

--	--

Biocarburant :

Tous les documents ont été obtenus à partir du Web : Thèse de Hamad Berna, wikipedia et www.hespu.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%.

Ce biocarburant (diester) peut être obtenu à partir d'huile végétale, transformée par un procédé chimique appelé trans-estérification faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol). 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.



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 noire (due au carbone rejeté) et ne contient pratiquement pas de soufre (il n'est pas nécessaire de réaliser une désulfuration comme avec le gazole). De plus, la présence d'oxygène dans les molécules de biocarburant améliore la combustion et diminue la quantité de monoxyde de carbone rejeté. Le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention.

* Le Pouvoir Calorifique (PC) correspond à l'énergie thermique dégagée par la combustion complète de 1kg de combustible.

	PC * (MJ/kg)
Gazole (pétrodiesel)	35
Huile de tournesol	34
Diester de tournesol	33
Huile de colza	38
Diester de colza	40

Doc 2 : Les alcools généralement utilisés lors de la production de diester

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 alcool ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On montre que pour maximiser le rendement :

- 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.

Au cours de la réaction de trans-estérification, il se forme aussi un autre alcool : du glycérol.

Données :	éthanol	Trioléate de glycéryle	oléate d'éthyle (ou diester)	glycérol
Formule brute	C ₂ H ₆ O	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	C ₃ H ₈ O ₃
Masse volumique des liquides ρ, à 25°C, à 1013 hPa, 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 _{éb} 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) Compréhension des documents : Cochez parmi les réponses suivantes, celle qui vous paraissent correctes :

(5)

1) L'huile de colza est constituée principalement :

a) de méthanol b) d'éthanol c) de trioléate de glycéryle d) d'oléate d'éthyle e) de glycérol

2) L'huile de colza est utilisée directement dans les moteurs diesel classiques : a) Vrai b) Faux

3) Comparaison du biocarburant (diester) par rapport au gazole issu du pétrole (pétrodiesel) :

a) le diester rejette plus de monoxyde de carbone

b) l'énergie thermique dégagée par la combustion complète du diester est 2 fois plus élevée

c) le diester est plus coûteux à obtenir

4) Pour obtenir le biocarburant (diester), on réalise une réaction chimique qui porte le nom de :

a) désulfuration b) combustion c) trans-estérification

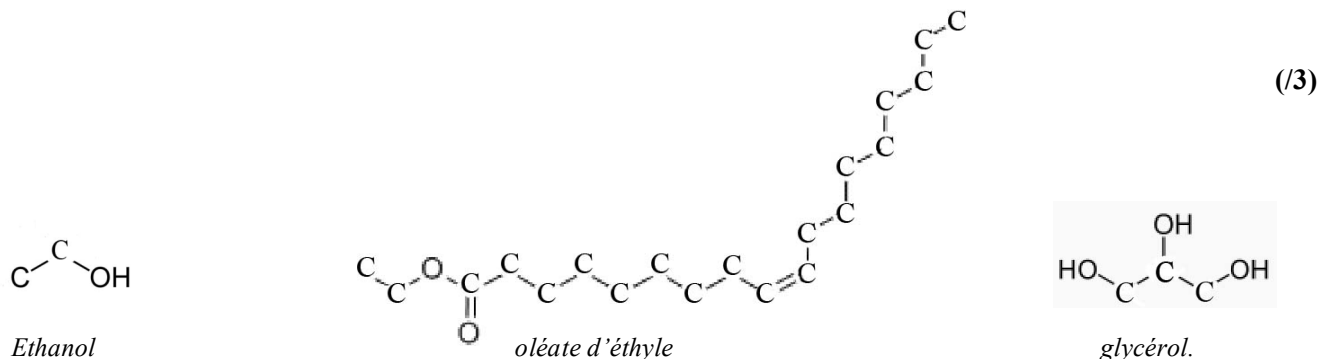
5) L'autre produit obtenu lors de la synthèse du biocarburant (diester) à partir de l'huile de colza, est :

a) le méthanol b) l'éthanol c) le trioléate de glycéryle d) l'oléate d'éthyle e) le glycérol f) l'eau

B) Formules semi-développées et fonction(s) d'espèces chimiques pouvant intervenir dans la synthèse d'un diester :

Doc 4 : Ci dessous ont été représentées les formules semi- développées de l'éthanol, de l'oléate d'éthyle et du glycérol. Néanmoins ces formules sont incomplètes, les atomes d'hydrogène portés par chaque atome de carbone n'ont pas été représentés. L'oléate d'éthyle, de formule brute $C_{20}H_{38}O_2$, est une molécule sur laquelle on voit apparaître un groupement fonctionnel alcène et une fonction oxygénée ester.

