

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Le biodiesel suscite un certain engouement grâce à sa capacité à diminuer la production et l'utilisation des combustibles fossiles. Le biodiesel, qui présente l'avantage d'être une énergie renouvelable, biodégradable et non-toxique, est un mélange d'esters méthyliques d'acides carboxyliques obtenus par la réaction de transestérification d'une huile végétale ou animale.

Ce problème est constitué de cinq parties indépendantes :

Partie A : Étude des principaux acides gras présents dans l'huile de colza

Partie B : Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel

Partie C : Étude de la synthèse de biodiesel par catalyse enzymatique

Partie D : Étude du moteur à biodiesel

Partie E : Étude de la vidange d'une citerne de biodiesel vers un réservoir.

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Étude des principaux acides gras présents dans l'huile de colza

Les huiles sont constituées de triglycérides. Ce sont des triesters du glycérol et d'acides carboxyliques appelés acides gras. La figure 1 explicite le schéma de structure des triglycérides. La composition d'une huile est généralement donnée par les proportions d'acides gras qu'elle renferme.

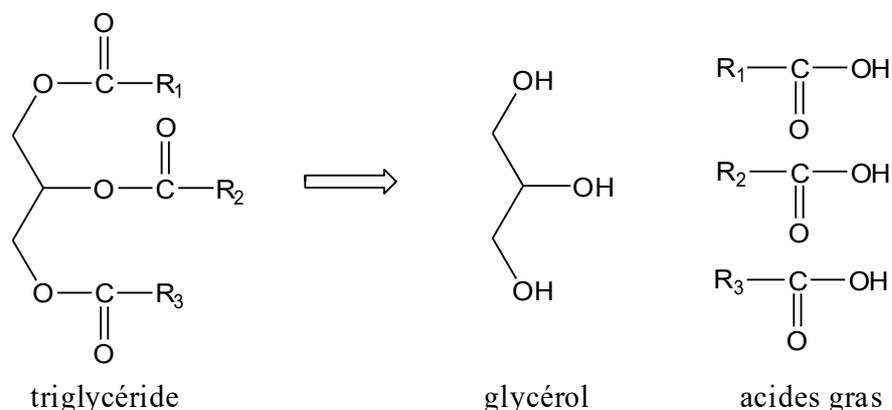


Figure 1 : Structure des triglycérides

L'huile de colza est très utilisée comme matière première pour la formation de biodiesel. L'huile de colza est constituée de nombreux acides gras, les deux principaux étant l'acide oléique (62 %) et l'acide linoléique (19 %). Le tableau 1 présente quelques propriétés physiques et structurales de trois acides gras. Lorsque l'acide gras est insaturé, une mention ω -z indique la position des insaturations C=C **en partant du côté opposé au groupe acide carboxylique**.

| | acide oléique | acide linoléique | acide stéarique |
|---|---------------------------|----------------------------|-------------------|
| formule brute | $C_{18}H_{34}O_2$ | $C_{18}H_{32}O_2$ | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| saturation | mono insaturé ω -9 | polyinsaturé ω -6,9 | saturé |
| T_{fus} (°C) | 13 | -9 | 69 |
| densité | 0,898 | 0,902 | 0,941 |
| solubilité dans l'eau ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0,012 | 0,139 | 0,597 |
| solubilité dans le méthanol | totale | totale | totale |

Tableau 1 : Propriétés physiques de trois acides gras

A1. À l'aide des formules brutes, calculer le nombre d'insaturations présentes dans les acides oléique, linoléique et stéarique.

On souhaite déterminer la stéréoisométrie de la double liaison C=C de l'acide oléique.

A2. Le spectre RMN ^1H de l'acide oléique présente à 5,3 ppm un signal d'intégration 2, de type triplet avec une constante de couplage de 7 Hz. Montrer que ces informations ne permettent pas de déterminer la stéréoisométrie de la double liaison C=C.

A3. À l'aide du spectre infrarouge de l'acide oléique donné sur la figure 2, indiquer s'il est possible de déterminer la stéréoisométrie de la double liaison C=C.

