Un biocarburant : le Diester

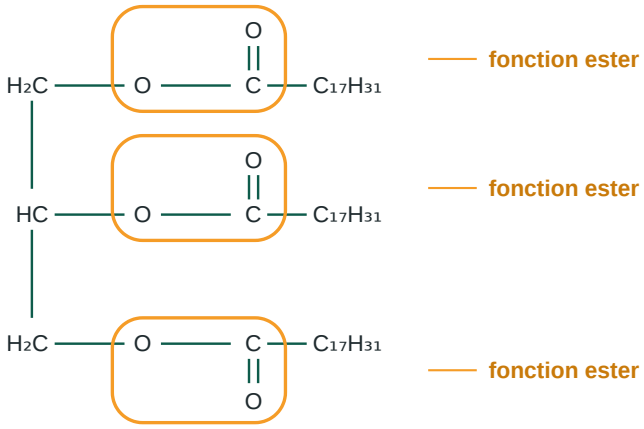
Bac S 2006 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Entourer et nommer, sur l'annexe, les fonctions caractéristiques de la molécule de trilinoléate de glycéryle.

On repère trois fois l'enchaînement $-O-CO^-$ (un carbone doublement lié à un oxygène et simplement lié à un autre oxygène, lui-même lié à un carbone).

La molécule porte trois fonctions **ester** : c'est un triester.

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ ou seulement l'oxygène du pont : la fonction ester comprend le carbone et ses deux oxygènes. Les chaînes $C_{17}H_{31}$ n'en font pas partie.



1.1 · Annexe complétée : les trois fonctions ester du trilinoléate de glycéryle

1.2.1 Déterminer la quantité de matière de trilinoléate de glycéryle contenue dans un litre d'huile de colza.

Données utiles $\rho_{\text{huile}} = 0{,}82\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $M_{\text{huile}} = 878\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V = 1\ \text{L} = 1000\ \text{cm}^3$

L'huile est assimilée à du trilinoléate de glycéryle pur : $m = \rho_{\text{huile}}\, V$ et $n_0 = \dfrac{m}{M_{\text{huile}}}$, soit

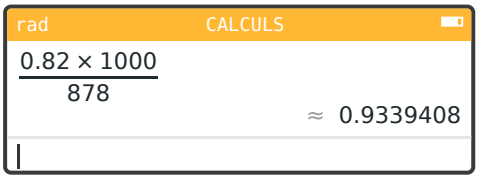
$$n_0 = \frac{\rho_{\text{huile}}\, V}{M_{\text{huile}}} = \frac{0{,}82 \times 1000}{878}$$

$n_0 = 0{,}93\ \text{mol}$

PIÈGE
La masse volumique est en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$: le litre doit être converti en cm^3 ($1\ \text{L} = 1000\ \text{cm}^3$), sinon le résultat est mille fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($\rho = 0{,}82$). Pour les calculs suivants, on garde la valeur non arrondie en mémoire de la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



1.2.2 Compléter, sur l'annexe, le tableau descriptif de l'avancement de la transformation.

Données utiles $n_0 = 0{,}93$ mol (1.2.1) ; n_1 : quantité initiale de méthanol

Le tableau de l'annexe est complété ci-dessous (quantités en mol).

La transformation est totale et le mélange est stœchiométrique : les deux réactifs sont entièrement consommés.

$x_{\max} = n_0 = 0{,}93\ \text{mol}$

MÉTHODE
Dans chaque case, quantité initiale moins (réactif) ou plus (produit) le nombre stœchiométrique multiplié par x. Le coefficient 3 apparaît donc pour le méthanol et pour le Diester.

Équation		$C_{57}H_{98}O_6$ + 3 CH_3OH = $C_3H_8O_3$ + 3 $C_{19}H_{34}O_2$			
	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	x = 0	n_0	n_1	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_1 - 3x$	x	3x
État final	x_{max}	$n_0 - x_{max} = 0$	$n_1 - 3x_{max} = 0$	x_{max}	$3x_{max}$

1.2.2 · Annexe complétée : tableau d'avancement de la transestérification

1.2.3 En déduire la quantité de matière puis le volume de méthanol à utiliser, et la masse de Diester obtenue.

Données utiles $x_{max} = n_0 = 0{,}934$ mol (1.2.2) ; méthanol : $M_1 = 32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_1 = 0{,}79\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; Diester : $M_D = 294\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Méthanol : $n_1 - 3x_{max} = 0$, donc $n_1 = 3\,n_0 = 3 \times 0{,}934 = 2{,}8$ mol.

Son volume : $V_1 = \dfrac{m_1}{\rho_1} = \dfrac{n_1\,M_1}{\rho_1} = \dfrac{2{,}80 \times 32}{0{,}79} = 1{,}1 \times 10^2\ \text{cm}^3$, soit 0,11 L.

