène ; l'ion H^+ est libéré.

Quatre flèches courbes : une à l'étape 1, deux à l'étape 2, une à l'étape 3 (annexe complétée ci-dessous).

PIÈGE
Faire partir une flèche de l'ion H^+ ou d'une charge « + ». La flèche part toujours d'un doublet, jamais d'un site pauvre en électrons.

COMPRENDRE
L'ion H^+ consommé à l'étape 1 est restitué à l'étape 3 : il joue le rôle de catalyseur de la cyclisation.

MÉTHODE
Comparer les deux membres de chaque étape : une liaison créée demande une flèche qui arrive entre les deux atomes ; une liaison rompue demande une flèche qui part de cette liaison.



1.2 · Annexe complétée : flèches courbes (en orange) des trois étapes de la cyclisation ; liaisons en perspective non reproduites

1.3 Le spectre infrarouge d'un échantillon de glucose confirme-t-il la très faible proportion de forme linéaire ? Justifier.

Données utiles $O-H$ lié : 3200 – 3400 cm^{-1}, bande large ; $C-H$: 2700 – 3100 cm^{-1} ; $C=O$: 1650 – 1750 cm^{-1}

Seule la forme linéaire possède un groupe carbonyle $C=O$; les formes cycliques n'en contiennent pas.

Sur le spectre, on repère une bande large vers 3300 cm^{-1} (liaisons $O-H$ liées) et une bande vers 2900 cm^{-1} (liaisons $C-H$). En revanche, entre 1650 et 1750 cm^{-1}, la transmittance reste proche de 100 % : aucune bande d'absorption n'est visible.

Pas de bande $C=O$ entre 1650 et 1750 cm^{-1} : le spectre **confirme** que la forme linéaire est présente en proportion négligeable.

PIÈGE
S'appuyer sur la bande $O-H$: toutes les formes du glucose possèdent des groupes hydroxyle, elle ne permet pas de les distinguer.

MÉTHODE
Pour départager deux structures par spectroscopie IR, chercher la liaison présente dans l'une et absente de l'autre, puis vérifier si sa bande figure sur le spectre.

1.4 Les formes linéaires du D-Glucose et du D-Fructose sont-elles stéréoisomères ? Justifier.

Deux stéréoisomères ont le même enchaînement d'atomes (même formule semi-développée) et ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace.

Les deux molécules ont la même formule brute $C_6H_{12}O_6$, mais le groupe carbonyle est porté par le carbone 1 dans le D-Glucose (aldéhyde) et par le carbone 2 dans le D-Fructose (cétone). Leurs formules semi-développées sont différentes.

Les deux formes linéaires **ne sont pas stéréoisomères** : ce sont des isomères de constitution.

PIÈGE
Conclure à partir de la seule formule brute. Même formule brute signifie « isomères » ; il faut ensuite comparer les enchaînements d'atomes avant de parler de stéréoisomérie.

1.5 À partir de quelles formes cycliques du D-Glucose et du D-Fructose le saccharose est-il formé ?

Dans la formule du saccharose, on reconnaît deux cycles reliés par un atome d'oxygène :

- un cycle à six atomes (cinq carbones et un oxygène) issu du glucose ; la liaison vers l'oxygène du pont est dessinée en pointillés, vers l'arrière, comme la liaison $C-OH$ du carbone voisin de l'oxygène du cycle dans le α-(D)-Glucose ;
- un cycle à cinq atomes (quatre carbones et un oxygène) issu du fructose, qui ne peut provenir que de la forme furanose.

Formes cycliques de départ : le **α-(D)-Glucose** pour le cycle à six atomes, le **β-(D)-Fructofuranose** pour le cycle à cinq atomes.

MÉTHODE
Compter d'abord les atomes de chaque cycle, puis comparer l'orientation (trait plein ou pointillés) de la liaison portée par le carbone qui sert de pont.

1.6 Proposer une explication à la grande solubilité du saccharose dans l'eau.

Données utiles $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$; $\chi(\mathrm{C}) \approx \chi(\mathrm{H})$

La molécule de saccharose possède huit groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$. Comme $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C}) \approx \chi(\mathrm{H})$, l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène : chaque liaison $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ est polarisée, avec une charge partielle δ^- sur O et δ^+ sur H.

L'eau est elle aussi une molécule polaire comportant des liaisons $\mathrm{O}-\mathrm{H}$. Des liaisons hydrogène s'établissent donc entre les groupes hydroxyle du saccharose et les molécules d'eau.

Les nombreuses **liaisons hydrogène** entre le saccharose et l'eau expliquent sa grande solubilité.

COMPRENDRE
Une espèce est d'autant plus soluble dans un solvant qu'elle établit avec lui des interactions proches de celles qui existent dans le solvant pur.

