Calculatrice autorisée

Exercice 1 : Un biocarburant tiré de l'huile de tournesol oléique

12,5 points

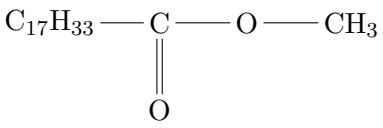
Le gazole vendu à la pompe contient quelques pour cent d'un biocarburant fabriqué à partir d'huiles végétales, désigné par le sigle EMHV (ester méthylique d'huile végétale). On s'intéresse ici à sa préparation à partir d'une huile de tournesol oléique (variété riche en acide oléique), puis à sa recherche dans un gazole.

On considère que l'huile utilisée est formée uniquement de trioléate de glycéryle. Industriellement, on la chauffe avec du méthanol, en présence d'une petite quantité d'ions hydroxyde qui catalysent la transformation. Celle-ci, considérée comme totale, est modélisée par la réaction d'équation :

$$\underset{\text{trioléate de glycéryle}}{C_{57}H_{104}O_6} + \underset{\text{méthanol}}{3\,CH_4O} \longrightarrow \underset{\text{glycérol}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{EMHV}}{3\,C_{19}H_{36}O_2}$$

Partie A : trois espèces de la transformation

L'EMHV. Sa formule semi-développée est donnée ci-contre.



1) **a.** À quelle famille de composés organiques l'EMHV appartient-il ? Entourer son groupe caractéristique sur la formule ci-dessus (à compléter sur le sujet).

b. Qu'appelle-t-on des isomères de constitution ?

c. Écrire la formule semi-développée d'une espèce isomère de constitution de l'EMHV (une chaîne carbonée peut être notée C_xH_y).

Le glycérol. Sa formule semi-développée s'écrit HO – CH_2 – CH(OH) – CH_2 – OH.

2) **a.** En appliquant les règles de nomenclature, expliquer pourquoi le nom systématique du glycérol est **propane-1,2,3-triol**.

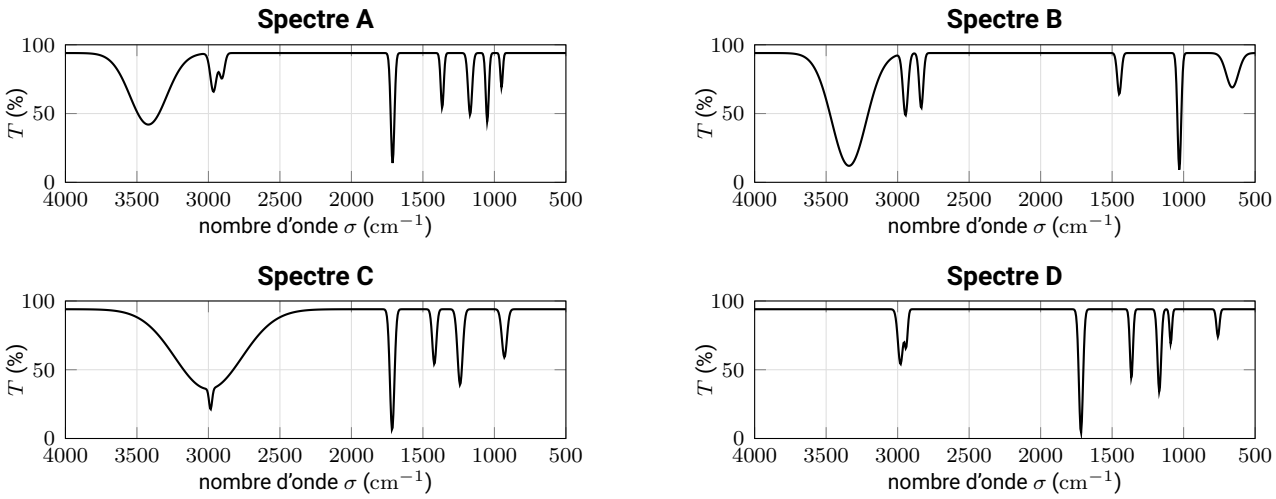
b. Représenter le glycérol en formule topologique.

