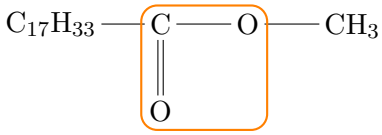
Exercice 1 : Un biocarburant tiré de l'huile de tournesol oléique

12,5 points

Partie A : trois espèces de la transformation

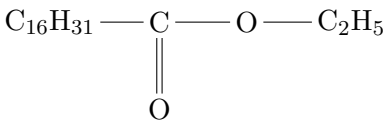
1) **a.** Dans la molécule d'EMHV, on repère l'enchaînement C(= O) – O : le carbone central porte un oxygène par une double liaison et un second oxygène par une liaison simple, ce dernier étant relié au groupe CH_3. Ce groupement – COO – est le groupe caractéristique **ester** : l'EMHV appartient à la **famille des esters**.

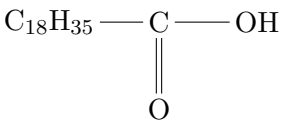


On entoure les trois atomes C, O et O ; les groupes $C_{17}H_{33}$ et CH_3 restent hors du cadre.

b. Deux espèces sont isomères de constitution quand elles ont **la même formule brute** mais des atomes **enchaînés différemment**, donc des formules semi-développées différentes.

c. Il faut conserver la formule brute $C_{19}H_{36}O_2$. Deux exemples parmi d'autres (un seul est attendu) :





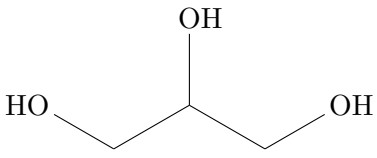
Décompte pour le premier : C : $16 + 1 + 2 = 19$; H : $31 + 5 = 36$; O : 2. Le second est un acide carboxylique : un isomère de constitution peut appartenir à une autre famille.

2) **a.**

- La chaîne carbonée la plus longue compte **3 atomes de carbone**, reliés uniquement par des liaisons simples : le nom dérive de l'alcane correspondant, le **propane**.
- La molécule porte **trois groupes hydroxyle** – OH (fonction alcool) : suffixe « **-triol** ».
- Chacun des trois atomes de carbone porte un groupe – OH : indices de position **1, 2 et 3**.

D'où le nom **propane-1,2,3-triol** (le « e » final de propane est conservé devant une consonne).

b. Formule topologique du glycérol :



3) Le méthanol $CH_3 – OH$ contient des liaisons O – H (alcool), C – H (carbone tétraédrique) et C – O, mais **aucune liaison** C = O. Son spectre doit donc montrer une bande forte et large entre $3\,200$ et $3\,600\,\text{cm}^{-1}$, des bandes vers $2\,850$–$3\,000\,\text{cm}^{-1}$, et rien entre $1\,660$ et $1\,740\,\text{cm}^{-1}$.

- Spectres A, C et D : chacun présente une bande intense et fine vers $1\,715\,\text{cm}^{-1}$, donc une liaison C = O ; ce n'est pas le méthanol. (A : O – H d'alcool et C = O ; C : bande très large de $2\,500$ à $3\,300\,\text{cm}^{-1}$, typique d'un acide carboxylique ; D : C = O sans O – H.)

- Spectre B : bande forte et large centrée vers $3\,350\,\text{cm}^{-1}$ (O – H d'un alcool), deux bandes fines vers $2\,840$ et $2\,950\,\text{cm}^{-1}$ (C – H), aucune bande entre $1\,660$ et $1\,740\,\text{cm}^{-1}$.

Le spectre du méthanol est le spectre B.

Partie B : préparation de l'EMHV au laboratoire

4) **a.** L'étape 2 est un chauffage à reflux : c'est le **montage A**, dont le réfrigérant vertical condense les vapeurs et les renvoie dans le ballon.

