

Sujet CCP 2012

Chimie Option MP

Partie I : Etude Préalable à l'élimination du solvant après extraction de l'huile du tourteau

- 1)
- La conservation de l'énergie pour un système fermé nous permet d'écrire $\Delta E = W + Q$, où E est l'énergie du système, W les travaux et Q le flux thermique reçus au cours d'une transformation.
Si les variations d'énergie se limitent à celle de l'énergie interne, on peut écrire :
$$\Delta U = W + Q.$$
 - Sur certaines transformations, la fonction U peut être considérée de classe C_1 par rapport à ses variables macroscopiques de commande. La relation précédente se prête alors à une écriture différentielle notée usuellement en physique $dU = \delta W + \delta Q$. Cette écriture, dans le contexte mathématique usuel des cours de CPGE, n'est pas équivalente à la précédente dans le cas général.
 - Pour simplifier, on considérera que le système étudié est le siège de transformations réversibles et que les travaux se limitent aux travaux des forces de pression. On peut alors écrire $\delta W = -p dV$ et $\delta Q = \delta Q_{rev} = T dS$ (second principe) et aboutir à la « première identité thermodynamique »
$$dU = T dS - p dV.$$
 - U étant une fonction d'état cette relation est dite valable « quelle que soit la transformation ».
En fait, elle n'est valable au cours d'un processus que si U est de classe C_1 et admet des dérivées partielles par rapport à ses variables de commandes (ici S et V), bien sûr ces mêmes variables doivent être définies, continues, dérivables dans l'espace d'état, bref, pas toujours...
 - Dans l'hypothèse réversible, les écritures différentielles sont possibles et nous permettent d'obtenir :
$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (\text{jeu de multiplicateurs de Lagrange})$$
Soit
$$dG = -S dT + V dp.$$

- 2)
- 2.a) A propos de l'enthalpie de vaporisation
- *Note : L'écriture $\ln(p)$ est incorrecte, la fonction logarithme est dépourvue de toute dimension, elle ne peut donc s'appliquer à la variable p décrivant la pression. Cette écriture est pour le moins malheureuse...*
 - Il s'agit de l'enthalpie de vaporisation du liquide selon l'énoncé, c'est en fait la variation d'enthalpie molaire lors de la vaporisation, ou encore la chaleur latente molaire de vaporisation correspondant au passage de l'état liquide à l'état vapeur dans des conditions de température et de pression fixées.
Elle correspond à la « réaction » ci-après :
$$A_{\text{liquide}} = A_{\text{vapeur}}$$
où A est un corps pur.
 - La chaleur latente de vaporisation étant obtenue lors de la vaporisation, nous avons en raison de l'équilibre $\Delta_{vap}G = 0$, soit puisque $G = H - TS$, $\Delta_{vap}H = T_{vap} \Delta_{vap}S$. Or la variation d'entropie est positive car le corps A passe d'un état ordonné (liquide) à un état moins ordonné (gaz). La chaleur latente sera donc du même signe que la variation d'entropie et nous aurons donc $\Delta_{vap}H > 0$.

2.b)

- Nous avons $\ln\left(\frac{p}{p_{ref}}\right) = Cste - \frac{\Delta_{vap}H}{RT}$, soit $\frac{RT}{p} \frac{dp}{dT} = -\frac{d}{dT}(\Delta_{vap}H) + \frac{\Delta_{vap}H}{T}$, or $\Delta_{vap}H$ diminue avec l'accroissement de température et tend vers zéro à l'approche du point critique. Les termes déterminants l'évolution de p sont donc tous deux positifs, la pression de vapeur en équilibre augmentera donc avec la température.
- Exemple de la vie courante : la cocotte-minute, le confinement lors du chauffage permet d'augmenter la pression et d'obtenir une température d'équilibre plus élevée et donc une cuisson plus rapide.

2.c) $\Delta_{vap}H$ est supposée constante

- Soient deux points appartenant à la courbe de vaporisation (p,T).
Nous avons $\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, donc
$$\Delta_{vap}H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$
- Vu le tableau proposé nous obtenons :
 - ♦ Pour l'hexane, les trois valeurs sont distribuées de 33.78 à 33.81 kJ/mol, soit vu l'incertitude sur les chiffres significatifs, des valeurs identiques.
Nous aurons donc $\Delta_{vap}H_{hexane} = 33.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - ♦ Pour l'acide linoléique, une seule valeur possible vu les données
 $\Delta_{vap}H_{acide \text{ linoléique}} = 173 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- L'acide linoléique est une molécule polaire. De plus, des liaisons hydrogène peuvent s'établir entre molécules. De ce fait les forces d'interaction attractives entre les molécules d'acide linoléique sont supérieures aux forces entre les molécules apolaires d'hexane. Il faut donc fournir une quantité d'énergie supérieure pour le vaporiser.