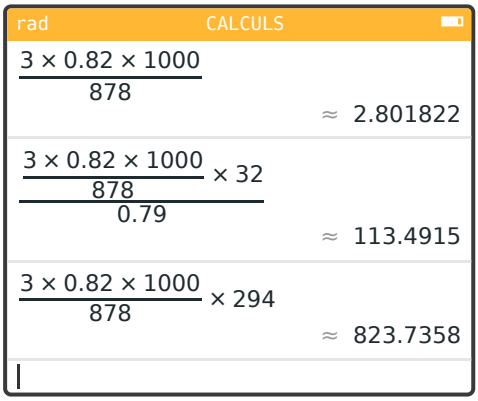
Diester : $n_D = 3x_{max} = 2{,}80$ mol, donc $m_D = n_D\,M_D = 2{,}80 \times 294 = 8{,}2 \times 10^2$ g.

$n_1 = 2{,}8$ mol ; $V_1 = 1{,}1 \times 10^2\ \text{cm}^3$; $m_D = 8{,}2 \times 10^2$ g

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 : il faut trois moles de méthanol par mole d'huile, et il se forme trois moles de Diester.

COMPRENDRE
Un litre d'huile (820 g) et 0,11 L de méthanol donnent environ 824 g de Diester, soit un peu plus de 0,9 L : presque autant de carburant que d'huile engagée.

À LA CALCULATRICE

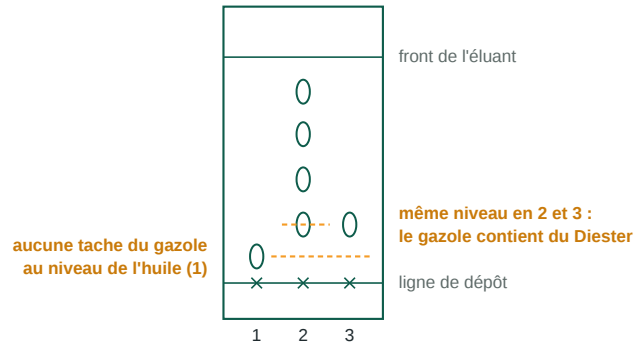


2.1 Quelles conclusions peut-on tirer du chromatogramme ?

- Le dépôt 2 (gazole) donne quatre taches : ce gazole est un mélange d'au moins quatre espèces.
- L'une d'elles a migré à la même hauteur que la tache unique du dépôt 3 : le gazole contient du Diester.
- Aucune tache du gazole n'est au niveau de celle du dépôt 1 : il ne contient pas de trilinoléate de glycéryle (pas d'huile de colza non transformée).

Le gazole du réservoir contient du Diester, mais pas d'huile de colza.

MÉTHODE
Lecture d'un chromatogramme : verticalement, le nombre de taches d'un dépôt donne le nombre minimal d'espèces ; horizontalement, deux taches au même niveau signalent la même espèce.



2.1 · Chromatogramme du sujet : 1 huile de colza, 2 gazole, 3 Diester

2.2.1 Donner l'équation de la réaction de saponification entre le Diester et les ions hydroxyde.

L'ion hydroxyde réagit avec l'ester pour donner un ion carboxylate (ici l'ion linoléate) et un alcool (ici le méthanol) :

$$C_{17}H_{31}-COO-CH_3 + HO^- \longrightarrow C_{17}H_{31}-COO^- + CH_3-OH$$

PIÈGE
Écrire l'acide $C_{17}H_{31}-COOH$ parmi les produits : en milieu basique, on obtient sa base conjuguée, l'ion carboxylate. Vérifier aussi la conservation de la charge.

2.2.2 Quelles sont les caractéristiques de cette transformation ?

La saponification est une transformation **totale**. Elle est lente à température ordinaire ; le chauffage (ébullition douce pendant une heure) l'accélère.

COMPRENDRE
C'est ce qui l'oppose à l'hydrolyse d'un ester par l'eau, lente elle aussi mais limitée. Le caractère total est indispensable ici : tout le Diester doit avoir réagi pour être dosé.

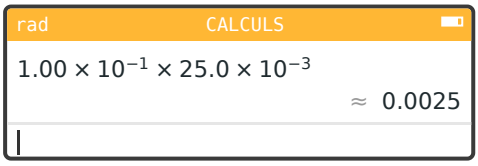
2.2.3 Calculer la quantité initiale $n(HO^-)_i$ d'ions hydroxyde introduite.

Données utiles $c_b = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $v_b = 25{,}0\ \text{mL}$

$$n(HO^-)_i = c_b\, v_b = 1{,}00 \times 10^{-1} \times 25{,}0 \times 10^{-3}$$

$$n(HO^-)_i = 2{,}50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

À LA CALCULATRICE



2.2.4 Donner l'équation de la réaction support du titrage.

Les ions oxonium de l'acide chlorhydrique réagissent avec les ions hydroxyde restants :

$$H_3O^+\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Les ions K^+ et Cl^- sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation.

2.2.5 Définir l'équivalence d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titrant a été versé dans les proportions stœchiométriques par rapport au réactif titré : les deux sont entièrement consommés. C'est l'instant où le réactif limitant change.

