

**COLZA éthanol avec conclusion****Transport et développement durable : la calculatrice n'est pas autorisée !**

Tous les documents ont été obtenus à partir du Web : Thèse de Hamad Berna, wikipedia et [www.hespul.org/biocarburant.html](http://www.hespul.org/biocarburant.html)

**Doc 1 : Biodiesel**

Le biodiesel, (ou biogazole) est une alternative au gazole (carburant issu du pétrole) utilisé dans un moteur diesel classique.

Les caractéristiques de ce biocarburant sont très proches de celles du gazole, de sorte qu'il peut être utilisé dans les voitures de tourisme actuelles, mélangé au gazole (pétrodiesel) à hauteur de 5% et jusqu'à 50% dans les moteurs plus puissants. Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé trans-estérification faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir du EMHV ou du EEHV (suivant l'alcool utilisé). Durant la réaction, il se forme aussi du glycérol. En France, ce biocarburant porte aussi le nom de diester, formé par la contraction de diesel et ester, et désigne, par exemple, les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV).

En principe, toutes les huiles peuvent être utilisées, cependant, certaines sont privilégiées à d'autres. Ainsi, en France, les producteurs utilisent plus souvent de l'huile de colza, tandis qu'aux États-Unis, les fabricants préfèrent le soja.

L'huile est obtenue par pression puis extraction des graines. Mais c'est peut-être à partir d'algues ou de bactéries (beaucoup d'études sont en cours pour maîtriser leur production) que les huiles pourront être produites avec le meilleur rendement, rendant ainsi envisageable une production de biodiesel à grande échelle. Pour l'Office fédéral de l'agriculture suisse, les biocarburants doivent être issus « des sous-produits et déchets agricoles ou encore des plantes qui ne servent pas à l'alimentation humaine ».



Pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des états unis (US), le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0,53 billion (1000 milliards) de m<sup>3</sup> de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture des US. Ainsi, pour produire 50% du gazole de transport aux US, il faudrait consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée, de nos jours, comme la plus rentable).

culture	Rendement en huile (L / ha)	Surface de terre nécessaire (Mha)	Pourcentage des zones de culture nécessaires *
Mais	172	1540	846
Palme	5950	99	24
Micro-algues	58700	4,5	2,5

\* pour produire 50% de la consommation de gazole du transport aux US

L'ester d'une huile (ou Diester) est plus respectueux de l'environnement que le gazole seul, puisqu'il émet, lors de sa combustion, sensiblement moins de fumée et ne contient pratiquement pas de soufre. De plus, la présence d'oxygène dans les molécules de biocarburant améliore la combustion et diminue le nombre de particules ainsi que la quantité de monoxyde de carbone rejeté. Cependant, une utilisation irraisonnée d'engrais, lors de la culture de la plante, peut entraîner une pollution des sols et des eaux peut contrebalancer le bilan écologique positif lié à la combustion des biocarburants.

Mais le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention.

On classe les huiles mécaniques selon leur viscosité, en fonction des besoins de lubrification ou de fonctionnement du moteur. L'indice de viscosité du carburant Diesel (le gazole) utilisé en France est de 5, ce qui le rend utilisable dans les injecteurs de moteur diesel couramment produits aujourd'hui et conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole. La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Plus la température est élevée, plus la viscosité d'une huile est faible.

	Viscosité à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Indice cétane	PC * (MJ/kg)
Gazole (pétrodiesel)	5	45	35
Huile de tournesol	37	35	34
Ester méthylique de tournesol	4,5	49	33
Huile de colza	30	35	38
Ester méthylique de colza	4,5	51	40

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100.

Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression.

\* Le Pouvoir Calorifique correspond à l'énergie dégagée par la combustion complète de 1kg de combustible.

**Doc 2 : La nature de l'alcool utilisé lors de la trans-estérification (pour la production de diester) et influence du rapport molaire alcool / huile**

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens de formation des produits et la rendre quasi totale. L'alcool utilisé est un mono alcool primaire ou secondaire ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On montre que pour maximiser le rendement en catalyse basique, si on utilise le méthanol comme réactif, le rapport molaire 6 : 1 (6 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

Si on utilise l'éthanol comme réactif, le rapport molaire 9 : 1 (9 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

**Doc 3 :** On admettra que l'huile de colza est constituée uniquement de trioléate de glycéryle, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide oléique

Données :	éthanol	Trioléate de glycéryle (huile de colza)	oléate d'éthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique $\rho$ , à 25°C, en g/mL	0,79	0,91	0,87	1,25
Masse molaire M, en g/mol	46	885	310	92
Température d'ébullition T <sub>éb</sub> en °C	79 °C à 1013 hPa	240 °C à 24 hPa	218 °C à 20 hPa	Théorique 290 °C, à 1013 hPa ; se décompose vers 170 °C

Données : masses molaires M(H) = 1,0 g/mol, M(C) = 12,0 g/mol, M(O) = 16,0 g/mol

Tableau de miscibilité (solubilité) :	éthanol	diester	glycérol	eau
éthanol		miscible	miscible	miscible
diester	miscible		Non miscible	Non miscible

### A) Formules et nomenclature d'alcools utilisables lors de la trans-estérification d'une huile :

Voici le nom d'un alcool secondaire: 3-éthyl-2-méthylpentan-2-ol

Donnez, à droite, sa formule topologique et entourez la fonction alcool.

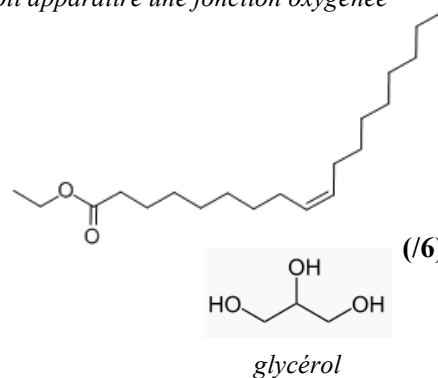
(/2)

### B) Solubilité du glycérol dans le diester :

**Doc 4 :** L'oléate d'éthyle, de formule brute C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, est une molécule sur laquelle on voit apparaître une fonction oxygénée ester et un groupement fonctionnel alcène.

Dans les conditions de la manipulation, après trans-estérification, le glycérol est pratiquement insoluble dans l'oléate d'éthyle.

Comment justifier un tel comportement entre ces 2 types de molécules ?



### C) Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :

**Doc 5 :** Pour synthétiser l'ester de colza, un laboratoire de recherche propose d'utiliser les réactifs suivants :

Les réactifs mis en jeu sont l'huile de colza, considérée comme constituée exclusivement de trioléate de glycéryle, et l'éthanol anhydre. Quantités utilisées : Huile de colza : 1,00 L ; éthanol : voir **Doc 2**

1) Montrer qu'à l'état initial, la quantité de matière  $n_1$  de trioléate de glycéryle initialement présent dans un litre d'huile de colza est voisine de 1 mol.

(/4)

2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 (\dots) + \dots \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} (\dots) \rightarrow 1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 (\dots) + 3 \text{ C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2 (\dots)$			
		trioléate de glycéryle	éthanol	glycérol	diester / 2
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_1$	$n_2$		/ 0,25
Etat final	x (max)	/ 0,25	/ 0,25		/ 0,25

3) a) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, l'huile (trioléate de glycéryle) est le réactif limitant : (6)

b) Compléter le tableau d'avancement ci-dessus en utilisant seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\max}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) en considérant que le trioléate de glycéryle est le réactif limitant et que la réaction est totale.

c) On réalisera le calcul de l'avancement maximal, en considérant qu'à l'état initial, la quantité de matière  $n_1$  de trioléate de glycéryle initialement présent dans 1,0 L d'huile de colza est 1,0 mol et que la réaction est totale

(1)

c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche :

a)  100 g

b)  300 g

c)  450 g

d)  600 g

e)  900 g

f)  1200 g

(3)

**Doc 6 : Pour synthétiser l'ester de colza, le laboratoire de recherche propose ensuite le protocole ci-dessous :**

Préparation du mélange réactionnel : introduire dans le ballon l'huile, l'éthanol, puis après agitation, quelques gouttes de catalyseur. Réaction : chauffer à reflux à 80 °C, tout en agitant énergiquement. Au bout d'une heure, la réaction est terminée.

