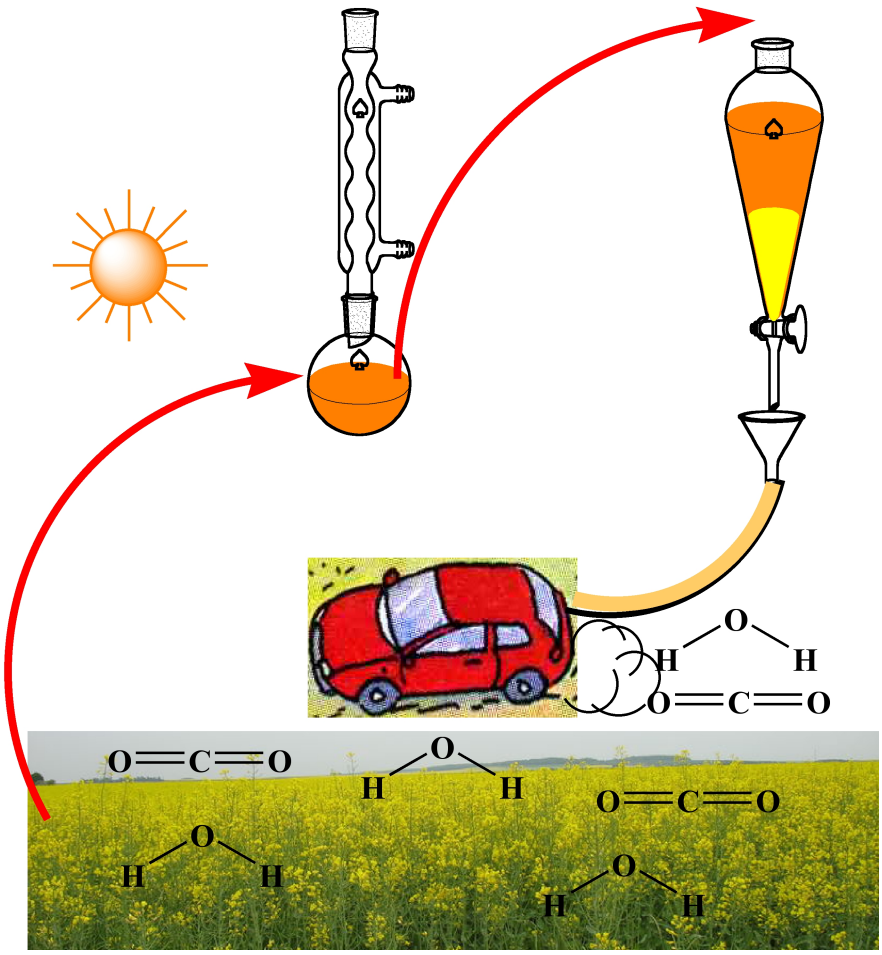
XXIIIèmes
Olympiades Nationales de la Chimie 2007

Thème : "chimie, transport et développement durable"

Olympiades Nationales de la Chimie

Questionnaire relatif à la conférence
de Monsieur Nicolas Jeuland

Le transport face aux impératifs environnementaux (pollution locale et émissions de gaz à effet de serre) Quels carburants pour la motorisation du futur ?



Colza en mai

Durée : 1 heure 15 minutes

Le sujet comporte plusieurs parties indépendantes qui seront traitées par tous les candidats. Les notes personnelles prises pendant la conférence et les documents remis peuvent être consultés durant l'épreuve. L'utilisation des calculatrices alphanumériques est autorisée.
Les données utiles à la résolution des questions sont regroupées au début du sujet.
Sur les feuilles-réponses, les numéros des questions sont identiques à ceux qui figurent sur le sujet. Ces feuilles-réponses seront remises aux examinateurs à la fin de l'épreuve. Le questionnaire, les documents et les notes personnelles pourront être conservés.
Toutes les questions sont, dans une large mesure, indépendantes, les dernières ne sont pas nécessairement les plus difficiles ! Le sujet est long, mais la longueur est la même pour chacun des participants...

Sommaire

1. Les biocarburants **3**
1.1. L'éthanol 3
1.2. Le biodiesel 7

2. Les piles à combustible **9**
2.1. La pile dihydrogène - dioxygène 9
2.2. La pile méthanol - dioxygène 12

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
- $1\,\mathrm{bar} = 1 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$
- Faraday : $F = 9,650 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$
- Masses molaires atomiques M :

Élément	H	C	N	O	Cℓ	I
$\dfrac{M}{[\mathrm{g \cdot mol^{-1}}]}$	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	126,9

D'autres données seront fournies au fur et à mesure des besoins.