Le montage B est un montage de **distillation** (fractionnée : colonne, thermomètre en tête, réfrigérant droit). Il sert à séparer les constituants d'un mélange liquide qui n'ont pas la même température d'ébullition.

b. Trois conditions accélèrent la synthèse :

- le **chauffage** vers $60\,^\circ\text{C}$ (étape 2) : élever la température accélère la transformation, c'est un facteur cinétique ;
- les **ions hydroxyde** de la soude (étape 1) : ils jouent le rôle de **catalyseur**, ils accélèrent la transformation sans être consommés (ils n'apparaissent pas dans l'équation) ;
- l'**agitation magnétique** : l'huile et le méthanol se mélangent mal, l'agitation multiplie les contacts entre les réactifs.

Le reflux n'accélère pas la réaction : le réfrigérant renvoie dans le ballon les vapeurs de méthanol ($\theta_{\text{éb}} = 65\,^\circ\text{C}$, proche de la température de chauffage) ; sans lui, ce réactif s'échapperait.

c. L'EMHV n'est pas soluble dans l'eau : il forme une phase organique distincte de la phase aqueuse. Sa masse volumique ($0{,}874\,\text{g·mL}^{-1}$) est inférieure à celle de l'eau ($1{,}00\,\text{g·mL}^{-1}$) et à celle du glycérol ($1{,}26\,\text{g·mL}^{-1}$) ; la phase formée d'eau et de glycérol a donc une masse volumique comprise entre $1{,}00$ et $1{,}26\,\text{g·mL}^{-1}$, plus grande que celle de l'EMHV.

La phase contenant l'EMHV est au-dessus.

d.

- Transformation des réactifs (obtention du produit brut) : **étapes 1 et 2** ;
- isolement du produit : **étape 3** (décantation) ;
- purification : **étapes 4 et 5** (lavage, séchage, élimination du méthanol).

L'étape 6 est une étape de contrôle (caractérisation) du produit.

5) **a.** Masse volumique du liquide obtenu :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{63{,}2\,\text{g}}{72{,}0\,\text{mL}} = 0{,}8778\,\text{g·mL}^{-1} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\rho = 0{,}878\,\text{g·mL}^{-1}}$$

Le résultat est exprimé en g·mL^{-1} pour être comparé directement à ρ_{ref}, avec trois chiffres significatifs comme m et V.

b. En multipliant la relation donnée par ρ :

$$u(\rho) = \rho\sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} = 0{,}8778 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{63{,}2}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{72{,}0}\right)^2} = 3{,}9 \times 10^{-3}\,\text{g·mL}^{-1}$$

L'incertitude-type s'écrit avec un chiffre significatif, arrondi par excès : $u(\rho) = 0{,}004\,\text{g·mL}^{-1}$. La valeur de ρ s'arrête alors au même rang, le millième :

$$\boxed{\rho = (0{,}878 \pm 0{,}004)\ \text{g·mL}^{-1}}$$

c. Avec $\rho_{\text{ref}} = 0{,}874\,\text{g·mL}^{-1}$:

$$\frac{|\rho - \rho_{\text{ref}}|}{u(\rho)} = \frac{|0{,}878 - 0{,}874|}{0{,}004} \quad\Longrightarrow\quad \boxed{\frac{|\rho - \rho_{\text{ref}}|}{u(\rho)} = 1{,}0}$$

($0{,}97$ avec les valeurs non arrondies.) Ce quotient reste sous le seuil usuel de 2 : ρ ne s'écarte de ρ_{ref} que d'environ une incertitude-type, le résultat est **compatible** avec la masse volumique de l'EMHV pur. Cette mesure ne met en évidence aucune impureté ; elle ne suffit pas, à elle seule, à prouver la pureté du produit (une impureté de masse volumique voisine passerait inaperçue).

6) a. Quantités de matière introduites :

$$n_1 = \frac{m_1}{M(\text{huile})} = \frac{80{,}0\,\text{g}}{884\,\text{g·mol}^{-1}} = 9{,}05 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M(\text{méthanol})} = \frac{20{,}0\,\text{g}}{32{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} = 0{,}625\,\text{mol}$$

D'après l'équation, une mole d'huile réagit avec trois moles de méthanol : on divise chaque quantité par son nombre stœchiométrique avant de comparer.

$$\frac{n_1}{1} = 9{,}05 \times 10^{-2}\,\text{mol} \qquad \frac{n_2}{3} = 0{,}208\,\text{mol}$$

$\frac{n_1}{1} < \frac{n_2}{3}$: l'huile est le réactif limitant et **le méthanol est en excès**. (Autre raisonnement : consommer toute l'huile demande $3\,n_1 = 0{,}272\,\text{mol}$ de méthanol, moins que les $0{,}625\,\text{mol}$ introduites.)

b. Le rendement η d'une synthèse compare la quantité de produit réellement recueillie à celle que fournirait une transformation totale, sans la moindre perte de matière : $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$.