Le méthanol. On dispose des spectres infrarouges de quatre espèces organiques, parmi lesquelles le méthanol CH_3 – OH (spectres A à D en haut de la page suivante).

3) Lequel de ces spectres est celui du méthanol ? Justifier à l'aide du tableau de données ci-dessous (le spectre choisi peut être annoté).

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Bande d'absorption
O – H d'un alcool	3 200 – 3 600	forte et large
O – H d'un acide carboxylique	2 500 – 3 300	forte à moyenne, très large
C – H (carbone tétraédrique)	2 850 – 3 000	forte
C – H d'un aldéhyde (carbone trigonal)	2 750 – 2 900	moyenne, souvent deux pics
C = O	1 660 – 1 740	forte et fine

Voir le corrigé
scanner ou cliquer



Partie B : préparation de l'EMHV au laboratoire

Protocole suivi

Étape 1. Dans un ballon de $250\,\text{mL}$, introduire l'huile de tournesol oléique ($m_1 = 80{,}0\,\text{g}$), le méthanol ($m_2 = 20{,}0\,\text{g}$), quelques millilitres de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et un barreau aimanté.

Étape 2. Chauffer le mélange vers $60\,^\circ\text{C}$ pendant une heure, à reflux et sous agitation magnétique.

Étape 3. Laisser refroidir sans agiter : deux phases apparaissent. Les séparer à l'aide d'une ampoule à décanter.

Étape 4. Laver la phase organique avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, puis la sécher avec du sulfate de sodium anhydre et filtrer.

Étape 5. Éliminer sous la hotte, par évaporation, le méthanol qui reste.

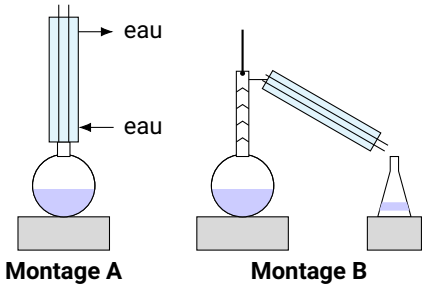
Étape 6. Peser le liquide obtenu (balance au dixième de gramme) et mesurer son volume à l'éprouvette graduée de $100\,\text{mL}$.

Données (à $25\,^\circ\text{C}$)

	Méthanol	Trioléate de glycéryle	Glycérol	EMHV
Formule brute	CH_4O	$C_{57}H_{104}O_6$	$C_3H_8O_3$	$C_{19}H_{36}O_2$
Masse molaire (g·mol^{-1})	32,0	884	92,0	296
Masse volumique (g·mL^{-1})	0,79	0,91	1,26	0,874
Solubilité dans l'eau	très grande	nulle	très grande	nulle

Exploitation du protocole

4) **a.** Lequel des deux montages ci-contre est utilisé à l'étape 2 ? Donner le nom de l'autre montage.



b. Quelles conditions opératoires du protocole servent à rendre la synthèse plus rapide ? Expliquer en quelques mots le rôle de chacune.

c. À la fin de l'étape 3, la phase qui contient l'EMHV se trouve-t-elle au-dessus ou au-dessous de l'autre ? Justifier, en admettant que l'autre phase est formée surtout d'eau et de glycérol.

d. Pour les étapes 1 à 5, indiquer s'il s'agit de la transformation des réactifs (obtention du produit brut), de l'isolement du produit ou de sa purification.

Contrôle du produit obtenu

À l'étape 6, on obtient un liquide de masse $m = 63{,}2\,\text{g}$ et de volume $V = 72{,}0\,\text{mL}$, avec les incertitudes-types $u(m) = 0{,}1\,\text{g}$ et $u(V) = 0{,}3\,\text{mL}$. L'incertitude-type $u(\rho)$ sur la masse volumique ρ du liquide est donnée par :

$$\frac{u(\rho)}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

5) a. Calculer la masse volumique ρ du liquide obtenu.

b. Calculer $u(\rho)$, puis présenter le résultat sous la forme $\rho \pm u(\rho)$, en choisissant un nombre de chiffres significatifs adapté.

c. On note ρ_{ref} la masse volumique de l'EMHV pur (tableau de données). À l'aide du quotient

$$\frac{|\rho - \rho_{\text{ref}}|}{u(\rho)},$$

comparer la mesure à cette valeur de référence. Que peut-on en conclure sur la pureté du produit ?