1. Les biocarburants

Actuellement, les pouvoirs publics stimulent le développement de carburants obtenus à partir de végétaux cultivés à cette fin ou de résidus de cultures vivrières. Ces carburants sont appelés ***biocarburants***. Il s'agit de molécules organiques comme l'éthanol (nom médiatique « bioéthanol »), des esters méthyliques d'acides gras appelés « biodiesel » et connus sous le nom de DIESTER®,...

1.1. L'éthanol

1.1.1. Représenter la formule de LEWIS de la molécule d'éthanol.

1.1.2. Les végétaux contiennent des sucres (oses) comme le saccharose. L'hydrolyse du saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ donne du glucose et du fructose, isomères de formule $C_6H_{12}O_6$.
Rappeler la signification du mot « hydrolyse ».
Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

1.1.3. La fermentation du glucose, comme celle du fructose, permet d'obtenir de l'éthanol et du dioxyde de carbone.

1.1.3.1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

1.1.3.2. Cette transformation est réalisée en présence de levures.
Préciser le rôle chimique des levures.

1.1.4. Le blé et la betterave sont deux sources végétales utilisées pour produire de l'éthanol.

1.1.4.1. Donner les noms de deux autres plantes actuellement utilisées pour obtenir de l'éthanol comme carburant pour l'automobile.

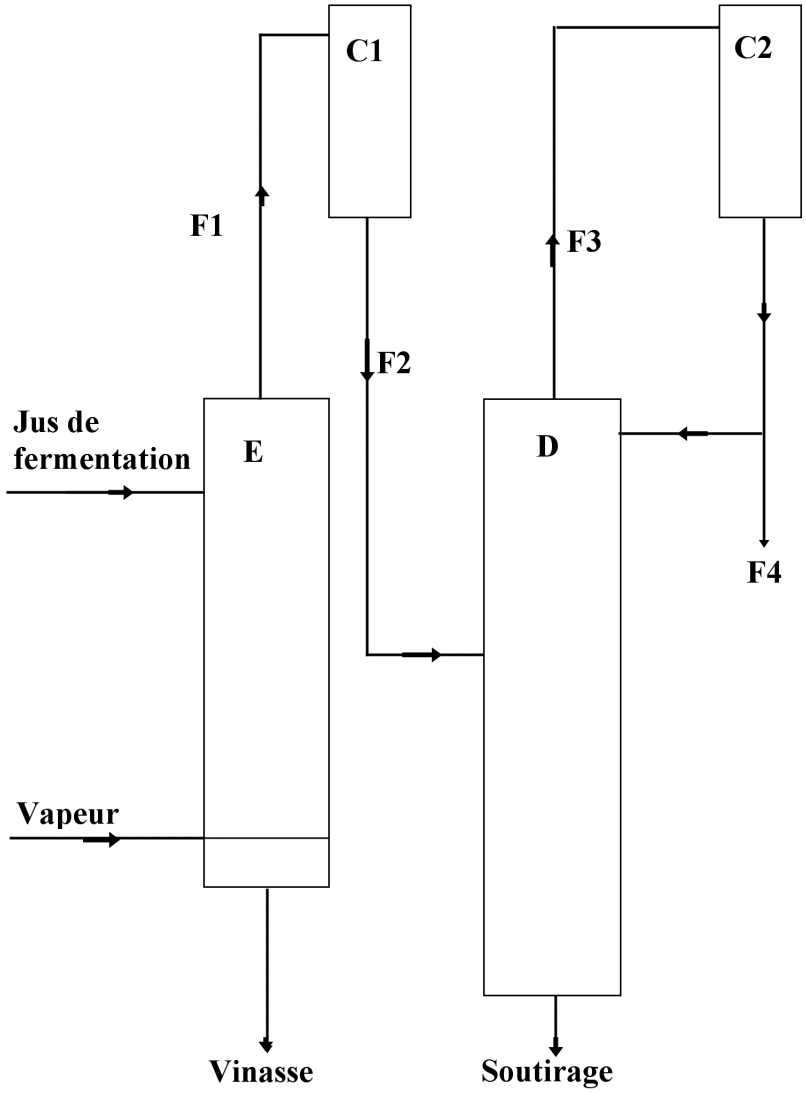
1.1.4.2. Dire, en justifiant la réponse, si l'usage des biocarburants revient à utiliser l'énergie solaire. Entourer, sur la feuille-réponse, la réponse correcte (vrai ou faux).