1.7 Émettre une hypothèse sur le rôle de l'acide utilisé lors de l'hydrolyse et proposer une expérience simple pour la tester.

L'équation de l'hydrolyse ne fait pas intervenir l'acide : il n'est ni un réactif ni un produit. Hypothèse : il joue le rôle de **catalyseur**, c'est-à-dire qu'il augmente la vitesse de la transformation sans figurer dans son bilan.

Test : préparer deux échantillons identiques de solution S, à la même température, et ajouter l'acide dans un seul des deux. Suivre l'avancement de l'hydrolyse dans chaque échantillon, par exemple par des chromatographies réalisées à intervalles de temps réguliers.

Si le glucose et le fructose apparaissent plus vite dans l'échantillon acidifié, l'acide est bien un catalyseur.

PIÈGE
Modifier deux paramètres à la fois. Les deux échantillons doivent avoir la même concentration et la même température : seule la présence de l'acide change.

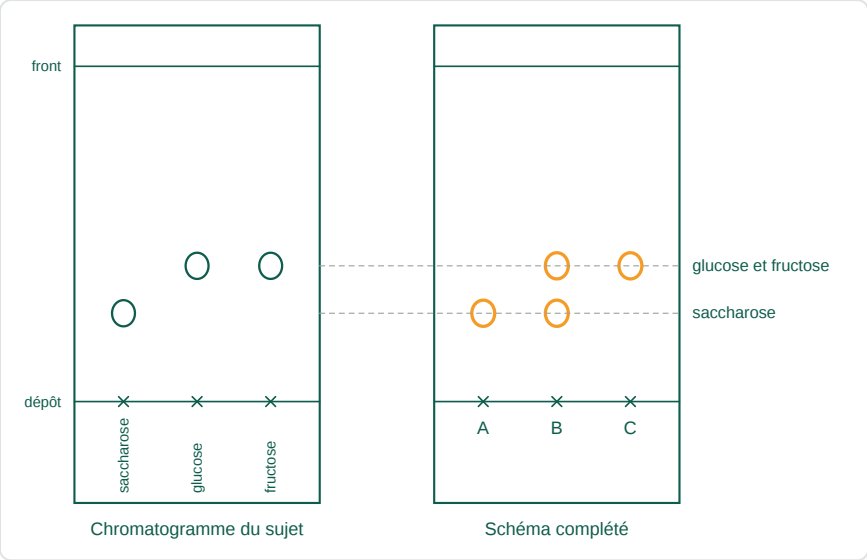
1.8 Représenter sur l'annexe l'allure du chromatogramme obtenu pour les dépôts A (avant hydrolyse), B (au cours de l'hydrolyse) et C (après hydrolyse complète).

Dans les mêmes conditions, une espèce migre toujours à la même hauteur. D'après le chromatogramme fourni, le saccharose monte moins haut que le glucose et le fructose, qui migrent tous deux à la même hauteur.

- Dépôt A : le milieu ne contient que du saccharose, donc une seule tache à la hauteur du saccharose.
- Dépôt B : le saccharose n'est pas encore entièrement consommé et les deux produits, glucose et fructose, sont déjà présents, donc deux taches.
- Dépôt C : la transformation est totale et l'eau en excès, il ne reste plus de saccharose ; une seule tache à la hauteur du glucose et du fructose.

A : une tache (saccharose) ; B : deux taches ; C : une tache (glucose et fructose confondus).

PIÈGE
Dessiner trois taches pour B. Le glucose et le fructose ont ici la même hauteur de migration : leurs taches se superposent.



1.8 · Annexe complétée : taches attendues (en orange) pour les dépôts A, B et C

2.1 Écrire la formule semi-développée de l'éthanol.

L'éthanol a pour formule brute C_2H_6O : c'est un alcool à deux atomes de carbone.

CH_3-CH_2-OH

2.2 Attribuer à la molécule d'éthanol l'un des deux spectres de RMN proposés. Justifier.

La molécule CH_3-CH_2-OH comporte trois groupes de protons équivalents, donc trois signaux. Règle des $(n+1)$-uplets : un groupe de protons ayant n protons voisins donne un signal à $n+1$ pics.

- Les protons de CH_3 ont 2 voisins (ceux de CH_2) : triplet.
- Les protons de CH_2 ont 3 voisins (ceux de CH_3) : quadruplet.
- Le proton de OH ne se couple pas avec ses voisins : singulet.

Le spectre 1 présente un doublet et un septuplet, incompatibles avec l'éthanol.

Le **spectre 2** (triplet, quadruplet, singulet) est celui de l'éthanol.

PIÈGE
Compter le proton du groupe hydroxyle parmi les voisins de CH_2 : on attendrait alors un quintuplet, absent des deux spectres.