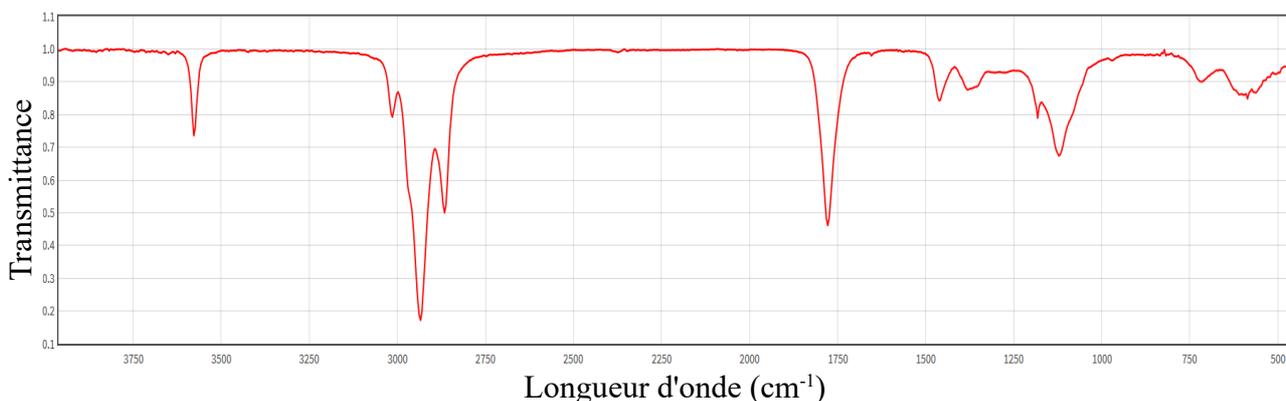


Figure 2 : Spectre infrarouge de l'acide oléique

A4. Représenter la formule topologique de l'acide oléique en tenant compte de la stéréochimie déterminée précédemment.

A5. En admettant que la stéréoisomérisation des doubles liaisons de l'acide linoléique est identique à celle de l'acide oléique, représenter la formule topologique de l'acide linoléique, ainsi que celle de l'acide stéarique.

A6. Commenter et expliquer les différences de température de fusion des trois acides données dans le tableau 1.

Q7. Commenter et expliquer les différences de solubilités des trois acides entre l'eau et le méthanol données dans le tableau 1.

Données utiles à la partie A :

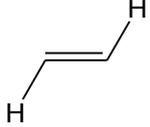
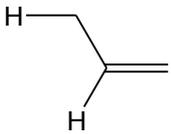
Numéro atomique : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$

Données infrarouge :

| Déformation | Nombre d'ondes (cm^{-1}) | Intensité |
|-------------|-------------------------------------|-----------|
| H-C=C-H (E) | 960-970 | Forte |
| H-C=C-H (Z) | 670-730 | Moyenne |

Données RMN ^1H :

Constantes de couplages :

| Environnement |  |  |  |
|------------------------------|---|--|---|
| Constante de couplage J (Hz) | 0 à 12 | 12 à 18 | 4 à 11 |