1.1.4.3. En France, la betterave est actuellement la plante la plus utilisée pour l'obtention d'éthanol.

1.1.4.3.1. Mettre dans l'ordre chronologique les verbes qui correspondent à des actions nécessaires pour passer de la betterave à l'éthanol :
hydrolyser ; distiller ; broyer ; fermenter ; presser.

1.1.4.3.2. Un hectare de cultures produit une masse $m = 53,0$ tonnes de betteraves contenant un taux $\tau = 15,0$ % de saccharose. Le rendement de l'extraction du saccharose de la betterave est $r_e = 90,0$ %.
Celui de la fermentation alcoolique est $r_f = 80,0$ %.
Le fructose, de même que le glucose, donne de l'éthanol par fermentation.
Calculer le volume d'éthanol produit par hectare cultivé.
<u>Données :</u>
- Masses molaires moléculaires :
  - du saccharose $M_S = 342,0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
  - de l'éthanol $M_E = 46,0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
- Masse volumique de l'éthanol $\rho_E = 7,90 \times 10^2\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$

1.1.5. L'extraction de l'éthanol du moût de fermentation se fait par entraînement à la vapeur d'eau suivie d'une distillation.
On donne, ci-après, le schéma de principe de l'installation correspondante.



L'alcool formé lors de la fermentation est entraîné par de la vapeur d'eau introduite au bas de la colonne d'extraction **E**.
La vapeur est envoyée dans un condenseur **C1**. Le distillat obtenu subit une distillation dans une colonne à distiller **D**.
La vapeur sortant de **D** est condensée dans un second condenseur **C2**. (Une partie du distillat est renvoyée sur la colonne pour éviter la montée d'impuretés dans le produit final.)

1.1.5.1. Indiquer l'état physique, liquide (l) ou gaz (g), de chaque fluide **F1**, **F2**, **F3** et **F4** circulant dans l'installation.

1.1.5.2. On note x_{Fi} la fraction d'éthanol dans le fluide **Fi**.
Relier, par les signes = ou <, les quatre fractions en éthanol x_{F1}, x_{F2}, x_{F3} et x_{F4}.

1.1.5.3. Lorsqu'un liquide contenant deux constituants chimiques bout, la phase vapeur est plus riche en composé le plus volatil que la phase liquide. Dans le cas d'un mélange eau - éthanol contenant 96 % d'éthanol en volume, les phases vapeur et liquide en équilibre à l'ébullition ont la même composition.
Indiquer la conséquence de cette caractéristique sur le procédé présenté ici et préciser le (ou les) fluide(s) contenant 96 % d'éthanol en volume.

1.1.6. Lorsque l'éthanol est utilisé seul comme carburant, il peut contenir jusqu'à 8 % d'eau. En revanche, lorsqu'il est incorporé à un mélange d'hydrocarbures, il doit être anhydre.

1.1.6.1. Expliquer pourquoi l'éthanol doit être anhydre lorsqu'il est mélangé à des hydrocarbures.

1.1.6.2. On peut déshydrater un mélange eau - éthanol en le faisant circuler, sous pression, sur un tamis moléculaire.
Indiquer ce qui se passe lors du passage sur le tamis.
Proposer une méthode de régénération du tamis moléculaire.

1.1.7. Citer le pays où la plupart des véhicules roulent avec un carburant riche en éthanol.
Proposer une explication.

1.1.8. En France, il est prévu d'ouvrir, cette année, 500 pompes à carburant dites « vertes » qui distribueront du carburant dit E85.
Donner la signification de « E85 ».