L'huile étant limitante et 1 mole d'huile donnant 3 moles d'EMHV : $n_{\text{max}} = 3\,n_1 = 3 \times 9{,}05 \times 10^{-2} = 0{,}2715\,\text{mol}$ (valeur non arrondie de n_1 gardée).

Quantité d'EMHV obtenue : $n_{\text{exp}} = \frac{m}{M(\text{EMHV})} = \frac{63{,}2\,\text{g}}{296\,\text{g·mol}^{-1}} = 0{,}2135\,\text{mol}.$

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \frac{0{,}2135}{0{,}2715} = 0{,}786 \quad\Longrightarrow\quad \boxed{\eta \approx 78{,}6\,\%}$$

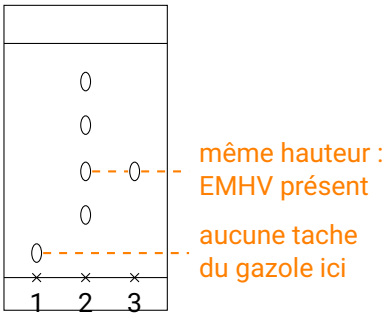
Un résultat de $79\,\%$, obtenu avec des valeurs intermédiaires arrondies, est accepté. On peut aussi passer par les masses : $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M(\text{EMHV}) = 80{,}4\,\text{g}$ et $\eta = \frac{63{,}2}{80{,}4}$. La transformation étant totale, la perte d'environ $21\,\%$ vient surtout des étapes d'isolement et de

purification (produit resté dans la phase aqueuse, sur le desséchant, dans la verrerie).

Partie C : recherche de l'EMHV dans un gazole

7)

- Quatre taches apparaissent au-dessus du dépôt 2 : le gazole contient **au moins quatre espèces**, c'est un mélange.
- L'EMHV pur (dépôt 3) ne donne qu'une tache, située exactement au niveau de l'une de celles du gazole : le gazole **contient de l'EMHV**.
- La tache du trioléate de glycéryle (dépôt 1) n'a pas d'équivalent dans la colonne du gazole : le gazole **ne contient pas d'huile** non transformée (en quantité détectable).



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

8) **a.** En comparant $R_1 - COO - R_2$ à la formule de l'EMHV, $C_{17}H_{33} - COO - CH_3$:

$$\boxed{R_1 = C_{17}H_{33} \qquad R_2 = CH_3}$$

Les réactifs seraient donc l'acide $C_{17}H_{33} - COOH$ (acide oléique) et le méthanol $CH_3 - OH$.

b. La double flèche $\rightleftharpoons$ indique que l'estérification n'est pas totale : la réaction inverse (hydrolyse de l'ester par l'eau formée) se produit aussi, et le système atteint un état d'équilibre où réactifs et produits coexistent. Une partie de l'acide et de l'alcool reste donc inutilisée. La transformation de la partie B, elle, est totale (simple flèche) : elle peut consommer tout le réactif limitant.

c. Deux moyens :

- introduire l'un des réactifs **en excès** (par exemple le méthanol, peu coûteux) ;
- **éliminer l'eau** (ou l'ester) au fur et à mesure de sa formation, par exemple par distillation.

Explication du second : le quotient de réaction s'écrit

$$Q_r = \frac{[\text{ester}]\,[H_2O]}{[\text{acide}]\,[\text{alcool}]}.$$

En retirant l'eau, on le maintient en dessous de la constante d'équilibre K ; le système continue donc d'évoluer dans le sens direct, celui de la formation de l'ester, jusqu'à épuisement

du réactif limitant. (Un réactif en excès agit de même : il abaisse Q_r et déplace l'état final vers les produits.)