Séparation : séparer l'ester par gravité. Purification de l'ester

**D) Séparation du diester par gravité :**

1) Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée ?

On négligera la présence du catalyseur utilisé.

(2)

**E) Purification du diester :**

On obtient seulement 2 phases liquides à la fin de la réaction.

On récupère par décantation la phase liquide contenant le diester.

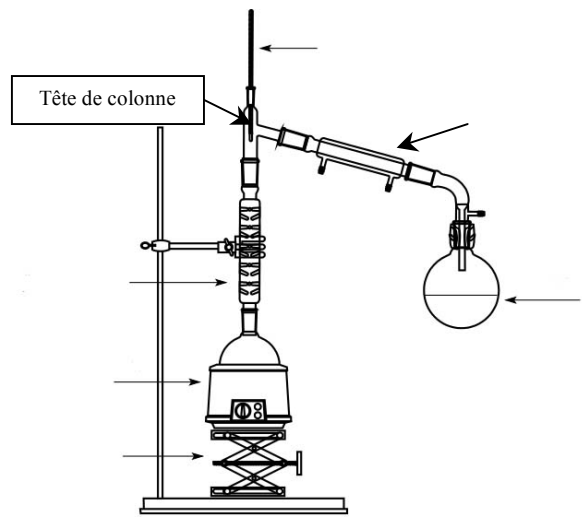
On réalise ensuite, à 1013 hPa, une distillation de la phase liquide contenant le diester.

Complétez le schéma suivant en indiquant : 1) le nom du matériel et de la verrerie utilisés

2) la température approximative en tête de colonne au cours de la distillation, le nom du distillat et où se trouve le diester.

On argumentera après avoir donné le principe simplifié de la distillation.

(8)



### F) Etude de la combustion du diester :

- 1) Ecrire l'équation de combustion complète du diester (obtenu précédemment), sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone.

(/2)

**Doc 7 :** *Un moteur diesel rejette environ 2,7 kg de dioxyde de carbone par litre de gazole consommé.*

- 2) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole.

(/6)

**G) Conclusion :** D'après cette étude globale et les documents fournis, citez les avantages et inconvénients du diester comme carburant :

(/10)

**TOURNESOL méthanol avec conclusion****Transport et développement durable : la calculatrice n'est pas autorisée !**

Tous les documents ont été obtenus à partir du Web : Thèse de Hamad Berna, wikipedia et [www.hespul.org/biocarburant.html](http://www.hespul.org/biocarburant.html)

**Doc 1 : Biodiesel**

Le biodiesel, (ou biogazole) est une alternative au gazole (carburant issu du pétrole) utilisé dans un moteur diesel classique.

Les caractéristiques de ce biocarburant sont très proches de celles du gazole, de sorte qu'il peut être utilisé dans les voitures de tourisme actuelles, mélangé au gazole (pétrodiesel) à hauteur de 5% et jusqu'à 50% dans les moteurs plus puissants. Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé trans-estérification faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir du EMHV ou du EEHV (suivant l'alcool utilisé). Durant la réaction, il se forme aussi du glycérol. En France, ce biocarburant porte aussi le nom de diester, formé par la contraction de diesel et ester, et désigne, par exemple, les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV).

En principe, toutes les huiles peuvent être utilisées, cependant, certaines sont privilégiées à d'autres. Ainsi, en France, les producteurs utilisent plus souvent de l'huile de colza, tandis qu'aux États-Unis, les fabricants préfèrent le soja.

L'huile est obtenue par pression puis extraction des graines. Mais c'est peut-être à partir d'algues ou de bactéries (beaucoup d'études sont en cours pour maîtriser leur production) que les huiles pourront être produites avec le meilleur rendement, rendant ainsi envisageable une production de biodiesel à grande échelle. Pour l'Office fédéral de l'agriculture suisse, les biocarburants doivent être issus « des sous-produits et déchets agricoles ou encore des plantes qui ne servent pas à l'alimentation humaine ».



Pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des états unis (US), le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0,53 billion (1000 milliards) de m<sup>3</sup> de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture des US. Ainsi, pour produire 50% du gazole de transport aux US, il faudrait consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée, de nos jours, comme la plus rentable).

culture	Rendement en huile (L / ha)	Surface de terre nécessaire (Mha)	Pourcentage des zones de culture nécessaires *
Mais	172	1540	846
Palme	5950	99	24
Micro-algues	58700	4,5	2,5

\* pour produire 50% de la consommation de gazole du transport aux US

L'ester d'une huile (ou Diester) est plus respectueux de l'environnement que le gazole seul, puisqu'il émet, lors de sa combustion, sensiblement moins de fumée et ne contient pratiquement pas de soufre. De plus, la présence d'oxygène dans les molécules de biocarburant améliore la combustion et diminue le nombre de particules ainsi que la quantité de monoxyde de carbone rejeté. Cependant, une utilisation irraisonnée d'engrais, lors de la culture de la plante, peut entraîner une pollution des sols et des eaux peut contrebalancer le bilan écologique positif lié à la combustion des biocarburants.

Mais le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention.

On classe les huiles mécaniques selon leur viscosité, en fonction des besoins de lubrification ou de fonctionnement du moteur. L'indice de viscosité du carburant Diesel (le gazole) utilisé en France est de 5, ce qui le rend utilisable dans les injecteurs de moteur diesel couramment produits aujourd'hui et conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole. La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Plus la température est élevée, plus la viscosité d'une huile est faible.

	Viscosité à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Indice cétane	PC * (MJ/kg)
Gazole (pétrodiesel)	5	45	35
Huile de tournesol	37	35	34
Ester méthylique de tournesol	4,5	49	33
Huile de colza	30	35	38
Ester méthylique de colza	4,5	51	40

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100.

Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression.

\* Le Pouvoir Calorifique correspond à l'énergie dégagée par la combustion complète de 1kg de combustible.

**Doc 2 : La nature de l'alcool utilisé lors de la trans-estérification (pour la production de diester) et influence du rapport molaire alcool / huile**

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens de formation des produits et la rendre quasi totale. L'alcool utilisé est un mono alcool primaire ou secondaire ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On montre que pour maximiser le rendement en catalyse basique, si on utilise le méthanol comme réactif, le rapport molaire 6 : 1 (6 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

Si on utilise l'éthanol comme réactif, le rapport molaire 9 : 1 (9 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

**Doc 3 :** On admettra que l'huile de tournesol est constituée uniquement de trilinoléate de glycéryle, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide linoléique

Données :	méthanol	Trilinoléate de glycéryle (huile de tournesol)	linoléate de méthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	CH <sub>4</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique $\rho$ , à 25°C, en g/mL	0,79	0,92	0,89	1,25
Masse molaire M, en g/mol	32	878	294	92
Température d'ébullition T <sub>éb</sub> en °C	65 °C à 1013 hPa	Théorique 816 °C, à 1013 hPa (se décompose au-delà de 320 °C)	Théorique 370 °C, à 1013 hPa (se décompose vers 300 °C) ; 192°C à 5 hPa	Théorique 290 °C, à 1013 hPa ; se décompose vers 170 °C

Données : masses molaires M(H) = 1,0 g/mol, M(C) = 12,0 g/mol, M(O) = 16,0 g/mol

Tableau de miscibilité (solubilité) :	méthanol	diester	glycérol	eau
méthanol		miscible	miscible	miscible
diester	miscible		Non miscible	Non miscible

### A) Formules et nomenclature d'alcools utilisables lors de la trans-estérification d'une huile :

Voici le nom d'un alcool secondaire: 3-éthyl-2-méthylpentan-2-ol

Donnez, à droite, sa formule topologique et entourez la fonction alcool.