1.1.9. Selon la législation européenne, un carburant ne peut pas contenir plus de 5,00 % d'éthanol en volume. On vérifie la teneur en éthanol d'un carburant.
L'essence est tout d'abord décolorée par passage sur charbon actif. Après filtration, on obtient un liquide incolore dont on en prélève un volume $V_P = 10,0$ mL.
La prise d'essai est dosée à l'aide d'une solution aqueuse de dichromate de potassium ($2\,K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $C_T = 0,400\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence d'acide sulfurique.
Données :

Couples oxydant / réducteur	CH_3COOH / C_2H_5OH	$Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}
Couleur des entités	incolore incolore	orange vert

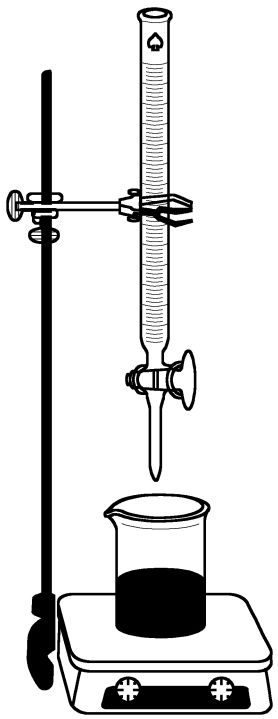
- Masse molaire de l'éthanol : $M_E = 46,0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'éthanol $\rho_E = 7,90 \times 10^2\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1.1.9.1. Calculer la concentration molaire maximale en éthanol, notée C_{max}, qui ne doit pas être dépassée afin de respecter la législation en vigueur.

1.1.9.2. Écrire les équations des réactions électroniques correspondant aux deux couples intervenant dans le dosage.
En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre l'éthanol et les ions dichromate.

1.1.9.3. Expliquer pourquoi il nécessaire d'acidifier le milieu.

1.1.9.4. On réalise le titrage grâce au montage schématisé ci-dessous.



Annoter le schéma de la feuille-réponse, en précisant dans chaque case vide, les éléments du montage et leur contenu éventuel.

1.1.9.5. Le passage sur charbon actif permet la décoloration de l'essence.
Justifier la nécessité de cette opération en expliquant le repérage de l'équivalence.

1.1.9.6. L'équivalence a été atteinte pour un volume équivalent $V_E = 11,5\,\text{mL}$.
Calculer la concentration molaire en éthanol de l'essence analysée.
En déduire si le carburant dosé est conforme à la législation européenne.

1.1.10. Lors de leur combustion, les biocarburants restituent le dioxyde de carbone que les végétaux ont absorbé durant leur croissance. On souhaite comparer la combustion de l'éthanol et celle des carburants classiques sous l'angle énergétique.

1.1.10.1. La combustion complète de l'éthanol dans le dioxygène donne du dioxyde de carbone et de l'eau.
Écrire l'équation de la réaction.

1.1.10.2. Calculer l'énergie libérée lors de la combustion d'une mole d'éthanol gazeux, l'eau formée est supposée être sous forme gazeuse.
On donne les énergies de liaison E :

Liaison	C−C	C−H	C−O	O−H	O=O	C=O
$E/[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	348	412	356	492	496	804

1.1.10.3. On appelle « pouvoir calorifique inférieur PCI », exprimé généralement en $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, l'énergie libérée par la combustion d'une unité de masse de carburant gazeux, les produits de la réaction étant gazeux.
Calculer le pouvoir calorifique inférieur $P_{\text{éthanol}}$ de l'éthanol.
<u>Donnée :</u> Masse molaire de l'éthanol : $M_E = 46,0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.1.10.4. L'essence est un mélange d'hydrocarbures que l'on l'assimile, par simplification, à de l'octane C_8H_{18}.
Le pouvoir calorifique inférieur PCI de l'essence est $P_{\text{essence}} = 45,0\ \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
Déterminer la masse d'éthanol m' qui libère autant d'énergie que la combustion d'une masse $m = 1,00$ kg d'essence.

1.1.10.5. Un véhicule à essence utilise une masse m d'essence pour effectuer 100 km.
Avec la même masse m d'éthanol, choisir, parmi les propositions ci-dessous, la distance, en km, qu'aurait parcourue, dans les mêmes conditions, un véhicule fonctionnant à l'éthanol :
50 ; 69 ; 75 ; 100 ; 125 ; 133 ; 150.

1.1.10.6. On appelle « pouvoir calorifique supérieur PCS », exprimé en $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, l'énergie libérée par la combustion d'une unité de masse de carburant gazeux, l'eau formée pendant la combustion étant sous forme liquide.
Sachant que la chaleur latente de vaporisation de l'eau est $L_{vap} = 2511\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, calculer le pouvoir calorifique supérieur de l'éthanol.