Exercice 2 : Des supercondensateurs dans les bus

7,5 points

1) Un condensateur de TP vaut typiquement de $1\,\mu\text{F}$ à $100\,\mu\text{F}$ (soit $10^{-6}\,\text{F}$ à $10^{-4}\,\text{F}$). Comparé à un condensateur de $100\,\mu\text{F}$,

$$\frac{150\,\text{F}}{1\times10^{-4}\,\text{F}} = 1{,}5\times10^{6}\ :$$

le supercondensateur stocke la charge d'environ un million de condensateurs de TP sous la même tension. Sa capacité est hors de l'échelle habituelle des composants électroniques.

2) La relation $C = \varepsilon\frac{S}{d}$ montre que C croît **proportionnellement** à S, surface des armatures, et varie comme **l'inverse** de la distance d qui les sépare. Pour obtenir une capacité énorme avec un isolant donné, il faut donc :

- rendre S très grande : des armatures *d'une surface immense* ;
- rendre d très petite : des armatures *extrêmement proches l'une de l'autre*.

Partie A : modèle du circuit RC série

3) L'intensité d'un courant électrique est le **débit de charges électriques** : la charge qui traverse une section du circuit par unité de temps. Le courant i arrive sur l'armature A (figure 1), dont il fait varier la charge q :

$$\boxed{i(t) = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}(t)}$$

4) La charge de l'armature A est proportionnelle à la tension : $q(t) = C\,u_C(t)$. La capacité C ne dépendant pas du temps,

$$\boxed{i(t) = C\,\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(t)}$$

(Pas de signe « $-$ » : sur la figure 1, i entre dans le supercondensateur par A et u_C est fléchée vers A, convention récepteur.)

5) Interrupteur fermé, la tension aux bornes de l'ampèremètre étant nulle, la **loi des mailles** donne

$$E = u_R(t) + u_C(t).$$

D'après la **loi d'Ohm** (convention récepteur) et la question 4 : $u_R(t) = R\,i(t) = R\,C\,\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(t)$. Donc

$$R\,C\,\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(t) + u_C(t) = E.$$

On divise les deux membres par le produit $R\,C$, non nul :

$$\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t}(t) + \frac{1}{R\,C}\,u_C(t) = \frac{E}{R\,C} \qquad \text{soit la forme demandée avec} \qquad \boxed{\tau = R\,C}$$

R et C sont des caractéristiques des dipôles, qui ne varient pas pendant la charge : τ est une constante.

6) On exprime les unités de R et de C à l'aide de relations connues :

- loi d'Ohm, $R = \frac{u_R}{i}$: $1\,\Omega = 1\,\mathrm{V{\cdot}A^{-1}}$;
- $C = \frac{q}{u_C}$ et $q = i \times \Delta t$ pour un courant constant : $1\,\mathrm{F} = 1\,\mathrm{C{\cdot}V^{-1}} = 1\,\mathrm{A{\cdot}s{\cdot}V^{-1}}$.

Ainsi $[\tau] = [R] \times [C] = \mathrm{V{\cdot}A^{-1}} \times \mathrm{A{\cdot}s{\cdot}V^{-1}} = \mathrm{s}$: τ **s'exprime en secondes**, il a la dimension d'un temps.

7) On écrit l'équation sous la forme $\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}\,u_C + \frac{E}{\tau}$, du type $y' = a\,y + b$ avec $a = -\frac{1}{\tau}$ et $b = \frac{E}{\tau}$.