1) Complétez les formules semi- développées de l'éthanol, de l'oléate d'éthyle :



2) Sur les formules semi- développées ci-dessus

- Entourez et nommez la (ou les) fonction(s) de l'éthanol
- Entourez et nommez les fonctions de l'oléate d'éthyle.

(2)

C) Etude de la réaction entraînant la formation du diester de l'huile de colza :

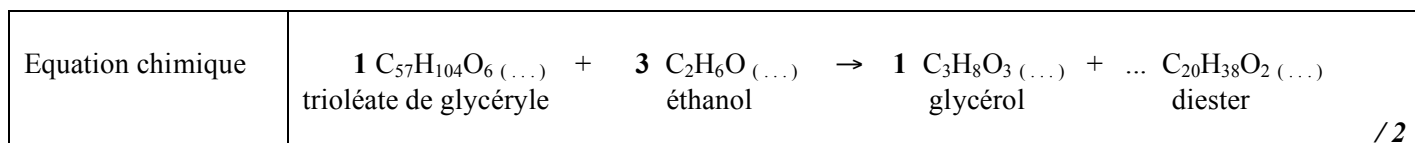
Doc 5 : Pour synthétiser l'ester de colza, un laboratoire de recherche propose d'utiliser les réactifs suivants :

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 :



3) a) Pour faire disparaître 1 mole de trioléate de glycéryle, quelle quantité de matière minimale d'alcool doit-on utiliser, d'après l'équation de réaction ci-dessus ?

(1)

3) b) D'après le doc 2, l'alcool, utilisé comme réactif, est en excès. Que cela signifie-t-il ?

(2)

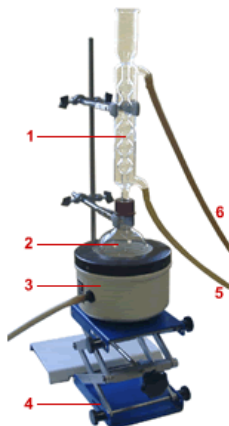
Doc 6 : Pour synthétiser l'ester de colza, le laboratoire de recherche propose ensuite le protocole ci-dessous :

Préparation du mélange réactionnel : introduire dans le ballon l'huile, l'éthanol, puis après agitation, quelques gouttes de catalyseur basique. Réaction : chauffer à reflux à 60 °C, tout en maintenant une agitation.

Au bout d'une heure, la réaction est terminée. Séparation : de l'ester par décantation. Purification de l'ester par distillation

4) Complétez la légende de la photo du montage ci-dessous, servant à la synthèse de l'ester de colza.

(/2,5)



- 1 : _____
2 : _____
3 : _____
4 : _____
5 : _____

5) Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ? Que signifie le terme « reflux » ?

(/3,5)

6) Qu'est ce qu'un catalyseur ? Comment sera détruit le catalyseur à la fin de la réaction ?

(/2)

D) Séparation du diester par décantation :

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.

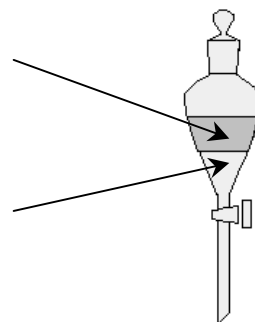
On cherche à récupérer par décantation la phase liquide contenant le diester.

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

On négligera encore la présence du catalyseur utilisé ou de la solution utilisée pour le détruire.

On justifiera la position relative des 2 phases vues dans l'ampoule à décanter, à partir du doc3.