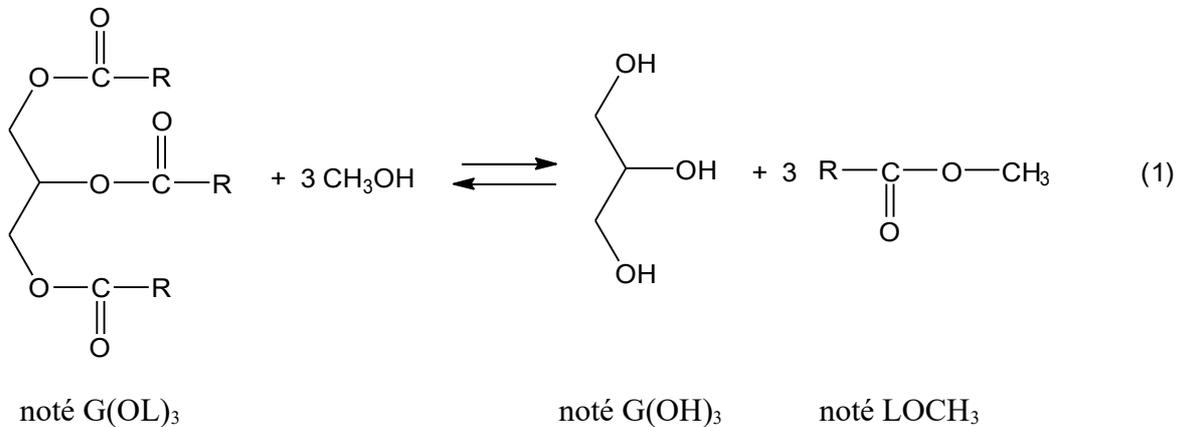
Déplacements chimiques :

| Environnement | C=C-H | CH-C=C |
|------------------------------|-----------|-----------|
| Déplacements chimiques (ppm) | 4,5 à 8,0 | 1,5 à 2,0 |

Partie B : Étude thermochimique de la réaction de formation du biodiesel

Dans cette partie, on ne considère que le triglycéride dérivant de l'acide oléique.

La formation du biodiesel consiste à former l'ester méthylique de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) à partir du triglycéride d'acide oléique selon la réaction notée (1) qui a lieu en phase liquide et qui est décrite sur la figure 3.



G(OL)₃ désigne le triglycéride dérivé de l'acide oléique

G(OH)₃ désigne le glycérol

LOCH₃ désigne l'ester méthylique de l'acide oléique (oléate de méthyle)

Figure 3 : Équation bilan de la réaction de synthèse d'un ester méthylique

B1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K et commenter le signe obtenu.

B2. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K.

B3. Calculer l'entropie libre standard de la réaction (1) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (1) à 298 K, notée K°_1 .

On considère que le mélange réactionnel étudié se présente sous la forme d'une phase liquide homogène.

On fait l'hypothèse que ce mélange a un comportement idéal. Dans ce cas, l'activité d'une espèce en phase liquide est égale à sa fraction molaire.

B4. Donner l'expression de la constante thermodynamique K°_1 en fonction des activités des différentes espèces, puis en fonction des quantités de matière des différentes espèces.

On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportion stœchiométrique.

B5. Établir la relation $K^{\circ}_1 = C \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^p$ où α représente le taux d'avancement de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$, ξ représentant l'avancement de la réaction et n_0 la quantité initiale de G(OL)₃. C et p sont deux entiers dont on donnera les valeurs.

B6. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.

B7. Rappeler la loi de Van t'Hoff et indiquer s'il faut augmenter ou diminuer la température pour déplacer l'équilibre (1) dans le sens souhaité.

Industriellement, cette réaction est réalisée à 80°C avec un excès de méthanol et en présence de méthanolate de sodium, CH₃ONa.

B8. Justifier le choix de la température de travail.

B9. Expliquer, sans calcul, l'intérêt de travailler en excès de méthanol.

B10. Par analogie avec le mécanisme d'hydrolyse des dérivés d'acides carboxyliques en milieu basique, proposer un mécanisme pour cette réaction. On se limitera à une seule fonction ester et on notera le triglycéride : $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$.

B11. Préciser le rôle du méthanolate de sodium.

B12. En supposant la réaction totale, calculer la masse minimale de méthanol à introduire ainsi que la masse de glycérol formé pour produire 1 kg d'oléate de méthyle.

Données utiles à la partie B :

| Espèce chimique | G(OL) _{3(l)} | CH ₃ OH _(l) | G(OH) _{3(l)} | LOCH _{3(l)} |
|--|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K | -2129,07 | -239,10 | -688,52 | -734,50 |
| Entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K | 2405,81 | 127,24 | 204,47 | 830,04 |

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Partie C : Étude de la synthèse de biodiesel par catalyse enzymatique

Certains procédés plus récents utilisent l'enzyme lipase *Mucor miehei* afin de catalyser la réaction de formation de l'oléate de méthyle (noté produit P₂) à partir du méthanol et du triglycéride de l'acide oléique (noté substrat S).