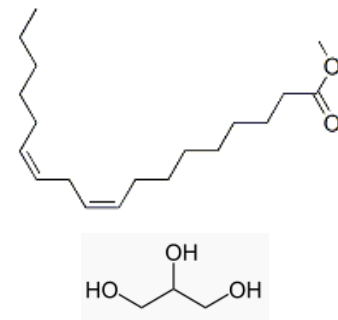
(/2)

### B) Solubilité du glycérol dans le diester :

**Doc 4 :** Le linoléate de méthyle, de formule brute C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, est une molécule sur laquelle on voit apparaître une fonction oxygénée ester et 2 groupements fonctionnels alcène.

Dans les conditions de la manipulation, après trans-estérification, le glycérol est pratiquement insoluble dans le linoléate de méthyle.

Comment justifier un tel comportement entre ces 2 types de molécules ?



(/6)

glycérol

### C) Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :

**Doc 5 :** Pour synthétiser l'ester de tournesol, un laboratoire de recherche propose d'utiliser les réactifs suivants :

Les réactifs mis en jeu sont l'huile de tournesol, considérée comme constituée exclusivement de trilinoléate de glycéryle, et le méthanol anhydre. Quantités utilisées : Huile de tournesol : 1,00 L ; méthanol : voir **Doc 2**

1) Montrer qu'à l'état initial, la quantité de matière n<sub>1</sub> de trilinoléate de glycéryle initialement présent dans un litre d'huile de tournesol est voisine de 1 mol.

(/4)

2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{57}\text{H}_{98}\text{O}_6 (\dots) + \dots \text{ CH}_4\text{O} (\dots) \rightarrow 1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 (\dots) + 3 \text{ C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2 (\dots)$			
		trilinoléate de glycéryle	méthanol	glycérol	diester /2
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>		/0,25
Etat final	x (max)	/0,25	/0,25		/0,25

3) a) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, l'huile (trilinoléate de glycéryle) est le réactif limitant :  
(/6)

b) Compléter le tableau d'avancement ci-dessus en utilisant seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\max}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) en considérant que le trilinoléate de glycéryle est le réactif limitant et que la réaction est totale.

c) On réalisera le calcul de l'avancement maximal, en considérant qu'à l'état initial, la quantité de matière  $n_1$  de trilinoléate de glycéryle initialement présent dans 1,0 L d'huile de tournesol est 1,0 mol et que la réaction est totale  
(/1)

c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche :

a)  100 g      b)  300 g      c)  450 g      d)  600 g      e)  900 g      f)  1200 g

(/3)

**Doc 6 : Pour synthétiser l'ester de tournesol, le laboratoire de recherche propose ensuite le protocole ci-dessous :**

Préparation du mélange réactionnel : introduire dans le ballon l'huile, le méthanol, puis après agitation, quelques gouttes de catalyseur. Réaction : chauffer à reflux à 60 °C, tout en agitant énergiquement. Au bout d'une heure, la réaction est terminée.

Séparation : séparer l'ester par gravité. Purification de l'ester

#### D) Séparation du diester par gravité :

1) Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée ?

On négligera la présence du catalyseur utilisé.

(/2)

#### E) Purification du diester :

On obtient seulement 2 phases liquides à la fin de la réaction.

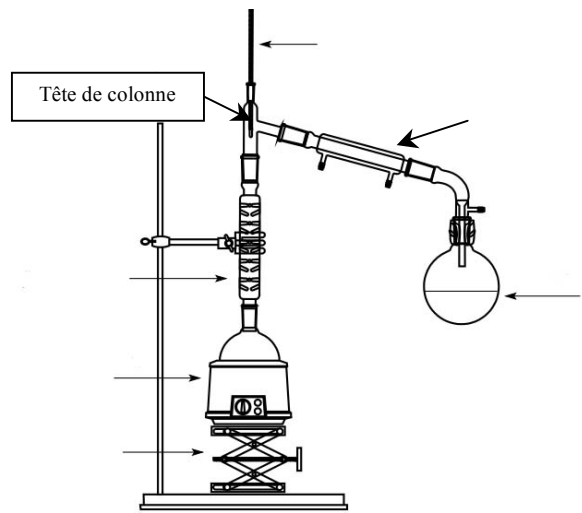
On récupère par décantation la phase liquide contenant le diester.

On réalise ensuite, à 1013 hPa, une distillation de la phase liquide contenant le diester.

Complétez le schéma suivant en indiquant : 1) le nom du matériel et de la verrerie utilisés

2) la température approximative en tête de colonne au cours de la distillation, le nom du distillat et où se trouve le diester.

On argumentera après avoir donné le principe simplifié de la distillation.  
(/8)



**F) Etude de la combustion du diester :**

- 1) Ecrire l'équation de combustion complète du diester (obtenu précédemment), sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone.

(/2)

**Doc 7 :** *Un moteur diesel rejette environ 2,7 kg de dioxyde de carbone par litre de gazole consommé.*

- 2) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole.

(/6)

**G) Conclusion :** D'après cette étude globale et les documents fournis, citez les avantages et inconvénients du diester comme carburant :

(/10)



**A) Huile et diester.**

(page / 20)

1) A partir des documents, expliquez pourquoi un moteur diesel classique ne peut fonctionner directement avec de l'huile (de Colza par exemple). (1/3)

La viscosité de l'huile est trop importante. (2) Un moteur diesel classique doit utiliser un gasoil de viscosité voisine de 5, ce qui n'est pas le cas des huiles (indice de 30 à 40) (1)

2) En déduire le rôle de la trans-estérification. (1/2)

La trans-estérification permet de produire du diester de viscosité proche de celle du gasoil. (1)

Cette baisse de viscosité (1) est un atout primordial puisqu'elle permet une utilisation pour les injecteurs des moteurs diesel actuels et donc une bien meilleure combustion, tout en conservant un PC et un indice d'octane quasi identique.

**B) Formules et nomenclature d'alcools utilisables lors de la trans-estérification d'une huile :**

Voici le nom d'un alcool secondaire: 3-éthyl-2-méthylpentan-2-ol (ou 4,4-diméthylhexan-2-ol)

Donnez, à droite, sa formule topologique et entourez la fonction alcool. (1/2)

Voir <http://www.molport.com/buy-chemicals/molecular-formula/C8H18O> (1,5) doit comprendre la liaison C - OH (0,5)

**C) Solubilité du glycérol dans le diester :**

(1/6)

Comment justifier un tel comportement entre ces 2 molécules ? Cela implique que le diester a un caractère apolaire (1) prépondérant (1), dû à sa longue chaîne carbonée (hydrophobe) (1) et que de fait, il est non miscible (1) avec le glycérol (molécule polaire (1), (1): pour soit : liaisons polarisées + barycentre charges non confondus ou liaison H ou hydrophyle)

**D) Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :**

1) Montrer qu'à l'état initial,  $n_1$  (trilinoléate de glycéryle)  $\approx 1$  mol initialement présent dans un litre d'huile de colza. (1/4)

Tournesol :  $n_1 = \rho_1 \cdot V_1 / M_1$  (1) =  $0,93 \cdot 1000 / 878$  (3\*0,25)  $\approx 930 / 878$  (0,5)  $\approx 1$  mol (0,5)

en fait légèrement supérieure à 1 mol (0,25)

Colza :  $n_1 = \rho_1 \cdot V_1 / M_1$  (1) =  $0,91 \cdot 1000 / 885$  (3\*0,25)  $\approx 910 / 885$  (0,5)  $\approx 1$  mol (0,5)

2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{57}\text{H}_{98}\text{O}_6 \text{ (liq)} + 3 \text{ CH}_3\text{O (liq)} \rightarrow 1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \text{ (liq)} + 3 \text{ C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2 \text{ (liq)}$ trilinoléate de glycéryle      méthanol      glycérol      diester / 2 (1+0,25*4)			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_1$	$n_2$	0	0 / 0,25
Etat final	x (max)	$n_1 - x(\text{max}) = 0$ / 0,25	$n_1 - 3 x(\text{max})$ excès / 0,25 + 0,25	x(max)	3 x(max) / 0,25