1.2. Le biodiesel

La fabrication de biocarburants est autorisée en France depuis 1987. Ils sont destinés à être mélangés aux carburants habituels. Parmi ces biocarburants, on trouve, le plus souvent, des esters de colza. Le produit obtenu est commercialisé sous le nom de DIESTER®. Il est préparé à partir d'huile de colza ou de tournesol et de méthanol, en milieu anhydre, par une réaction catalysée.

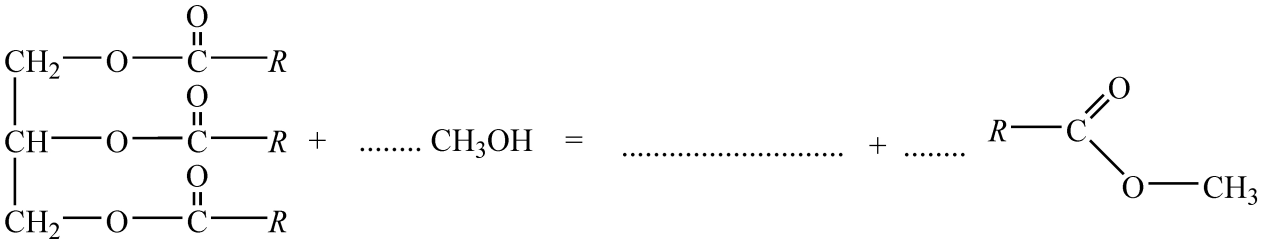
1.2.1. Indiquer l'origine du nom DIESTER®.

1.2.2. Les huiles végétales sont constituées d'un mélange de triglycérides.

1.2.2.1. Indiquer à quelle famille de biomolécules appartiennent les huiles végétales.

1.2.2.2. En nomenclature officielle, le glycérol s'appelle propane-1,2,3-triol.
Écrire sa formule semi-développée.

1.2.3. Les triglycérides de l'huile de colza subissent une transestérification par action du méthanol pour donner des monoesters méthyliques, selon une réaction dont on donne l'équation incomplète suivante :



$R-$ représente le groupe alkyle $CH_3-[CH_2]_7-CH=CH-[CH_2]_7-$.
En effet, le principal triglycéride des huiles de colza actuellement utilisées pour l'obtention du biodiesel dérive de l'acide oléique : $CH_3-[CH_2]_7-CH=CH-[CH_2]_7-COOH$

1.2.3.1. Compléter l'équation de la réaction de transestérification.

1.2.3.2. Expliquer pourquoi il faut utiliser des réactifs anhydres.

1.2.3.3. La réaction est catalysée par les ions hydroxyde.
Nommer la réaction parasite qui pourrait se produire si on ne limitait pas la quantité de catalyseur.
Écrire l'équation de la réaction correspondante.

1.2.3.4. Dans la liste suivante, entourer, sur la feuille-réponse, les constituants chimiques restant dans le mélange réactionnel.
éthanol ; trioléate de glycéryle ; acide méthanoïque ; glycérol ; méthanol ; eau ; oléate de méthyle.

1.2.3.5. En supposant l'huile de colza constituée uniquement de trioléate de glycéryle, calculer la masse maximale d'ester méthylique que l'on peut théoriquement obtenir à partir d'une masse $m = 1,000 \times 10^3$ kg d'huile de colza.
<u>Données :</u>
Masses molaires moléculaires :
- trioléate de glycéryle $M_T = 884,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- oléate de méthyle : $M_{EM} = 296,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.2.3.6. Donner la quantité de matière de méthanol nécessaire pour convertir tous les triglycérides en esters méthyliques.

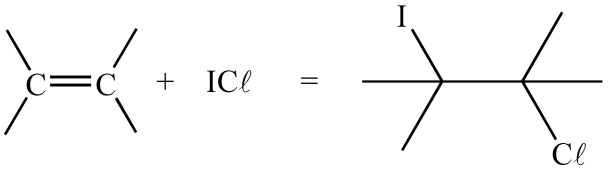
1.2.3.7. En réalité, on utilise un excès de méthanol. Justifier.

1.2.3.8. Le volume d'ester méthylique obtenu est $V = 750$ L.
Calculer le rendement de la réaction de transestérification.
La masse volumique de l'ester méthylique est $\rho_{EM} = 8,80 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1.2.3.9. Donner deux raisons pour lesquelles on n'utilise pas directement l'huile de colza dans les véhicules modernes.