Le mécanisme de la réaction est donné sur la figure 4.

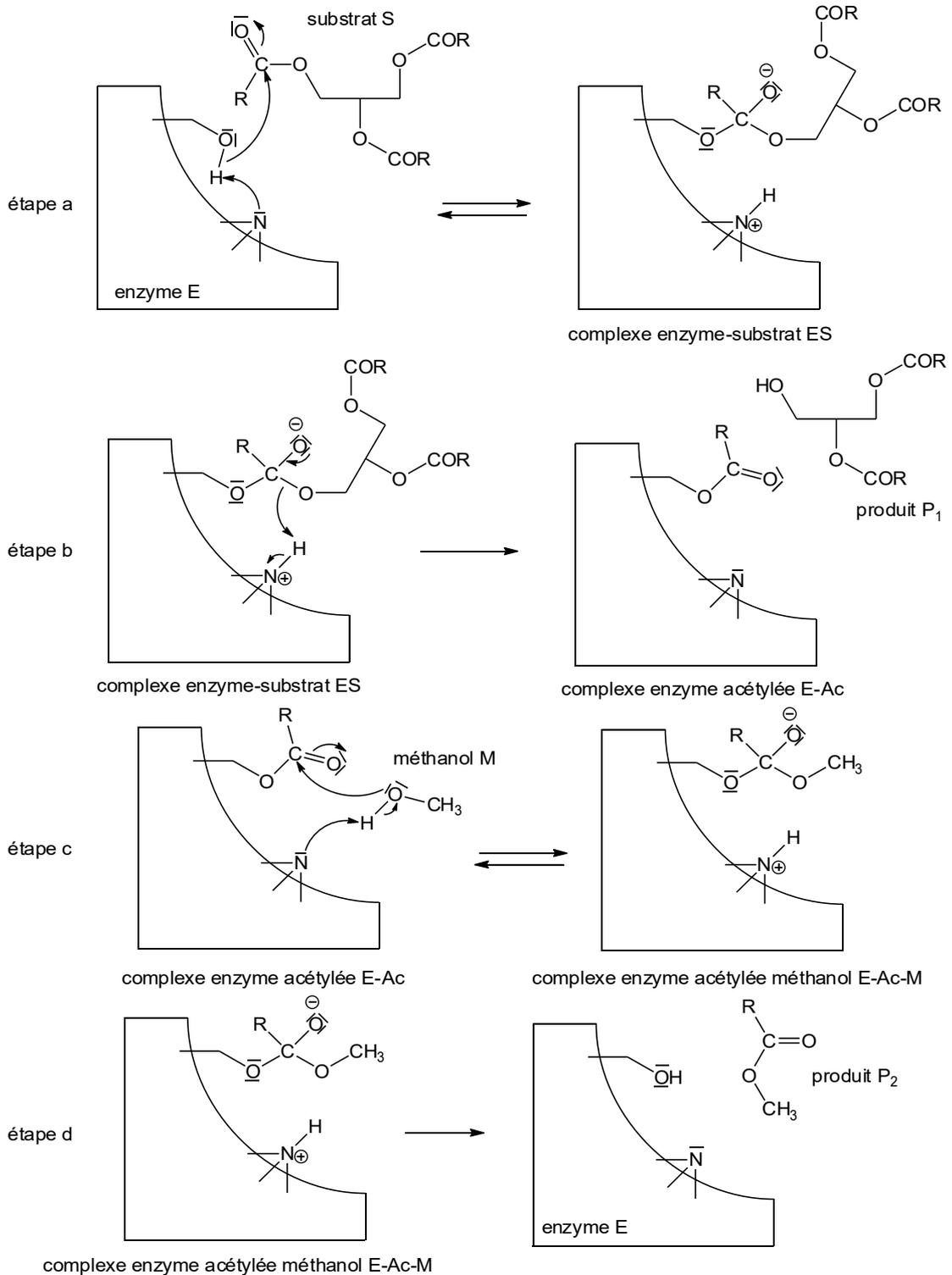


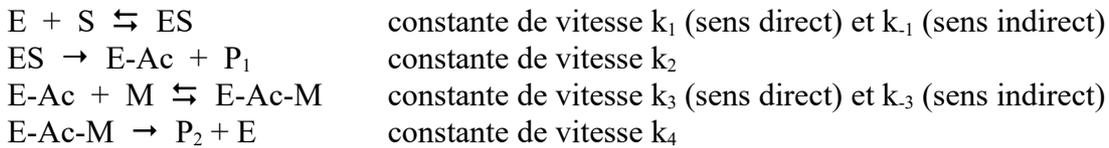
Figure 4 : Mécanisme de la formation enzymatique d'ester méthylique

C1. Dans les étapes a et c, indiquer la nature des réactions mises en jeu. Montrer que l'azote d'une fonction amine de l'enzyme a exacerbé la réactivité d'un site.

C2. Dans l'étape b, expliquer l'intérêt de cette fonction amine.

C3. Reproduire l'étape d et la compléter en indiquant les flèches de déplacements des doublets.

D'un point de vue cinétique, on modélise la réaction selon un mécanisme de type ping-pong :



On admet que l'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) aux complexes d'enzyme ES, E-Ac et E-Ac-M.

On note $[E]_0$, $[S]_0$, $[M]_0$ les concentrations initiales de l'enzyme, du triglycéride et du méthanol. On note $[E]$, $[S]$, $[M]$, $[ES]$, $[E\text{-Ac}]$ et $[E\text{-Ac-M}]$ les concentrations à l'instant t de l'enzyme, du triglycéride, du méthanol, du complexe enzyme-substrat, du complexe enzyme acétylée et du complexe enzyme acétylée méthanol.

C4. Écrire la relation qui traduit la conservation de matière de l'enzyme.