3) a) Montrez, que si la réaction est totale, l'huile (trilinoléate de glycéryle) est le réactif limitant : (1/6)

La stoechiométrie (1) de la réaction implique l'utilisation de 3 moles d'alcool (1) pour 1 mole de triglycéride (1) afin d'obtenir 1 mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acides gras. Ici, la réaction de trans-estérification est une réaction d'équilibre dans laquelle un grand excès d'alcool est demandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation du diester : pour une mole de triglycéride, (1) on utilise 6 (ou 9) moles d'alcool (1), l'huile (trilinoléate de glycéryle) est donc le réactif limitant (1).

b) Compléter le tableau d'avancement en utilisant seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ , x,  $x_{\text{max}}$

c) Calcul de l'avancement maximal, en considérant qu'à l'état initial,  $n_1 = 1,0$  mol et la réaction est totale :

réactif limitant  $n_1 - x(\text{max}) = 0$  (0,5) (= 0 slmmt 0,25) d'où  $x(\text{max}) = n_1 = 1,0$  mol (0,5 mais 0 si pas unité) (1/1)

c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche :  900 g (1/3)

Pour rendement 100% :  $n(\text{diester}) = 3x(\text{max}) = 3n_1 = 3,0$  mol (1)

$m(\text{diester})$  (-0,25 si pas d'indice ou pas de formule) =  $n(\text{diester}) \cdot M(\text{diester})$  (1)

= calcul posé (0,5)  $\approx 900$  g (0,75) + valeur dans case (0,25)

**E) Séparation du diester par gravité :**

1) Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée ?

méthanol (ou éthanol) (1)      glycérol (0,5)      diester (0,5) (1/2)

2) On obtient seulement 2 phases liquides à la fin de la réaction.

On cherche à récupérer par décantation la phase liquide contenant le diester. (1/5)

Le glycérol est insoluble dans le diester. (0,5 : noms pour les 2 phases) L'alcool est miscible avec ces 2 molécules !

Phase inférieure : le glycérol (1) ( $d \approx 1,25$ ) (0,5) et alcool miscibles (0,5) Le diester est le solvant du méthanol (ou éthanol) ! En fait peu importe car méthanol, éthanol et diester ont une masse volumique bien plus faible que le glycérol

Phase supérieure : diester ( $d \approx 0,9$ ) et alcool miscibles ((1+2\*0,5)

(page / 22)

On réalise une distillation de la phase liquide contenant le diester. Complétez le schéma suivant en indiquant :

- 1) le nom du matériel et de la verrerie utilisés
- 2) la température approximative en tête de colonne au cours de la distillation, le nom du distillat et où se trouve le diester. On argumentera après avoir donné le principe simplifié de la distillation. (/8)

Séparation (1) basée sur la différence (1) de température d'ébullition (1)

Chauffe-ballon (0,5) posé sur support élévateur (0,5)

Le composé le plus volatil (alcool) distille le premier car sa température d'ébullition est la plus faible.

Changement d'état (liq en gaz) dans le ballon

Refroidissement du mélange gazeux plus il se trouve vers le haut de la colonne de Vigreux (0,5) (différents paliers de température)

Passage en tête de colonne, thermomètre (0,5) + valeur Téb alcool (1)

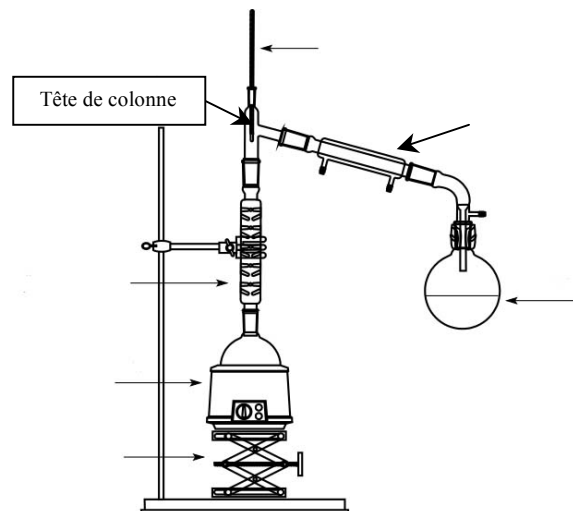
Liquéfaction dans le condenseur (tube réfrigérant) (0,5)

Obtention de l'alcool comme distillat

dans ballon de récupération (distillat accepté) (0,5)

Le diester se trouve alors dans le ballon (1) chauffé

On arrête la distillation quand la température augmente à nouveau



G) Etude de la combustion du diester :

- 1) a) Ecrire l'équation de combustion complète du diester (obtenu précédemment), sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone. (/2)

**Tournesol :**  $1 \text{ C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2 (\text{liq}) + 53 / 2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 19 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 17 \text{ H}_2\text{O} (\text{g})$   
 0,5 (= 4\*0,125) : formules brutes (o si manque O<sub>2</sub>) + 0,5 (= 4\*0,125) : états physiques + 1 (= 4\*0,25) : nbs stoechio corrects

**Colza :**  $1 \text{ C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2 (\text{liq}) + 57 / 2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 20 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 19 \text{ H}_2\text{O} (\text{g})$

- 1) b) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole. (/6)  
 $m(\text{CO}_2) (-0,5 \text{ si pas d'indice ou pas de formule}) = n(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2) (1)$

colza : =  $20 * 3 * 44$  - calcul posé - (3\*1)  $\approx 2600$  g par L (1) calcul  $20*3*45$  accepté

tournesol =  $19 * 3 * 44$  (3\*1)  $\approx 2500$  g par L

H) Conclusion : Citez les avantages et inconvénients du diester comme carburant : (/10)

Au moins 3 de chaque : (5\*2 = 10)

Avantages : carburant d'origine végétale ; énergies renouvelables (obtenus à partir de la biomasse) ; .....  
 carburant aux propriétés très voisines du gazole .

diminue le dépendance énergétique vis à vis du pétrole

Techniques d'extraction du diester utilisées simples

Inconvénients : nécessite une production agricole avec besoin en engrais, en pesticides ...

nécessite une trans-estérification, très coûteuse en énergie.

Prix : subvention nécessaire (moins de recettes fiscales pour l'état)

Concurrence avec la production pour l'alimentation humaine vue les surfaces à utiliser  
 (pour le moment, la production des algues n'étant pas encore maîtrisée)

Il reste à dire que le bilan énergétique ainsi que le bilan de carbone sont en général meilleurs lorsque le moteur est adapté à l'huile végétale pure (moteur Elsbett par exemple, voir pour plus d'information

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Moteur\\_Elsbett](http://fr.wikipedia.org/wiki/Moteur_Elsbett)) plutôt que d'adapter l'huile végétale (transformation chimique en biodiesel, processus lourd) à des moteurs conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole.