1.2.3.10. L'huile de colza est extraite des graines de colza par pressage.
Donner un usage du résidu végétal de l'huile.

1.2.4. Les huiles végétales sont constituées d'un mélange de triglycérides dont certains sont insaturés. Pour l'obtention d'un carburant de bonne qualité, les molécules constitutives de ces huiles ne doivent pas comporter trop de doubles liaisons C=C. Il est donc nécessaire de déterminer l'indice d'iode, indice mesurant le degré d'insaturation.
Une double liaison carbone carbone est susceptible de réagir avec une molécule de dihalogène. Ainsi, le chlorure d'iode ICℓ réagit selon la réaction :



On dispose d'une solution de chlorure d'iode dans l'acide éthanoïque glacial, appelée «réactif de Wijs» ; sa concentration en ICℓ, voisine de 0,1 mol·L^{-1}, n'est pas connue de façon précise.
On réalise la manipulation suivante :

- Dans un erlenmeyer sec, on introduit une masse d'huile $m_h = 0,140$ g, puis 25 mL de cyclohexane et un volume $V_J = 10,0$ mL de réactif de Wijs. On obtient ainsi l'échantillon **A**.
- On prépare un échantillon témoin (échantillon **B**) en introduisant, dans un autre erlenmeyer sec, 25 mL de cyclohexane et 10,0 mL de réactif de Wijs.
- On place les deux échantillons à l'obscurité. Au bout de 40 minutes, on ajoute dans chaque erlenmeyer 15 mL d'une solution d'iodure de potassium. L'iodure de potassium est en excès par rapport à la quantité résiduelle de ICℓ.
- Cinq minutes plus tard, on titre le contenu de chacun des erlenmeyers avec une solution de thiosulfate de sodium ($2\,Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_S = 1,00 \times 10^{-1}$ mol·L^{-1}.
Le résultat des dosages des échantillons **A** et **B** est le suivant :

Échantillon	Volume équivalent
A	$V_{EA} = 10,3$ mL
B	$V_{EB} = 20,5$ mL

1.2.4.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre ICℓ et I^-.
On précise qu'un ion chlorure est libéré lors de la réaction.

1.2.4.2. Les couples oxydant - réducteur en jeu lors du dosage sont :
I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$.
Écrire l'équation de la réaction de titrage entre le diiode et les ions thiosulfate.

1.2.4.3. Donner l'expression littérale de la quantité de matière de chlorure d'iode introduite initialement dans l'échantillon **B**, puis la calculer.

1.2.4.4. De même, calculer la quantité de matière de chlorure d'iode en excès dans l'échantillon **A**.

1.2.4.5. Déterminer alors la quantité de matière de chlorure d'iode fixée sur les doubles liaisons C=C des molécules de l'huile.

1.2.4.6. Calculer la masse de diiode qui se serait fixée sur les doubles liaisons C=C de l'huile si on avait fait réagir I_2 et non ICℓ.

1.2.4.7. On appelle indice d'iode d'une substance la masse de diiode (exprimée en g) que fixerait une masse $m = 100$ g de l'échantillon analysé.
Déterminer l'indice d'iode de l'huile analysée.

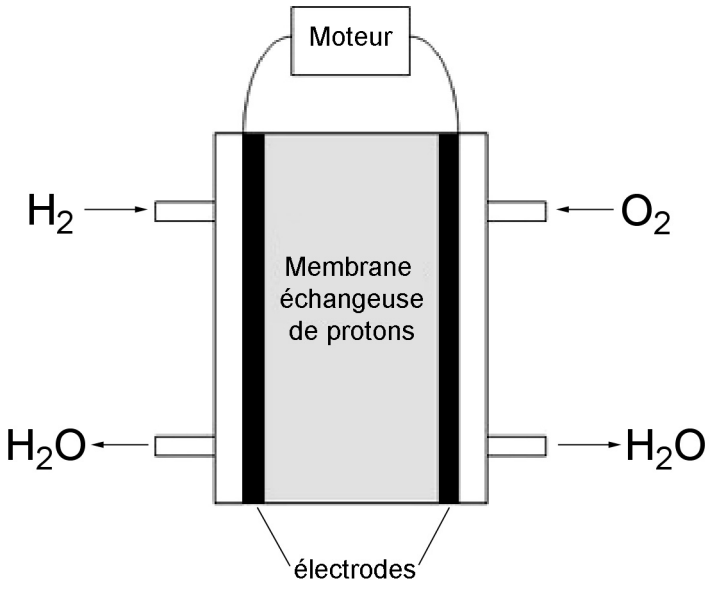
2. Les piles à combustible

Une pile à combustible est une pile électrique approvisionnée en réactifs. Elle est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte, qui peut être solide ou liquide.