2.2.6 Déterminer la quantité de matière $n(\mathrm{HO^-})_r$ d'ions hydroxyde restant dans le ballon à la fin du chauffage, dosée par l'acide chlorhydrique.

Données utiles $c_a = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $v_{aE} = 14{,}8\ \mathrm{mL}$

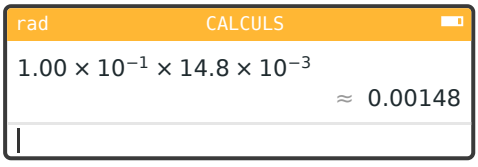
À l'équivalence, d'après l'équation du titrage (une mole pour une mole) : $n(\mathrm{HO^-})_r = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}} = c_a\, v_{aE}$

$n(\mathrm{HO^-})_r = 1{,}00 \times 10^{-1} \times 14{,}8 \times 10^{-3}$

$\boxed{n(\mathrm{HO^-})_r = 1{,}48 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$

COMPRENDRE
Tout le contenu du ballon est dosé : inutile de tenir compte du volume total du mélange ni de l'éthanol ajouté, seule compte la quantité d'ions hydroxyde.

À LA CALCULATRICE



2.2.7 Calculer la quantité $n(\mathrm{HO^-})_c$ d'ions hydroxyde consommés par la saponification.

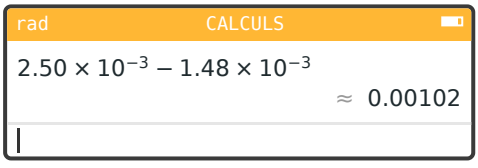
Données utiles $n(\mathrm{HO^-})_i = 2{,}50 \times 10^{-3}$ mol (2.2.3) ; $n(\mathrm{HO^-})_r = 1{,}48 \times 10^{-3}$ mol (2.2.6)

$n(\mathrm{HO^-})_c = n(\mathrm{HO^-})_i - n(\mathrm{HO^-})_r = 2{,}50 \times 10^{-3} - 1{,}48 \times 10^{-3}$

$\boxed{n(\mathrm{HO^-})_c = 1{,}02 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$

MÉTHODE
Titrage indirect : on fait réagir l'espèce à doser avec un excès connu de réactif, puis on titre ce qui reste. La différence donne la quantité qui a réagi.

À LA CALCULATRICE



2.2.8 En raisonnant à partir de l'équation de la question 2.2.1, déterminer la quantité de matière de Diester présente dans le prélèvement de gazole.

Données utiles $n(\mathrm{HO^-})_c = 1{,}02 \times 10^{-3}$ mol (2.2.7)

La saponification est totale et les ions hydroxyde sont en excès : tout le Diester a réagi. D'après l'équation, une mole de Diester consomme une mole d'ions hydroxyde, donc $n_D = n(\mathrm{HO^-})_c$.

$\boxed{n_D = 1{,}02 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$

2.2.9 En déduire la masse de Diester contenue dans le prélèvement, puis la teneur (pourcentage massique) en Diester de ce gazole.

Données utiles $n_D = 1{,}02 \times 10^{-3}$ mol (2.2.8) ; $M_D = 294\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $m = 1{,}00\ \mathrm{g}$

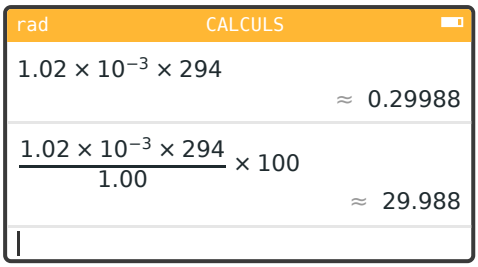
Masse : $m_D = n_D\, M_D = 1{,}02 \times 10^{-3} \times 294 = 0{,}300\ \mathrm{g}$

Teneur : $P = \dfrac{m_D}{m} \times 100 = \dfrac{0{,}300}{1{,}00} \times 100$

$\boxed{m_D = 0{,}300\ \mathrm{g}\ ;\ P = 30{,}0\ \%}$

COMPRENDRE
Une teneur de 30 % est cohérente avec le texte : le Diester peut être mélangé au gazole jusqu'à 50 % dans les moteurs les plus puissants.

À LA CALCULATRICE



3 Citer les avantages et les inconvénients de ce biocarburant.

Avantages, d'après le texte :

- il émet moins de fumées et ne contient pratiquement pas de soufre ;
- le dioxyde de carbone rejeté à la combustion a été absorbé par la plante pendant sa croissance : pas d'augmentation de l'effet de serre ;
- l'oxygène présent dans la molécule améliore la combustion : moins de particules imbrûlées et de monoxyde de carbone.

Inconvénients :

- la culture du colza peut polluer les sols et les eaux si les engrais sont mal maîtrisés ;
- son coût : il n'est pas compétitif sans subvention.

Combustion plus propre et bilan carbone neutre, mais culture potentiellement polluante et coût élevé.

MÉTHODE

Question de synthèse documentaire : toutes les réponses sont dans le texte d'introduction. Il faut les trier en deux listes et les reformuler, sans recopier de longs passages.