C5. Exprimer la vitesse initiale de formation du produit P_2 notée v_i .

C6. Par application de l'AEQS aux trois complexes d'enzyme, exprimer $[E\text{-Ac}]$, $[ES]$ et $[E]$ en fonction de $[E\text{-Ac-M}]$, $[M]$, $[S]$ et des constantes de vitesse k_i .

C7. Montrer que la vitesse initiale v_i s'exprime par la relation :
$$v_i = \frac{k_{\text{cat}} [E]_0}{1 + \left(\frac{K_S \cdot C_S}{[S]_0} \right) + \left(\frac{K_M \cdot C_M}{[M]_0} \right)}$$

avec $k_{\text{cat}} = \frac{k_2 \cdot k_4}{k_2 + k_4}$, $K_S = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, $C_S = \frac{k_4}{k_2 + k_4}$. Donner l'expression de K_M et C_M en fonction des constantes de vitesse k_i .

C8. Représenter l'allure de la courbe représentant la vitesse initiale v_i en fonction de la concentration initiale en substrat S, $[S]_0$, à concentration initiale en méthanol M, $[M]_0$, fixée.

C9. Représenter l'allure de la courbe représentant la vitesse initiale v_i en fonction de la concentration initiale en méthanol M, $[M]_0$, à concentration initiale en substrat S, $[S]_0$, fixée.

Expérimentalement, une étude a permis d'obtenir les graphiques suivants donnés sur les figures 5 et 6 :