2.1. La pile dihydrogène - dioxygène

Dans la pile dihydrogène - dioxygène, les deux réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène gazeux, les électrodes sont recouvertes de platine ou de ruthénium et l'électrolyte est une membrane échangeuse de protons (pile dite PMEFC c'est-à-dire proton membrane exchange fuel cell).

2.1.1. Les couples intervenant dans la pile sont $H^+(aq)$/ $H_2(g)$ et $O_2(g)$ / H_2O (ℓ).
Le schéma ci-dessous donne le principe de fonctionnement de la pile :



2.1.1.1. Écrire les équations des réactions ayant lieu aux électrodes quand la pile débite.

2.1.1.2. Donner l'équation de fonctionnement de la pile.

2.1.1.3. Lorsque la pile débite dans un circuit électrique, indiquer la nature des porteurs de charge dans les fils métalliques assurant les connections entre les deux pôles.

2.1.1.4. Indiquer les porteurs de charge dans l'électrolyte.

2.1.1.5. Compléter le schéma de la feuille réponse en indiquant les pôles, le sens de circulation du courant, ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge à l'extérieur et à l'intérieur de la pile.

2.1.1.6. On appelle combustible le réactif oxydé, donner le réactif constituant le combustible.

2.1.1.7. Par opposition à « combustible », nommer l'autre type de réactif.

2.1.1.8. Préciser le rôle du platine ou du ruthénium déposé sur les électrodes.

2.1.1.9. Un des deux réactifs est limitant, indiquer lequel. Justifier brièvement ce choix.

2.1.1.10. Indiquer si une telle pile induit une pollution directe sur son lieu d'utilisation. Justifier la réponse.

2.1.2. On estime à $m = 3,00$ kg la masse de dihydrogène nécessaire pour que la voiture parcoure 500 km.

2.1.2.1. On suppose que le dihydrogène est un gaz parfait. Calculer le volume de dihydrogène correspondant, à la température $T = 298$ K et sous une pression $P = 1,00$ bar.

2.1.2.2. Proposer un ou plusieurs moyens permettant de réduire l'encombrement lié au stockage du dihydrogène.

2.1.3. Dans la nature le dihydrogène n'est pas directement disponible, il est produit principalement (95 %) par reformage de combustibles fossiles ou par électrolyse.

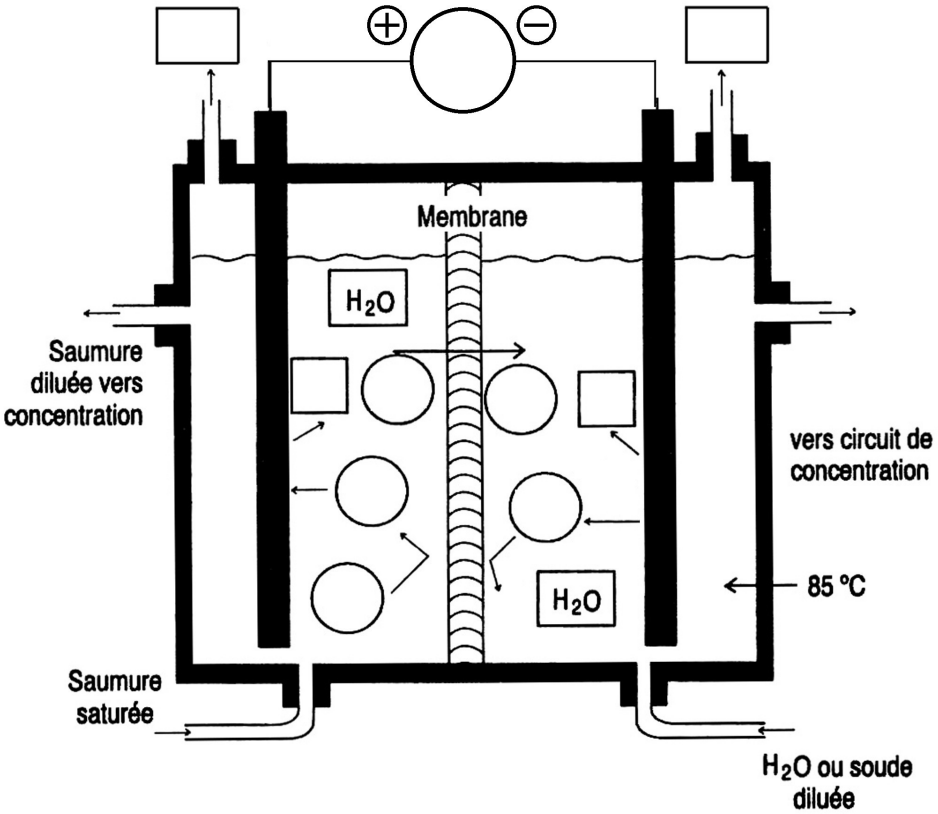
2.1.3.1. Le principal procédé utilisé est le vaporeformage du méthane sous l'effet de la vapeur d'eau.
Dans un premier temps, il se forme du monoxyde de carbone et du dihydrogène.
Le monoxyde de carbone est ensuite transformé, par action de l'eau, en dioxyde de carbone et dihydrogène.