# Sujet : Huile colza avec éthanol + oléate d'éthyle

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile\\_de\\_colza](http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_de_colza)

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_oléique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_oléique) (acide oléique 1 C=C)

**Doc 3 :** On admettra que l'huile de colza est constituée uniquement de trioléate de glycérile, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide oléique

Données :	éthanol	Trioléate de glycérile (huile de colza)	oléate d'éthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique ρ, à 25°C, en g/mL	0,79	0,91	0,87	1,25
Masse molaire M, en g/mol	46	885	310	92
Température d'ébullition T <sub>éb</sub> en °C	79 °C à 1013 hPa	240 °C à 24 hPa	218 °C à 20 hPa	Théorique 290 °C, à 1013 hPa ; se décompose vers 170 °C

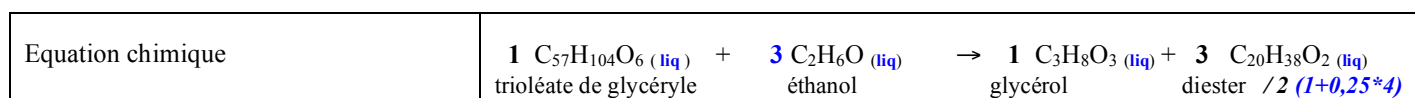
## Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :

1) Montrer qu'à l'état initial, n<sub>1</sub> (trioléate de glycérile) ≈ 1 mol initialement présent dans un litre d'huile de colza. (4)

**n<sub>1</sub> (-0,5 si pas d'indice ou pas de formule) = m<sub>1</sub> / M<sub>1</sub> (1)**

**n<sub>1</sub> = ρ<sub>1</sub> \* V<sub>1</sub> / M<sub>1</sub> (1) = 0,91 \* 1000 / 885 (3\*0,25) ≈ 910 / 885 (0,5) ≈ 1 mol (0,5) en fait légèrement supérieure à 1 mol (0,25)**

2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :



3) c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche : f)  900 g (3)

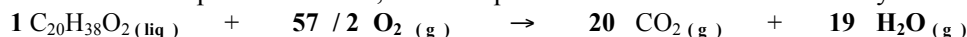
**Pour rendement 100% : n (diester) = 3x(max) = 3n<sub>1</sub> = 3,0 mol (1)**

**m (diester) (-0,25 si pas d'indice ou pas de formule) = n (diester) \* M (diester) (1)**

**= 3 \* 310 (0,5) ≈ 930 g (0,75) + valeur dans case (0,25)**

## Etude de la combustion du diester :

1) a) Equation de combustion complète du diester, sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone. (2)



**0,5 (= 4\*0,125) : formules brutes + 0,5 (= 4\*0,125) : états physiques + 1 (= 4\*0,25) : nbs stoechio corrects**

1) b) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole. (6)

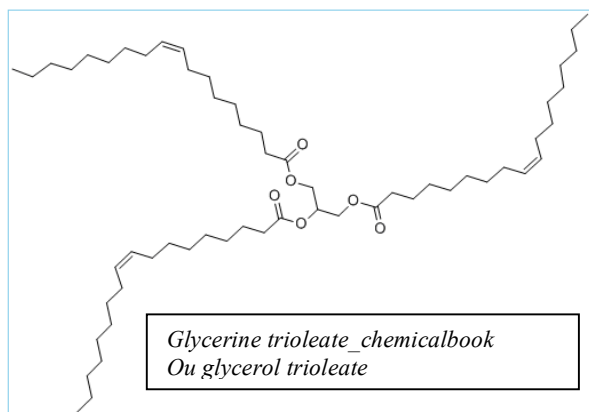
**m (CO<sub>2</sub>) (-0,5 si pas d'indice ou pas de formule) = n (CO<sub>2</sub>) \* M (CO<sub>2</sub>) (1)**

**= 20 \* 3 \* 44 (3\*1) ≈ 2600 g par L (1) approximation 20\*3\*45 = 2700 g accepté**

www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\_US\_CB2715065.aspx

BNP Paribas : ac... Graphique Histo... Les plus visités - SNCF.COM Débuter avec Fir... Téléscol - Saisie.

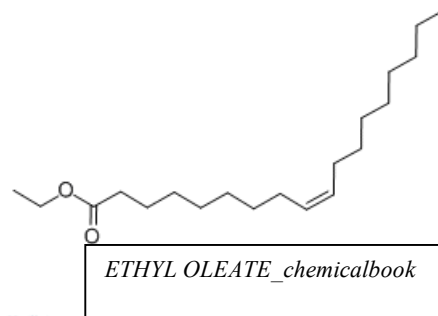
### 122-32-7(TRIOLEIN) Product Description



CAS No. 122-32-7  
 Chemical Name: **TRIOLEIN**  
 CBNNumber: CB2715065  
 Molecular Formula: C<sub>57</sub>H<sub>104</sub>O<sub>6</sub>  
 Formula Weight: 885.43  
 MOL File: [Mol file](#)

#### TRIOLEIN Property

Melting point:: -5°C  
 Boiling point:: 235-240 °C/18 mm Hg(lit.)  
 Density : 0.91 g/mL(lit.)  
 refractive index : n<sub>D</sub>20/D 1.470  
 Flash point:: 330 °C  
 storage temp. : 2-8°C  
 solubility : chloroform: 0.1 g/mL, clear, colorless  
 Merck : 9732  
 Stability:: Stability Stable, but air and light sensitive. Incompatible with strong oxidizing agents.  
 CAS DataBase Reference: [122-32-7\(CAS DataBase Reference\)](#)



# Sujet : Huile tournesol avec méthanol + linoléate de méthyle

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile\\_de\\_tournesol](http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_de_tournesol)

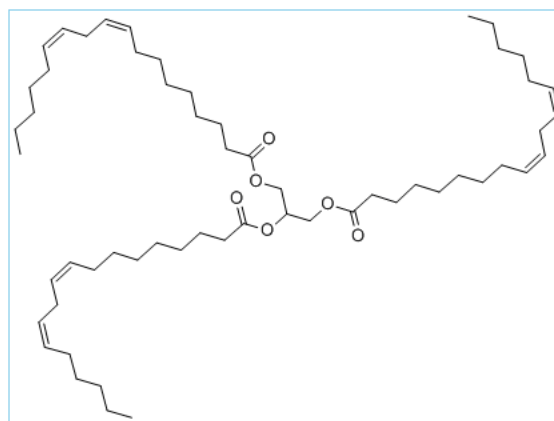
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_linol%C3%A9ique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_linol%C3%A9ique) (acide linoléique 2 C=C)

**Doc 3 :** On admettra que l'huile de tournesol est constituée uniquement de trilinoléate de glycéryle, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide linoléique

Données :	méthanol	Trilinoléate de glycéryle (huile de tournesol)	linoléate de méthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	CH <sub>4</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique ρ, à 25°C, en g/mL	0,79	0,93	0,89	1,25
Masse molaire M, en g/mol	32	878	294	92
Température d'ébullition T <sub>éb</sub> en °C	65 °C à 1013 hPa	Théorique 816 °C, à 1013 hPa (se décompose au-delà de 320 °C)	Théorique 370 °C, à 1013 hPa (se décompose vers 300 °C) ; 192°C à 5 hPa	Théorique 290 °C, à 1013 hPa ; se décompose vers 170 °C



## TRILINOLEIN



TRILINOLEIN

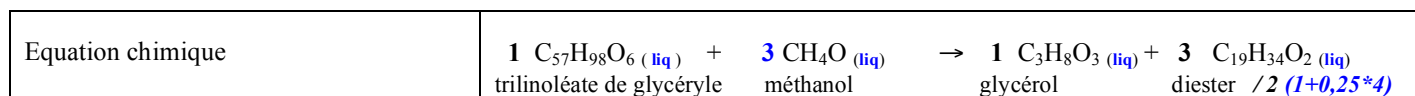
### Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :

1) Montrer qu'à l'état initial,  $n_1$  (trilinoléate de glycéryle)  $\approx 1$  mol initialement présent dans un litre d'huile de colza. (4)

$n_1$  (-0,5 si pas d'indice ou pas de formule) =  $m_1 / M_1$  (1)

$n_1 = \rho_1 \cdot V_1 / M_1$  (1) =  $0,93 \cdot 1000 / 878$  (3\*0,25)  $\approx 930 / 878$  (0,5)  $\approx 1$  mol (0,5) en fait légèrement supérieure à 1 mol (0,25)

2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :



3) c) Calcul de l'avancement maximal, en considérant qu'à l'état initial,  $n_1 = 1,0$  mol et la réaction est totale :

réactif limitant  $n_1 - x$  (max) = 0 (0,5) (= 0 slmmt 0,25) d'où  $x$  (max) =  $n_1 = 1,0$  mol (0,5 mais 0 si pas unité) (1)

c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche : f)  900 g (3)