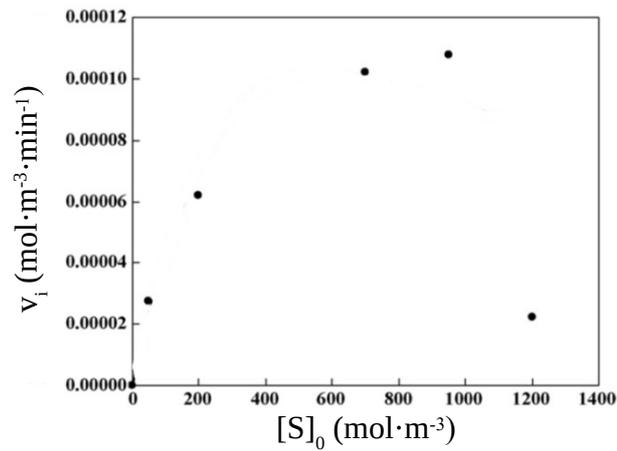


Figure 5 : Vitesse initiale v_i en fonction de la concentration initiale en substrat $[S]_0$ à concentration constante en méthanol $[M]_0$ de $300 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

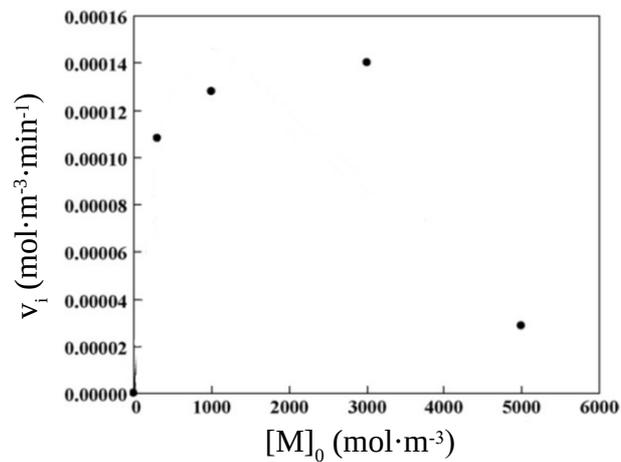


Figure 6 : Vitesse initiale v_i en fonction de la concentration initiale en méthanol $[M]_0$ à concentration constante en substrat $[S]_0$ de $1000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

C10. Dédurre des données précédentes une analyse de la validité du modèle proposé.

C11. Proposer une explication aux phénomènes mis en jeu à hautes concentrations.

Partie D : Étude du moteur à biodiesel

Les carburants biodiesels sont compatibles avec les moteurs diesels des véhicules.

L'oléate de méthyle de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$ est le carburant biodiesel qui est étudié dans cette partie.

On idéalise le fonctionnement de ce moteur en considérant que le système fermé constitué de n moles de gaz parfait parcourt le cycle réversible schématisé sur le diagramme de Clapeyron Pression-Volume donné à la figure 7. Le cycle est décomposé en plusieurs parties décrites ci-dessous.

- Une compression adiabatique a lieu de A à B.
- La combustion démarre en B et il s'ensuit une première phase isochore de B à C.
- La combustion se poursuit dans une phase isobare de C à D.
- Une détente adiabatique a lieu de D à E.
- Une phase isochore a lieu de E à A.

La combustion est prise en compte de façon abstraite : on ne se préoccupe pas des modifications dans la composition du système dues à la réaction chimique ; on considère que la combustion est équivalente à un apport de chaleur au gaz effectuant le cycle, durant les phases $B \rightarrow C$ et $C \rightarrow D$.

On adopte les notations suivantes : $\alpha = \frac{V_A}{V_B}$, $\beta = \frac{V_D}{V_C}$, $\delta = \frac{P_C}{P_B}$.

On note C_{vm} la capacité thermique molaire à volume constant de l'air, C_{pm} sa capacité thermique molaire à pression constante et on définit le rapport $\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$. On prend pour γ la valeur de 1,35.

Les différents symboles des pressions et des volumes sont indiqués sur le schéma de la figure 7. On note de même T_A , T_B , T_C , T_D et T_E les températures respectives aux points A, B, C, D et E.