(/5)



E) Purification du diester et chromatographie :

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 afin de le séparer de l'alcool (réactif utilisé en excès).

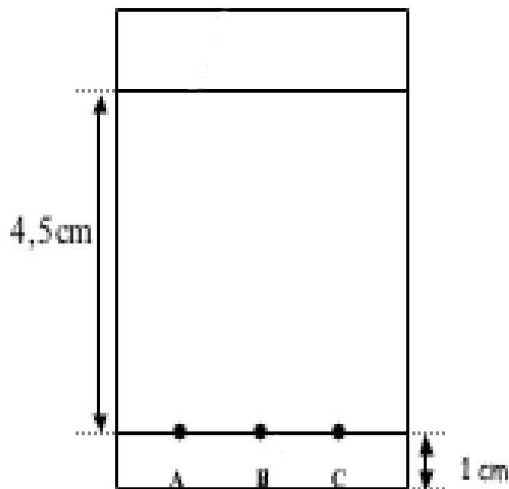
On réalise ensuite une chromatographie sur couche mince sur gel de silice. On réalise 3 dépôts :

En A : glycérol de référence

En B : «produit(s)» de la synthèse (avant décantation)

En C : ester purifié (après distillation)

L'éluant et le papier choisis permettent une bonne séparation de toutes les espèces chimiques à la fin de la chromatographie. Voici certaines caractéristiques du chromatogramme obtenu à la fin de la chromatographie :



1) Comment appelle-t-on les 2 lignes représentées sur le chromatogramme ? (Réalisez une légende sur le dessin).

(/2)

2) En considérant :

- que le rapport frontal pour le glycérol de référence est de 0,66
- qu'il n'apparaît qu'une seule «tâche» pour l'ester purifié et que son rapport frontal est de 0,40

Dessinez, sur le chromatogramme ci-dessus, les tâches (visibles sous UV) qu'on devrait observer si la synthèse et la purification par distillation se sont déroulées correctement.

(/6)

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)

2) Expliquez comment vous pourriez, expérimentalement, déterminer l'ordre de grandeur du pouvoir calorifique du diester obtenu.

On rappelle que la relation permettant d'évaluer l'énergie thermique récupérée par de l'eau est :

$$Q = m(\text{eau}) \times C(\text{eau}) \times (T_f - T_i)$$

où $m(\text{eau})$ représente la masse d'eau utilisée, T_f représente la température finale de l'eau, T_i la température initiale de l'eau et $C(\text{eau})$ le coefficient de proportionnalité, appelé « chaleur massique de l'eau », de valeur $4,18 \text{ J.C}^{-1}.\text{g}^{-1}$,

(/9)

Correction

A) Compréhension des docs : (/5)

Énoncé éthanol : 1) c) trioléate de glycéryle 2) b) Faux 3) c) le diester plus coûteux 4) c) trans-estérification 5) le glycérol

B) Formules semi-développées et fonction(s) d'espèces chimiques dans la synthèse d'un diester :

1) Complétez les formules semi-développées (/3) Énoncé éthanol : *ethanol et oléate d'éthyle*

Énoncé méthanol : *linoléate de méthyle et glycérol*

2) Sur formules semi-développées (/2) a) Entourez, nommez fonction alcool (1) doit comprendre la liaison C-OH (-0,5)

b) Entourez et nommez les fonctions de l'oléate d'éthyle. (1) doit comprendre COO (-0,5)

C) Etude de la réaction entraînant la formation du diester de l'huile de colza :

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

Énoncé éthanol : Colza : $n_1 = m_1 / M_1 (1) = \rho_1 * V_1 / M_1 (1) = 0,91 * 1000 / 885 (3*0,25) \approx 910 / 885 (0,5) \approx 1$ 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	$1 \text{ C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 (\dots) + 3 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} (\dots) \rightarrow 1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 (\dots) + \dots \text{ C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2 (\dots)$
	trioléate de glycéryle éthanol glycérol diester /2 (1+0,25*4)

3) a) Pour faire disparaître 1 mol d'huile, (/1) on doit utiliser au minimum 3 moles d'alcool pour 1 mole d'huile (4*0,25)

3) b) D'après le doc 2, l'alcool, utilisé comme réactif, est en excès. Que cela signifie-t-il ? (/2)

L'alcool est en quantité bien supérieure à celle nécessaire pour faire réagir toute l'huile (1), il en restera à l'état final (1)

Préparation du mélange réactionnel : introduire dans le ballon l'huile, l'alcool, catalyseur basique (acide pour autre énoncé) .