Pour rendement 100% :  $n$  (diester) =  $3x$  (max) =  $3n_1 = 3,0$  mol (1)

$m$  (diester) (-0,25 si pas d'indice ou pas de formule) =  $n$  (diester) \*  $M$  (diester) (1)

=  $3 \cdot 294$  (0,5) =  $900 - 12 = 888$  g  $\approx 900$  g (0,75) + valeur dans case (0,25)

### Etude de la combustion du diester :

1) a) Equation de combustion complète du diester, sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone. (2)



0,5 (= 4\*0,125) : formules brutes + 0,5 (= 4\*0,125) : états physiques + 1 (= 4\*0,25) : nbs stoechio corrects

1) b) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole. (6)

$m$  (CO<sub>2</sub>) (-0,5 si pas d'indice ou pas de formule) =  $n$  (CO<sub>2</sub>) \*  $M$  (CO<sub>2</sub>) (1)

=  $19 \cdot 3 \cdot 44$  (3\*1)  $\approx 2500$  g par L (1) approximation  $20 \cdot 3 \cdot 45 = 2700$  g accepté

**TOURNESOL méthanol sans conclusion****Transport et développement durable : la calculatrice n'est pas autorisée !**

Tous les documents ont été obtenus à partir du Web : Thèse de Hamad Berna, wikipedia et [www.hespul.org/biocarburant.html](http://www.hespul.org/biocarburant.html)

**Doc 1 : Biodiesel**

Le biodiesel, (ou biogazole) est une alternative au gazole (carburant issu du pétrole) utilisé dans un moteur diesel classique.

Les caractéristiques de ce biocarburant sont très proches de celles du gazole, de sorte qu'il peut être utilisé dans les voitures de tourisme actuelles, mélangé au gazole (pétrodiesel) à hauteur de 5% et jusqu'à 50% dans les moteurs plus puissants. Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé trans-estérification faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir du EMHV ou du EEHV (suivant l'alcool utilisé). Durant la réaction, il se forme aussi du glycérol. En France, ce biocarburant porte aussi le nom de diester, formé par la contraction de diesel et ester, et désigne, par exemple, les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV).

En principe, toutes les huiles peuvent être utilisées, cependant, certaines sont privilégiées à d'autres. Ainsi, en France, les producteurs utilisent plus souvent de l'huile de colza, tandis qu'aux États-Unis, les fabricants préfèrent le soja.

L'huile est obtenue par pression puis extraction des graines. Mais c'est peut-être à partir d'algues ou de bactéries (beaucoup d'études sont en cours pour maîtriser leur production) que les huiles pourront être produites avec le meilleur rendement, rendant ainsi envisageable une production de biodiesel à grande échelle. Pour l'Office fédéral de l'agriculture suisse, les biocarburants doivent être issus « des sous-produits et déchets agricoles ou encore des plantes qui ne servent pas à l'alimentation humaine ».



Pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des états unis (US), le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0,53 billion (1000 milliards) de m<sup>3</sup> de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture des US. Ainsi, pour produire 50% du gazole de transport aux US, il faudrait consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée, de nos jours, comme la plus rentable).

culture	Rendement en huile (L / ha)	Surface de terre nécessaire (Mha)	Pourcentage des zones de culture nécessaires *
Mais	172	1540	846
Palme	5950	99	24
Micro-algues	58700	4,5	2,5

\* pour produire 50% de la consommation de gazole du transport aux US

L'ester d'une huile (ou Diester) est plus respectueux de l'environnement que le gazole seul, puisqu'il émet, lors de sa combustion, sensiblement moins de fumée et ne contient pratiquement pas de soufre. De plus, la présence d'oxygène dans les molécules de biocarburant améliore la combustion et diminue le nombre de particules ainsi que la quantité de monoxyde de carbone rejeté. Cependant, une utilisation irraisonnée d'engrais, lors de la culture de la plante, peut entraîner une pollution des sols et des eaux peut contrebalancer le bilan écologique positif lié à la combustion des biocarburants.

Mais le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention.

On classe les huiles mécaniques selon leur viscosité, en fonction des besoins de lubrification ou de fonctionnement du moteur. L'indice de viscosité du carburant Diesel (le gazole) utilisé en France est de 5, ce qui le rend utilisable dans les injecteurs de moteur diesel couramment produits aujourd'hui et conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole. La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Plus la température est élevée, plus la viscosité d'une huile est faible.

	Viscosité à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Indice cétane	PC * (MJ/kg)
Gazole (pétrodiesel)	5	45	35
Huile de tournesol	37	35	34
Ester méthylique de tournesol	4,5	49	33
Huile de colza	30	35	38
Ester méthylique de colza	4,5	51	40

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100.

Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression.

\* Le Pouvoir Calorifique correspond à l'énergie dégagée par la combustion complète de 1kg de combustible.

**Doc 2 : La nature de l'alcool utilisé lors de la trans-estérification (pour la production de diester) et influence du rapport molaire alcool / huile**

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens de formation des produits et la rendre quasi totale. L'alcool utilisé est un mono alcool primaire ou secondaire ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On montre que pour maximiser le rendement en catalyse basique, si on utilise le méthanol comme réactif, le rapport molaire 6 : 1 (6 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

Si on utilise l'éthanol comme réactif, le rapport molaire 9 : 1 (9 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

1) A partir des documents, expliquez pourquoi un moteur de voiture diesel classique ne peut fonctionner directement avec de l'huile (de tournesol par exemple).

(3)

2) En déduire le rôle de la trans-estérification.

(2)

**Doc 3 :** On admettra que l'huile de tournesol est constituée uniquement de trilinoléate de glycéryle, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide linoléique

Données :	méthanol	Trilinoléate de glycéryle (huile de tournesol)	linoléate de méthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	CH <sub>4</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique $\rho$ , à 25°C, en g/mL	0,79	0,92	0,89	1,25
Masse molaire M, en g/mol	32	878	294	92
Température d'ébullition T <sub>éb</sub> en °C	65 °C à 1013 hPa	Théorique 816 °C, à 1013 hPa (se décompose au-delà de 320 °C)	Théorique 370 °C, à 1013 hPa (se décompose vers 300 °C) ; 192°C à 5 hPa	Théorique 290 °C, à 1013 hPa ; se décompose vers 170 °C

Données : masses molaires M(H) = 1,0 g/mol, M(C) = 12,0 g/mol, M(O) = 16,0 g/mol

Tableau de miscibilité (solubilité) :	méthanol	diester	glycérol	eau
méthanol		miscible	miscible	miscible
diester	miscible		Non miscible	Non miscible

### B) Formules et nomenclature d'alcools utilisables lors de la trans-estérification d'une huile :

Voici le nom d'un alcool secondaire: 4,4-diméthylhexan-2-ol

Donnez, à droite, sa formule topologique et entourez la fonction alcool.

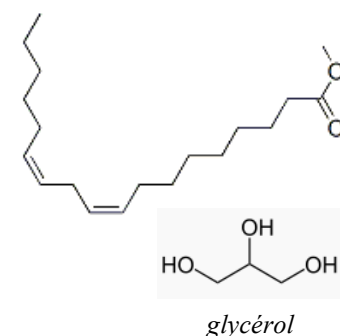
(2)

### C) Solubilité du glycérol dans le diester :

**Doc 4 :** Le linoléate de méthyle, de formule brute C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, est une molécule sur laquelle on voit apparaître une fonction oxygénée ester et 2 groupements fonctionnels alcène.

Dans les conditions de la manipulation, après trans-estérification, le glycérol est pratiquement insoluble dans le linoléate de méthyle.

Comment justifier un tel comportement entre ces 2 types de molécules ?