2.1.3.1.1. Écrire les équations des réactions correspondant à ces deux transformations chimiques.

2.1.3.1.2. En considérant que le rendement de ces deux transformations est égal à 100 %, calculer la quantité de matière de dihydrogène produite à partir de $n = 1\,\text{mol}$ de méthane.

2.1.3.1.3. Cette transformation a l'inconvénient de produire également du dioxyde de carbone qui fait partie des gaz à effet de serre.
Citer deux autres gaz à effet de serre et donner leurs formules.

2.1.3.2. L'électrolyse de l'eau n'est pas rentable actuellement. En revanche, l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium pour la production du dichlore fournit aussi du dihydrogène.
Le schéma de fonctionnement d'un électrolyseur est donné ci-dessous pour le procédé dit à membrane :



La membrane laisse passer les cations.
Les couples mis en jeu sont $C\ell_2(g)$ / $C\ell^-(aq)$ et $H_2O(l)$ / $H_2(g)$

2.1.3.2.1. Écrire les équations des réactions ayant lieu aux électrodes puis l'équation de fonctionnement.

2.1.3.2.2. Nommer les électrodes, justifier.

2.1.3.2.3. Le schéma de fonctionnement de l'électrolyseur, reproduit sur la feuille-réponse, présente des cases vides carrées ou rondes.
Remplir ces cases vides (sauf celle qui symbolise le générateur) en indiquant parmi les réactifs et produits suivants : H_2, $C\ell_2$, O_2, Na^+, $C\ell^-$, HO^-, H^+, ceux qui interviennent dans le processus mis en jeu.

2.1.3.2.4. Outre le dichlore et le dihydrogène, donner le troisième composé valorisable obtenu lors de l'électrolyse.

2.1.3.2.5. Calculer la masse de dihydrogène produite pour 1,00 tonne de dichlore.

2.2. La pile méthanol - dioxygène

L'utilisation du dihydrogène étant délicate, actuellement les recherches portent sur le développement de la pile à méthanol.

2.2.1. Donner la formule semi-développée du méthanol.
Donner le nom de la famille chimique à laquelle il appartient.
Nommer le groupe caractéristique correspondant à sa fonction.

2.2.2. Le méthanol peut être utilisé directement et intervenir au niveau d'une demi-pile.
Le méthanol est le réducteur conjugué de $CO_2(g)$.
L'autre demi-pile est relative au dioxygène.

2.2.2.1. Écrire l'équation de la demi-réaction faisant intervenir le méthanol.

2.2.2.2. Donner l'équation de fonctionnement de cette pile.

2.2.2.3. En supposant que le méthanol est entièrement consommé, indiquer si une telle pile induit une pollution directe sur son lieu d'utilisation. Justifier la réponse.

2.2.2.4. Une telle pile peut débiter un courant dont l'intensité est supposée égale à 100 A.
Son rendement est supposé égal à 100 %.
Pour un volume de méthanol de 30 L, indiquer si la durée de fonctionnement de cette pile est d'environ : 1 jour, 8 jours, 30 jours, 50 jours.
Entourer la valeur correcte sur la feuille-réponse.
<u>Données :</u>
- Masse volumique du méthanol $\rho = 7,9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Masse molaire moléculaire du méthanol $M_{CH_3OH} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$