- Solution constante : si u_C ne varie plus, $\frac{\mathrm{d}u_C}{\mathrm{d}t} = 0$ et $u_C = E$ (c'est l'état final, condensateur chargé).
- Les solutions de l'équation sont la somme de cette solution constante et des solutions de $y' = a\,y$, c'est-à-dire $K\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$ (K constante réelle) :

$$u_C(t) = K\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + E.$$

- Valeur à $t = 0$: au départ, aucune charge n'est stockée, et la tension aux bornes d'un condensateur ne subit pas de discontinuité, donc $u_C(0) = 0$, soit $K\,\mathrm{e}^{0} + E = 0$ et $K = -E$.

$$\boxed{u_C(t) = E\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right)} \qquad \text{avec } \tau = R\,C.$$

Partie B : détermination expérimentale de la capacité

8) Méthode. Pour $t = \tau$, l'expression de la question 7 donne

$$u_C(\tau) = E\left(1 - \mathrm{e}^{-1}\right) \approx 0{,}63\,E = 0{,}63 \times 2{,}7\,\mathrm{V} = 1{,}70\,\mathrm{V}.$$

On trace la droite horizontale $u_C = 1{,}70\,\mathrm{V}$; elle coupe la courbe en un point dont l'abscisse est τ. On lit

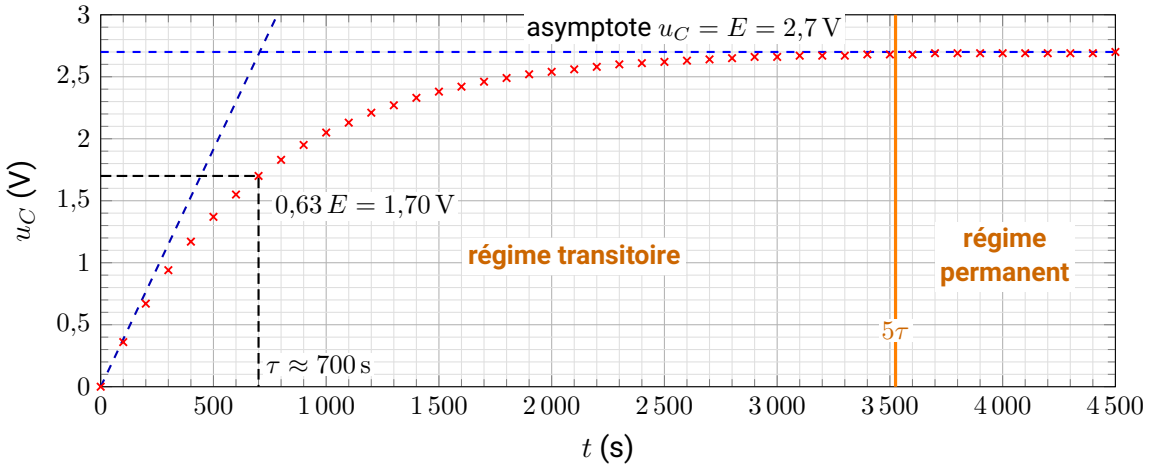
$$\tau \approx 7{,}0 \times 10^2\,\mathrm{s}.$$

Contrôle possible : la tangente tracée à l'origine rencontre l'asymptote horizontale $u_C = E$ pour $t = \tau$ (environ $700\,\mathrm{s}$ aussi, tracé en tirets ci-dessous).

On en déduit la capacité, puisque $\tau = R\,C_1$:

$$C_1 = \frac{\tau}{R} = \frac{7{,}0 \times 10^2\,\mathrm{s}}{4{,}7\,\Omega} = 149\,\mathrm{F} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{C_1 \approx 1{,}5 \times 10^2\,\mathrm{F}}$$

Résultat donné avec deux chiffres significatifs, précision de R et de E. *Tolérance* : par la droite à 63 %, une lecture de τ entre 680 et $730\,\mathrm{s}$ donne C_1 entre 145 et $155\,\mathrm{F}$; par la tangente, moins précise, τ entre 650 et $750\,\mathrm{s}$ (C_1 entre 138 et $160\,\mathrm{F}$) est accepté. La valeur obtenue est en accord avec les $150\,\mathrm{F}$ annoncés par le fabricant.



9)

- De $t = 0$ jusqu'à environ $5\,\tau \approx 3{,}5 \times 10^3\,\mathrm{s}$: la tension u_C augmente, c'est le **régime transitoire** (ou variable).
- Au-delà de $5\,\tau$: u_C reste pratiquement égale à $E = 2{,}7\,\mathrm{V}$ (à 5τ, elle atteint déjà $99{,}3\,\%$ de E) et le courant est quasi nul, c'est le **régime permanent** (ou établi).