Rendement de la préparation

6) a. Montrer que le méthanol a été introduit en excès.

b. Définir le rendement d'une synthèse, puis calculer celui de cette préparation.

Partie C : recherche de l'EMHV dans un gazole

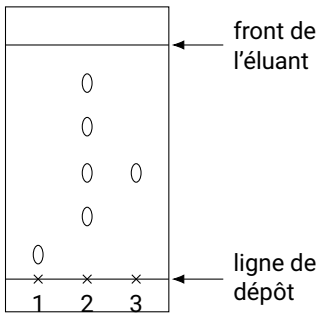
Pour savoir si le gazole prélevé dans le réservoir d'un véhicule contient de l'EMHV, on en dépose une goutte sur une plaque de chromatographie sur couche mince, à côté de deux références, puis on élue avec un solvant adapté. La plaque révélée est reproduite ci-contre.

Dépôts :

1 : trioléate de glycéryle (huile de tournesol oléique) ;

2 : gazole du réservoir ;

3 : EMHV pur.



7) Que peut-on conclure de ce chromatogramme sur la composition du gazole analysé ? Le chromatogramme peut être annoté (à compléter sur le sujet).

Partie D : une autre voie de synthèse de l'EMHV

L'EMHV pourrait aussi être obtenu par une réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool, d'équation générale :

$$R_1{-}COOH + HO{-}R_2 \rightleftharpoons R_1{-}COO{-}R_2 + H_2O$$

8) **a.** Donner les formules brutes des groupes R_1 et R_2 qui conduisent à l'EMHV.
b. Le rendement de cette estérification est en général nettement plus faible que celui de la préparation de la partie B. Proposer une explication simple.
c. Citer deux moyens d'augmenter le rendement de l'estérification, et expliquer l'un d'eux.

Exercice 2 : Des supercondensateurs dans les bus

7,5 points

Sur certaines lignes de bus et de tramway, l'énergie libérée au freinage n'est plus perdue : elle est stockée en quelques secondes dans des supercondensateurs, qui la restituent au démarrage suivant. Pour atteindre la même capacité avec un condensateur ordinaire, il faudrait des armatures *d'une surface immense* et *extrêmement proches l'une de l'autre*, séparées par un isolant d'excellente qualité.

On compare d'abord un supercondensateur à un condensateur ordinaire, puis on détermine sa capacité à partir de l'enregistrement de sa charge.

Caractéristiques indiquées par le fabricant

- capacité : $150\,\mathrm{F}$;
- tension maximale : $2{,}7\,\mathrm{V}$;
- énergie stockée maximale : $0{,}15\,\mathrm{W{\cdot}h}$;
- dimensions : $22\,\mathrm{mm}$ de diamètre, $45\,\mathrm{mm}$ de hauteur.

Capacité d'un condensateur plan

$$C = \varepsilon \frac{S}{d}$$

S : surface des armatures en regard ; d : distance entre les armatures ; ε : constante qui dépend de l'isolant placé entre elles.

1) Situer la capacité de ce supercondensateur par rapport à celles des condensateurs utilisés en travaux pratiques ou en électronique.

2) Expliquer, sans calcul, les deux expressions écrites en italique dans le texte d'introduction.

Partie A : modèle du circuit RC série

Pour déterminer la capacité C du supercondensateur, on étudie sa charge dans le circuit de la figure 1 : une source idéale de tension de valeur E, un interrupteur K, un conducteur ohmique de résistance R, le supercondensateur, d'armatures A et B, et un ampèremètre dont on néglige la tension entre les bornes. Le supercondensateur est déchargé au départ ; on ferme l'interrupteur à la date $t = 0\,\mathrm{s}$.