(6)

### D) Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :

**Doc 5 :** Pour synthétiser l'ester de tournesol, un laboratoire de recherche propose d'utiliser les réactifs suivants :

Les réactifs mis en jeu sont l'huile de tournesol, considérée comme constituée exclusivement de trilinoléate de glycéryle, et le méthanol anhydre. Quantités utilisées : Huile de tournesol : 1,00 L ; méthanol : voir **Doc 2**

1) Montrer qu'à l'état initial, la quantité de matière n<sub>1</sub> de trilinoléate de glycéryle initialement présent dans un litre d'huile de tournesol est voisine de 1 mol.

(4)



2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{57}\text{H}_{98}\text{O}_6 (\dots) + \dots \text{ CH}_2\text{O} (\dots) \rightarrow 1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 (\dots) + 3 \text{ C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2 (\dots)$ trilinoléate de glycéryle      méthanol      glycérol      diester      /2			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_1$	$n_2$		/0,25
Etat final	$x$ (max)	/0,25	/0,25		/0,25

3) a) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, l'huile (trilinoléate de glycéryle) est le réactif limitant : (6)

b) Compléter le tableau d'avancement ci-dessus en utilisant seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\max}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) en considérant que le trilinoléate de glycéryle est le réactif limitant et que la réaction est totale.

c) On réalisera le calcul de l'avancement maximal, en considérant qu'à l'état initial, la quantité de matière  $n_1$  de trilinoléate de glycéryle initialement présent dans 1,0 L d'huile de tournesol est 1,0 mol et que la réaction est totale (1)

c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche :

- a)  100 g      b)  300 g      c)  450 g      d)  600 g      e)  900 g      f)  1200 g

(3)

**Doc 6 : Pour synthétiser l'ester de tournesol, le laboratoire de recherche propose ensuite le protocole ci-dessous :**

Préparation du mélange réactionnel : introduire dans le ballon l'huile, le méthanol, puis après agitation, quelques gouttes de catalyseur. Réaction : chauffer à reflux à 60 °C, tout en agitant énergiquement. Au bout d'une heure, la réaction est terminée.

Séparation : séparer l'ester par gravité. Purification de l'ester

### E) Séparation du diester par gravité :

1) Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée ?

On négligera la présence du catalyseur utilisé.

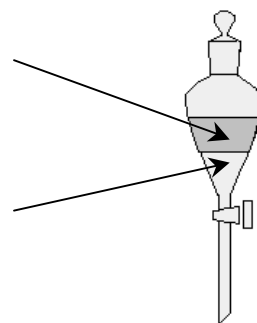
(2)

2) On obtient seulement 2 phases liquides à la fin de la réaction.

On cherche à récupérer par décantation la phase liquide contenant le diester.

Sur le schéma de l'ampoule à décanter ci-dessous, représentez les 2 phases liquides et leurs contenus.

(5)



## F) Purification du diester :

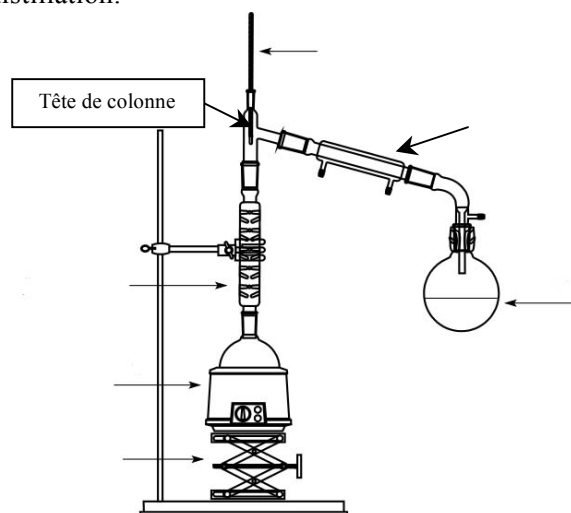
On réalise ensuite, à 1013 hPa, une distillation de la phase liquide contenant le diester.

Complétez le schéma suivant en indiquant :

- 1) le nom du matériel et de la verrerie utilisés
- 2) la température approximative en tête de colonne au cours de la distillation, le nom du distillat et où se trouve le diester.

On argumentera après avoir donné le principe simplifié de la distillation.

(/8)



## G) Etude de la combustion du diester :

- 1) Ecrire l'équation de combustion complète du diester (obtenu précédemment), sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone.

(/2)

**Doc 7 :** *Un moteur diesel rejette environ 2,7 kg de dioxyde de carbone par litre de gazole consommé.*

- 2) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole.

(/6)



**COLZA ethanol sans conclusion****Transport et développement durable : la calculatrice n'est pas autorisée !**

Tous les documents ont été obtenus à partir du Web : Thèse de Hamad Berna, wikipedia et [www.hespul.org/biocarburant.html](http://www.hespul.org/biocarburant.html)

**Doc 1 : Biodiesel**

Le biodiesel, (ou biogazole) est une alternative au gazole (carburant issu du pétrole) utilisé dans un moteur diesel classique.

Les caractéristiques de ce biocarburant sont très proches de celles du gazole, de sorte qu'il peut être utilisé dans les voitures de tourisme actuelles, mélangé au gazole (pétrodiesel) à hauteur de 5% et jusqu'à 50% dans les moteurs plus puissants. Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé trans-estérification faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir du EMHV ou du EEHV (suivant l'alcool utilisé). Durant la réaction, il se forme aussi du glycérol. En France, ce biocarburant porte aussi le nom de diester, formé par la contraction de diesel et ester, et désigne, par exemple, les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV).

En principe, toutes les huiles peuvent être utilisées, cependant, certaines sont privilégiées à d'autres. Ainsi, en France, les producteurs utilisent plus souvent de l'huile de colza, tandis qu'aux États-Unis, les fabricants préfèrent le soja.

L'huile est obtenue par pression puis extraction des graines. Mais c'est peut-être à partir d'algues ou de bactéries (beaucoup d'études sont en cours pour maîtriser leur production) que les huiles pourront être produites avec le meilleur rendement, rendant ainsi envisageable une production de biodiesel à grande échelle. Pour l'Office fédéral de l'agriculture suisse, les biocarburants doivent être issus « des sous-produits et déchets agricoles ou encore des plantes qui ne servent pas à l'alimentation humaine ».



Pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des états unis (US), le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0,53 billion (1000 milliards) de m<sup>3</sup> de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture des US. Ainsi, pour produire 50% du gazole de transport aux US, il faudrait consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée, de nos jours, comme la plus rentable).

culture	Rendement en huile (L / ha)	Surface de terre nécessaire (Mha)	Pourcentage des zones de culture nécessaires *
Mais	172	1540	846
Palme	5950	99	24
Micro-algues	58700	4,5	2,5

\* pour produire 50% de la consommation de gazole du transport aux US

L'ester d'une huile (ou Diester) est plus respectueux de l'environnement que le gazole seul, puisqu'il émet, lors de sa combustion, sensiblement moins de fumée et ne contient pratiquement pas de soufre. De plus, la présence d'oxygène dans les molécules de biocarburant améliore la combustion et diminue le nombre de particules ainsi que la quantité de monoxyde de carbone rejeté. Cependant, une utilisation irraisonnée d'engrais, lors de la culture de la plante, peut entraîner une pollution des sols et des eaux peut contrebalancer le bilan écologique positif lié à la combustion des biocarburants.

Mais le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention.

On classe les huiles mécaniques selon leur viscosité, en fonction des besoins de lubrification ou de fonctionnement du moteur. L'indice de viscosité du carburant Diesel (le gazole) utilisé en France est de 5, ce qui le rend utilisable dans les injecteurs de moteur diesel couramment produits aujourd'hui et conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole. La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Plus la température est élevée, plus la viscosité d'une huile est faible.

	Viscosité à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Indice cétane	PC * (MJ/kg)
Gazole (pétrodiesel)	5	45	35
Huile de tournesol	37	35	34
Ester méthylique de tournesol	4,5	49	33
Huile de colza	30	35	38
Ester méthylique de colza	4,5	51	40

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100.

Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression.

\* Le Pouvoir Calorifique correspond à l'énergie dégagée par la combustion complète de 1kg de combustible.