4) Complétez la légende de la photo (dessin) du montage ci-dessous, servant à la synthèse de l'ester de colza. (/2,5)

colonne à reflux (0,5) ballon (0,5) chauffe-ballon (0,5) boy (ou mélange réactionnel) (0,5) entrée d'eau (0,5)

5) Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ? Que signifie le terme « reflux » ? (/3,5)

chauffage à reflux permet de ne pas perdre de matière (1) tout en accélérant la réaction (1)

reflux indique le retour à l'état liquide (1) , à partir de l'état gaz, on voit des gouttes redescendre dans le ballon (0,5)

6) Qu'est ce qu'un catalyseur ? Comment sera détruit le catalyseur à la fin de la réaction ? (/2)

catalyseur : espèce chimique (0,5) accélérant la réaction (1) détruit par une base (si catalyseur acide et vis versa) (0,5)

D) Séparation du diester par décantation :

1) Espèces présentes quand la réaction est terminée : méthanol (ou éthanol) (0,5) glycérol (1) diester (0,5) (/2)

2) On obtient seulement 2 phases liquides à la fin de la réaction. Sur le schéma de l'ampoule à décanter ci-dessous, donnez le nom des 2 phases liquides et leurs contenus. On négligera encore la présence du catalyseur utilisé ou de la solution utilisée pour le détruire. On justifiera la position relative des 2 phases vues dans l'ampoule à décanter, à partir du doc 3. (/5)

Le glycérol est insoluble dans le diester. (0,5 *2 pour noms des 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 de l'alcool !

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

E) Purification du diester et chromatographie :

1) Comment appelle-t-on les 2 lignes représentées sur le chromatogramme ? (Réalisez une légende sur le dessin). (/2)

ligne supérieure : ligne de front de solvant (à la fin de la chromato) + ligne inférieure : ligne de dépôts (4*0,5)

2) En considérant : $R_f(\text{glycérol}) = 0,66$, $R_f(\text{ester pur}) = 0,40$. Dessinez, sur le chromatogramme ci-dessus, les tâches (visibles sous UV) qu'on devrait observer si la synthèse et la purification par distillation se sont déroulées correctement. (/6)

Énoncé éthanol : 1 seule tâche (1) avec h (glycérol réf) = $0,66 * 4,5 = 3,0$ cm (1) h (ester pur) = $0,40 * 4,5 = 1,8$ cm (1)

2 (ou 3) tâches (1) avec même rapport frontal que glycérol réf et h (ester pur) (1*2) + si tâche pour alcool en excès (+1)

F) Etude de la combustion du diester :

1) Ecrire l'équation de combustion complète du diester. (/2)

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

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

2) Expliquez comment vous pourriez, expérimentalement, déterminer l'ordre de grandeur du pouvoir calorifique du diester obtenu. On rappelle $Q = m(\text{eau}) * C(\text{eau}) * (T_f - T_i)$ (/9)

On place une masse connue (1) (exprimée en g +0,5) dans une canette (1)

On la chauffe (1) avec le diester obtenue (contenu dans une coupelle +0,5) en prenant soin de mesurer la masse de diester consommée (1) au cours de la combustion (1) avec le dixyogène (on initie la réaction avec une allumette +0,5)

On mesure la variation de la température (1) de l'eau (avec un thermomètre +0,5 tout en agitant +0,5)

On en déduit par calcul l'énergie thermique récupérée par l'eau. (1)

On divise cette valeur par la masse de diester utilisée (1) (on rapporte cette valeur à 1 kg d'ester utilisé +0,5)

On ne trouvera qu'une valeur approximative (ordre de grandeur) car une partie de l'énergie thermique est récupérée par l'air et l'aluminium de la canette (1)