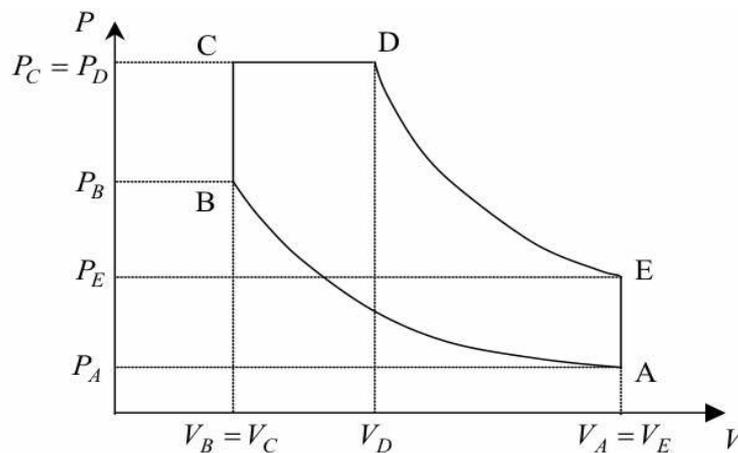


Figure 7 : Cycle théorique d'un moteur diesel actuel appelé cycle de Sabathé où la combustion s'effectue en deux étapes

D1. Écrire la relation entre P_A , P_B , V_A , V_B et γ .

D2. Exprimer le transfert thermique Q_{AB} et le transfert de travail W_{AB} reçus par le gaz pendant la transformation $A \rightarrow B$. On exprimera le résultat en fonction de P_A , V_A , V_B et γ .

D3. Exprimer le transfert thermique Q_{BC} et le transfert de travail W_{BC} reçus par le gaz pendant la transformation $B \rightarrow C$. On exprimera le résultat en fonction de n , C_{vm} , T_B et T_C .

D4. Exprimer le transfert thermique Q_{CD} reçue par le gaz pendant la transformation $C \rightarrow D$. On exprimera le résultat en fonction de n , C_{pm} , T_C et T_D .

D5. Exprimer les transferts thermiques Q_{DE} et Q_{EA} reçus par le gaz pendant les transformations $D \rightarrow E$ et $E \rightarrow A$. Exprimer le résultat en fonction des températures des points extrêmes de chaque transformation étudiée, de n et des capacités thermiques molaires.

D6. Donner la valeur de la variation d'énergie interne ΔU sur un cycle complet (ABCDEA).

D7. En déduire le transfert de travail total W reçu par le gaz au cours d'un cycle en fonction des transferts thermiques reçus définis dans les questions précédentes.

D8. Définir le rendement η de ce cycle. L'exprimer ensuite uniquement en fonction des transferts thermiques reçus définis dans les questions précédentes.

D9. Exprimer T_B en fonction de T_A , γ et α .

D10. Exprimer T_C en fonction de T_A , γ , α et δ .

D11. Exprimer T_D en fonction de T_A , γ , α , β et δ .

D12. Exprimer T_E en fonction de T_A , γ , β et δ .

D13. Montrer alors que le rendement peut s'écrire : $\eta = 1 - \frac{\delta\beta^\gamma - 1}{\alpha^{\gamma-1}(\delta - 1 + \gamma\delta(\beta - 1))}$.

D14. Le rapport de compression volumétrique α étant supposé égal à 18, déterminer la température T_B en fin de compression si T_A prend la valeur de 300 K.

D15. Le rapport de détente δ étant supposé égal à 2,5 déterminer la température T_C en fin de compression si T_A prend la valeur de 300 K.

D16. Supposons qu'une automobile à moteur Diesel roule à la vitesse constante de $100 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, avec une consommation constante de 8 litres de biodiesel par 100 km parcourus. Le moteur tourne à la vitesse angulaire, elle aussi constante, de 2000 tours par minute. On précise qu'il y a deux tours de moteur lorsque le cycle thermodynamique est décrit une fois. Déterminer la masse m_c de carburant injectée à chaque cycle dans le moteur.

D17. Le pouvoir calorifique inférieur, noté P , est défini comme étant l'enthalpie de la réaction de combustion par unité de masse de combustible ayant réagi. On prend pour P la valeur de $38 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. La réaction de combustion étant totale, en déduire le transfert thermique fourni, durant la phase de combustion, au gaz parcourant le cycle.