**Doc 2 : La nature de l'alcool utilisé lors de la trans-estérification (pour la production de diester) et influence du rapport molaire alcool / huile**

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens de formation des produits et la rendre quasi totale. L'alcool utilisé est un mono alcool primaire ou secondaire ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On montre que pour maximiser le rendement en catalyse basique, si on utilise le méthanol comme réactif, le rapport molaire 6 : 1 (6 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

Si on utilise l'éthanol comme réactif, le rapport molaire 9 : 1 (9 moles d'alcool pour 1 mole d'huile) doit être utilisé.

1) A partir des documents, expliquez pourquoi un moteur de voiture diesel classique ne peut fonctionner directement avec de l'huile (de colza par exemple).

(3)

2) En déduire le rôle de la trans-estérification.

(2)

**Doc 3 :** On admettra que l'huile de colza est constituée uniquement de trioléate de glycéryle, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide oléique

Données :	éthanol	Trioléate de glycéryle (huile de colza)	oléate d'éthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique $\rho$ , à 25°C, en g/mL	0,79	0,91	0,87	1,25
Masse molaire M, en g/mol	46	885	310	92
Température d'ébullition T <sub>éb</sub> en °C	79 °C à 1013 hPa	240 °C à 24 hPa	218 °C à 20 hPa	Théorique 290 °C, à 1013 hPa ; se décompose vers 170 °C

Données : masses molaires M(H) = 1,0 g/mol, M(C) = 12,0 g/mol, M(O) = 16,0 g/mol

Tableau de miscibilité (solubilité) :	éthanol	diester	glycérol	eau
éthanol		miscible	miscible	miscible
diester	miscible		Non miscible	Non miscible

### B) Formules et nomenclature d'alcools utilisables lors de la trans-estérification d'une huile :

Voici le nom d'un alcool secondaire: 4,4-diméthylhexan-2-ol

Donnez, à droite, sa formule topologique et entourez la fonction alcool.

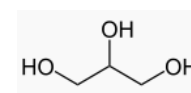
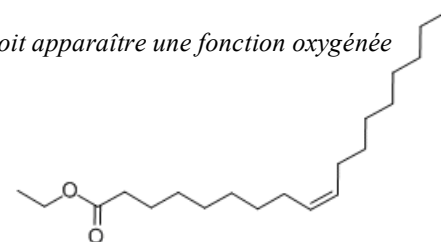
(2)

### C) Solubilité du glycérol dans le diester :

**Doc 4 :** L'oléate d'éthyle, de formule brute C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, est une molécule sur laquelle on voit apparaître une fonction oxygénée ester et un groupement fonctionnel alcène.

Dans les conditions de la manipulation, après trans-estérification, le glycérol est pratiquement insoluble dans l'oléate d'éthyle.

Comment justifier un tel comportement entre ces 2 types de molécules ?



glycérol

(6)

### D) Etude de la réaction de trans-estérification dans le cas étudié :

**Doc 5 :** Pour synthétiser l'ester de colza, un laboratoire de recherche propose d'utiliser les réactifs suivants :

Les réactifs mis en jeu sont l'huile de colza, considérée comme constituée exclusivement de trioléate de glycéryle, et l'éthanol anhydre. Quantités utilisées : Huile de colza : 1,00 L ; éthanol : voir Doc 2

1) Montrer qu'à l'état initial, la quantité de matière n<sub>1</sub> de trioléate de glycéryle initialement présent dans un litre d'huile de colza est voisine de 1 mol.

(4)

2) Complétez l'équation de réaction suivante et précisez les états physiques des espèces, à 20°C, à 1013 hPa :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 (\dots) + \dots \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} (\dots) \rightarrow 1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 (\dots) + 3 \text{ C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2 (\dots)$ <p style="text-align: center;"> <span style="margin-right: 100px;">trioléate de glycéryle</span> <span style="margin-right: 100px;">éthanol</span> <span style="margin-right: 100px;">glycérol</span> <span>diester / 2</span> </p>			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_1$	$n_2$		/ 0,25
Etat final	$x$ (max)	/ 0,25	/ 0,25		/ 0,25

3) a) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, l'huile (trioléate de glycéryle) est le réactif limitant :

(/6)

b) Compléter le tableau d'avancement ci-dessus en utilisant seulement les symboles :  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x$ ,  $x_{\max}$ , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) en considérant que le trioléate de glycéryle est le réactif limitant et que la réaction est totale.

c) On réalisera le calcul de l'avancement maximal, en considérant qu'à l'état initial, la quantité de matière  $n_1$  de trioléate de glycéryle initialement présent dans 1,0 L d'huile de colza est 1,0 mol et que la réaction est totale

(/1)

c) Calculez la masse de diester (approximativement) produite lors de cette réaction :

On cochera la réponse qui paraît la plus proche :

- a)  100 g      b)  300 g      c)  450 g      d)  600 g      e)  900 g      f)  1200 g

(/3)

**Doc 6 : Pour synthétiser l'ester de colza, le laboratoire de recherche propose ensuite le protocole ci-dessous :**

Préparation du mélange réactionnel : introduire dans le ballon l'huile, l'éthanol, puis après agitation, quelques gouttes de catalyseur. Réaction : chauffer à reflux à 80 °C, tout en agitant énergiquement. Au bout d'une heure, la réaction est terminée.

Séparation : séparer l'ester par gravité. Purification de l'ester

### E) Séparation du diester par gravité :

1) Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée ?

On négligera la présence du catalyseur utilisé.

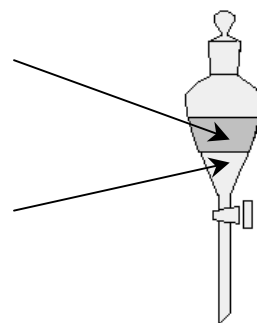
(/2)

2) On obtient seulement 2 phases liquides à la fin de la réaction.

On cherche à récupérer par décantation la phase liquide contenant le diester.

Sur le schéma de l'ampoule à décanter ci-dessous, représentez les 2 phases liquides et leurs contenus.

(/5)



(page

/ 20)

## F) Purification du diester :

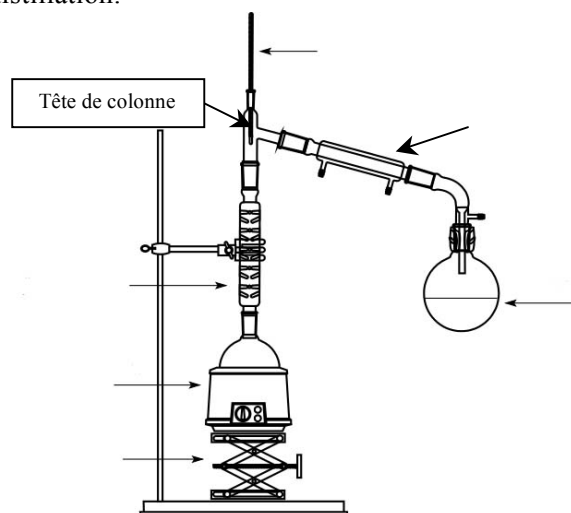
On réalise ensuite, à 1013 hPa, une distillation de la phase liquide contenant le diester.

Complétez le schéma suivant en indiquant :

- 1) le nom du matériel et de la verrerie utilisés
- 2) la température approximative en tête de colonne au cours de la distillation, le nom du distillat et où se trouve le diester.

On argumentera après avoir donné le principe simplifié de la distillation.

(/8)



## G) Etude de la combustion du diester :

- 1) Ecrire l'équation de combustion complète du diester (obtenu précédemment), sachant qu'il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone.

(/2)

**Doc 7 :** *Un moteur diesel rejette environ 2,7 kg de dioxyde de carbone par litre de gazole consommé.*

- 2) Sachant que 1 L de diester représente approximativement 3,0 mol de diester, montrez que lors de sa combustion totale, on obtient une masse de dioxyde de carbone rejetée par litre de ce carburant proche de celle du gazole.

(/6)