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN du proton n'est plus au programme actuel de spécialité de Terminale ; la spectroscopie infrarouge, elle, y figure toujours.

2.3 Déterminer la masse d'éthanol obtenue par la fermentation du saccharose contenu dans une betterave sucrière de masse 1,25 kg.

Données utiles pourcentage massique de saccharose : 19,5 % ; $M(\text{saccharose}) = 342{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{éthanol}) = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse de saccharose dans la betterave de masse $m = 1{,}25\times10^3$ g : $m_s = 0{,}195\times m$.

Quantité de saccharose : $n_s = \dfrac{m_s}{M(\text{saccharose})}$.

D'après l'équation $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 4\,C_2H_6O + 4\,CO_2$, la transformation étant totale et l'eau en excès : $n_e = 4\,n_s$.

Masse d'éthanol : $m_e = n_e \times M(\text{éthanol})$, soit

$$m_e = \frac{4\times0{,}195\times m\times M(\text{éthanol})}{M(\text{saccharose})} = \frac{4\times0{,}195\times1{,}25\times10^3\times46{,}0}{342{,}0}$$

$m_e = 131$ g

PIÈGE
Oublier le coefficient 4 de l'éthanol, ou utiliser la masse de la betterave à la place de la masse de saccharose qu'elle contient.

COMPRENDRE
Les données les moins précises (19,5 % ; 1,25 kg ; 46,0) ont trois chiffres significatifs : le résultat s'écrit avec trois chiffres.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{4 \times 0.195 \times 1.25 \times 10^3 \times 46.0}{342.0} \approx 131.1404$

3 Montrer que la masse de betteraves nécessaire pour produire $3 \times 10^6\ \text{m}^3$ de bioéthanol est de l'ordre de 2×10^7 tonnes. En déduire l'ordre de grandeur de la surface agricole nécessaire et la comparer à la surface agricole française cultivée.

Données utiles $\rho = 789 \times 10^3\ \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; rendement : 74,8 t par hectare ; surface cultivée : environ 10 millions d'hectares ; relation de la question 2.3

Masse d'éthanol à produire. Avec $\rho = 789\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$:

$m_e = \rho \times V = 789 \times 3 \times 10^6 = 2{,}4 \times 10^9\ \text{kg}$

Masse de betteraves. D'après la question 2.3, les masses d'éthanol et de betteraves sont proportionnelles : $m_e = \dfrac{4 \times 0{,}195 \times M(\text{éthanol})}{M(\text{saccharose})} \times m_{bet}$, donc

$$m_{bet} = \frac{m_e \times M(\text{saccharose})}{4 \times 0{,}195 \times M(\text{éthanol})} = \frac{2{,}367 \times 10^9 \times 342{,}0}{4 \times 0{,}195 \times 46{,}0} = 2{,}3 \times 10^{10}\ \text{kg}$$

Soit $m_{bet} = 2{,}3 \times 10^7$ t : on retrouve bien une masse de l'ordre de 2×10^7 tonnes.

Surface nécessaire. Avec un rendement de 74,8 t par hectare :

$S = \dfrac{2 \times 10^7}{74{,}8} = 2{,}7 \times 10^5$ ha, soit environ 3×10^5 ha (0,3 million d'hectares).

Comparaison. $\dfrac{0{,}3 \times 10^6}{10 \times 10^6} = 0{,}03$: cette surface représente environ 3 % de la surface agricole cultivée.

$m_{bet} \approx 2 \times 10^7$ t ; $S \approx 3 \times 10^5$ ha, soit environ 3 % de la surface agricole française cultivée : l'autosuffisance paraît accessible du point de vue des surfaces.

PIÈGE
Mélanger les unités de masse : la masse volumique est en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ et le rendement en tonnes par hectare. Convertir avant de calculer ($1\ \text{t} = 10^3\ \text{kg} = 10^6\ \text{g}$).

COMPRENDRE
Le volume $3 \times 10^6\ \text{m}^3$ n'a qu'un chiffre significatif : les résultats sont des ordres de grandeur. On garde la valeur non arrondie de m_e dans le calcul suivant.

MÉTHODE
Dans une question ouverte, annoncer les étapes (volume, masse d'éthanol, masse de betteraves, surface), écrire une relation littérale à chaque étape et terminer par une phrase qui répond à la question posée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$789 \times 3 \times 10^6 \approx 2.367 \times 10^9$

$\dfrac{2.367 \times 10^9 \times 342.0}{4 \times 0.195 \times 46.0} \approx 2.256171 \times 10^{10}$

$\dfrac{2 \times 10^7}{74.8} \approx 267379.7$

$\dfrac{0.3 \times 10^6}{10 \times 10^6} \approx 0.03$