D18. Écrire la réaction de combustion de l'oléate de méthyle de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

D19. En déduire que la masse d'air nécessaire pour cette combustion vaut 13 fois la masse de carburant injecté.

D20. La masse d'air reçoit le transfert thermique calculé à la question **D17**. On ne compte pas le carburant ni les produits de la réaction dans les n moles du système fermé. Dans ces conditions calculer la température T_D en fin de combustion.

D21. En déduire la valeur du rapport β puis du rendement théorique η de ce moteur.

Données utiles à la partie D :

| élément ou espèce | H | C | N | O | air | oléate de méthyle |
|--|-----|------|------|------|------|-------------------|
| masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 | 29,0 | 329,2 |

Capacité thermique molaire de l'air à pression constante : $C_{pm} = 32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Capacité thermique molaire de l'air à volume constant : $C_{vm} = 24 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique du biodiesel : $\mu = 874 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Partie E : Étude de la vidange d'une citerne de biodiesel vers un réservoir

La citerne est munie d'un orifice par lequel le biodiesel peut s'écouler.

On suppose que toutes les conditions sont réunies pour qu'on puisse appliquer la relation de Bernoulli entre un point A de la surface libre du biodiesel et un point B au niveau de l'ouverture (voir figure 8 ci-après) :

$$\frac{1}{2}\mu(v_B^2 - v_A^2) + \mu g(z_B - z_A) + (P_B - P_A) = 0$$

où

μ est la masse volumique du biodiesel

v_A (respectivement v_B) correspond à la vitesse moyenne (encore appelée vitesse débitante) de l'écoulement supposée constante au niveau de la section Σ_A de la citerne au niveau du point A (respectivement Σ_B section de la citerne au niveau du point B),

P_A (respectivement P_B) correspond à la pression de l'écoulement supposée constante au niveau de la section Σ_A (respectivement Σ_B),

g est l'intensité du champ de pesanteur,

S_A correspond à la surface de la section Σ_A ,

S_B correspond à la surface de la section Σ_B ,

$S_B \ll S_A$

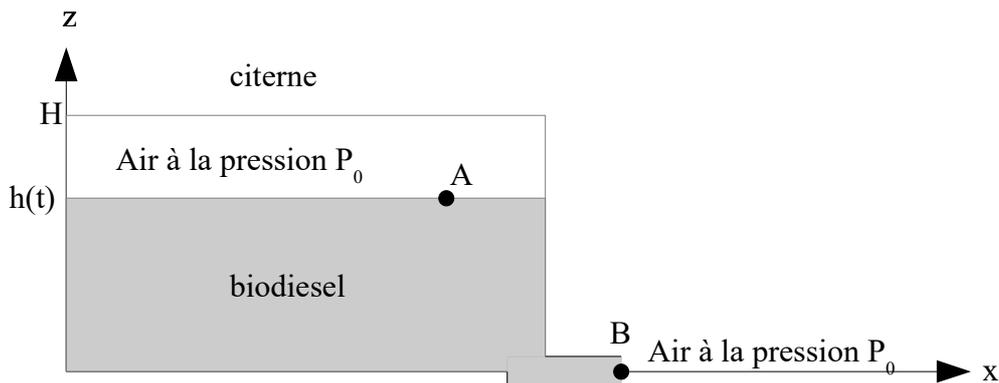


Figure 8 : Schéma de la citerne

E1. Rappeler les conditions d'application de la relation de Bernoulli.

E2. Indiquer ce que traduit la conservation de la masse lors de l'écoulement.

E3. En déduire une relation entre les vitesses moyennes en A et B.

E4. Sachant que la section en A est nettement plus grande que celle en B, exprimer la vitesse moyenne v_B de l'écoulement en B à l'aide de $h(t)$ et g .

La citerne est initialement pleine.

E5. Exprimer le temps nécessaire τ pour la vidanger complètement, à l'aide de S_A , S_B , H et g .

FIN DE L'ÉPREUVE