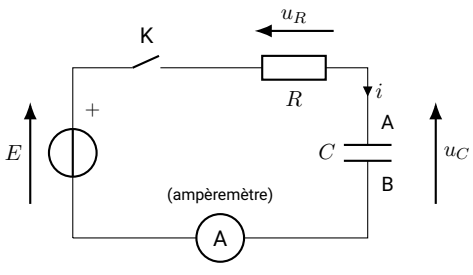


Figure 1 – Circuit RC série

3) Rappeler la définition de l'intensité d'un courant électrique, puis écrire la relation entre l'intensité $i(t)$ et la charge $q(t)$ de l'armature A.

4) En déduire l'expression de $i(t)$ en fonction de la capacité C et de la tension $u_C(t)$ aux bornes du supercondensateur.

5) Établir l'équation différentielle vérifiée par $u_C(t)$ et la mettre sous la forme

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(t) + \frac{1}{\tau}\,u_C(t) = \frac{E}{\tau}$$

en exprimant τ en fonction de R et de C. Justifier que τ est une constante.

6) Vérifier que τ a la dimension d'un temps.

7) Résoudre l'équation différentielle de la question 5 : donner l'expression de $u_C(t)$ pendant la charge.

Partie B : détermination expérimentale de la capacité

Le circuit de la figure 1 est monté avec $E = 2{,}7\,\mathrm{V}$ et $R = 4{,}7\,\Omega$. Une carte d'acquisition enregistre la tension u_C pendant la charge (figure 2).

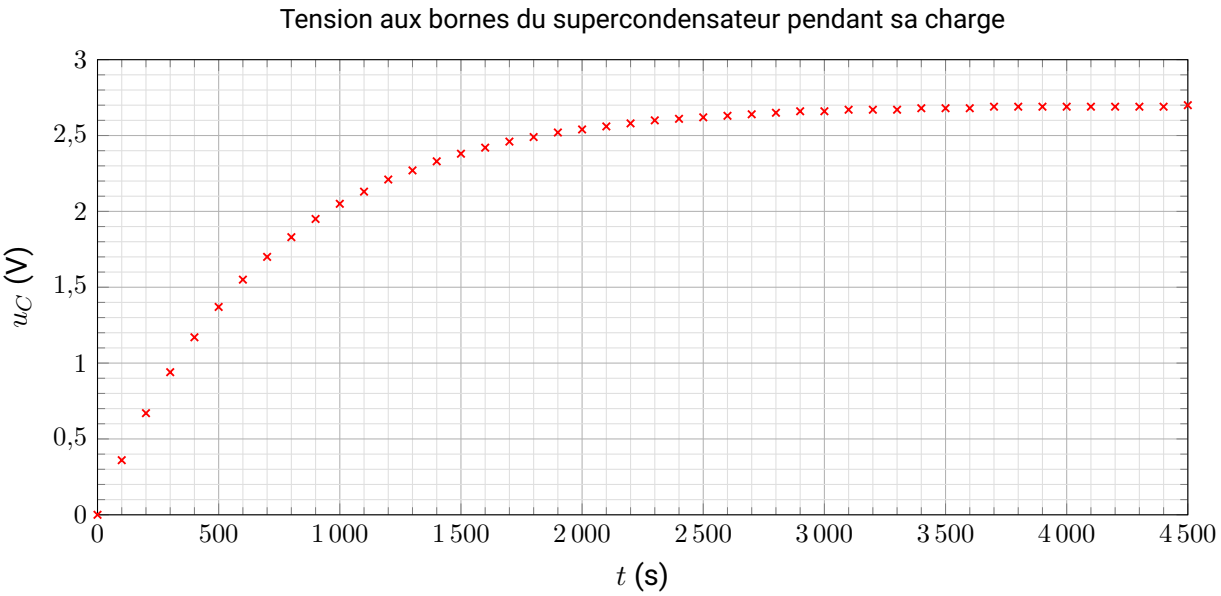


Figure 2 – Charge du supercondensateur (à compléter sur le sujet)

8) À partir de la figure 2, déterminer la capacité C_1 du supercondensateur ; expliquer la méthode suivie. Les tracés utiles sont attendus sur la figure 2.

9) Repérer et nommer, sur la figure 2, les deux régimes de fonctionnement du circuit.