2.d) Nous utiliserons la relation précédente avec $\Delta_{vap}H$:

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta_{vap}H} \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$$

- Pour l'hexane, on obtient $T_{vap}(p = p^\circ)_{hexane} = 75.8 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Pour l'acide linoléique nous avons $T_{vap}(p = p^\circ)_{acide \text{ linoléique}} = 282 \text{ }^\circ\text{C}$
- La température de vaporisation plus élevée de l'acide confirme l'importance des forces de cohésion intérieure du liquide polaire et possédant une liaison hydrogène. L'hexane est donc plus volatil que l'acide.

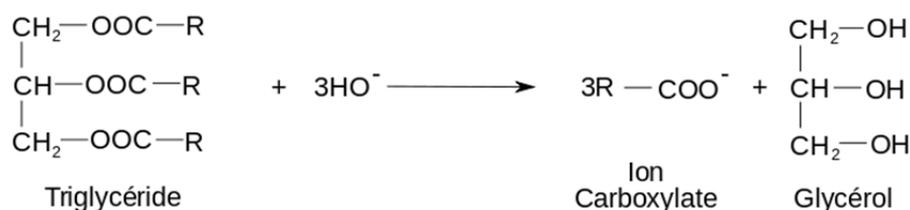
Partie II : Détermination de la teneur en triglycérides dans le tourteau de tournesol

Saponification : pas vraiment au programme de MP, les étudiants devront user de leurs souvenirs de lycée.

L'écriture de la potasse sous la forme KOH est inadéquate au vu des normes actuelles ($K_{(aq)}^+$, $OH_{(aq)}^-$).

3) Autour des réactions et du protocole mis en œuvre

3.a) Equation de saponification d'un triglycéride (hors programme)



3.b) ($K_{(aq)}^+$, $OH_{(aq)}^-$) est titrée par ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$).

La réaction est donc :



Il s'agit d'une réaction acido-basique entre une base forte et un acide fort.

3.c) La phénolphthaléine est utilisée comme indicateur coloré, pour un ph voisin de 8.2, elle passera du rose à l'incolore. Ce changement de couleur permet de repérer le saut de pH associé au titrage d'une base forte par un acide fort.

- 4)
- 4.a) Petits bilans de matière
- A l'équivalence le nombre de moles d'acide versé vaut :

$$n_{HCl} = 6.5 \text{ cm}^3 \times 0.02 \text{ mol.L}^{-1} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$
 - La quantité de potasse restant avant réaction avec l'acide vaut :

$$n_{KOH} = n_{HCl}.$$
 - Or il y a initialement $n_{KOH}^{\circ} = \frac{m}{M} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, la quantité de potasse ayant réagi avec les esters vaut donc $n_{KOH}^{\circ} - n_{HCl} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (deux chiffres significatifs seulement).
 L'indice de potasse évoqué, mais non demandé vaut dans ce cas $I_s = 78 \text{ mg}$.
 - Il faut trois moles d'hydroxydes pour saponifier une mole de triglycéride donc
 $n_{TG} = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 - *Note : l'écriture de la concentration d'acide sous la forme de 0.02 mol.L^{-1} est très maladroite, une fois encore, car dans ce cas, la concentration n'est connue qu'avec un seul chiffre significatif et toutes les données corrélées devraient avoir peu ou prou la même incertitude... Pour les besoins de la cohérence, j'ai considéré une augmentation de cette « résolution » en utilisant deux chiffres significatifs.*
- 4.b)
- Déterminons la masse molaire moyenne du mélange de triglycéride dans le tourteau.
 Nous aurons $M = 69\% M_{AL} + 20\% M_{AO} + 6\% M_{AP} + 5\% M_{AS} = 875 \text{ g.mol}^{-1}$.
 La masse de TG dans 1g de tourteau vaut donc $m = M \times n_{TG} = 0.41 \text{ g}$, ce qui souligne la richesse du tourteau de tournesol en esters...

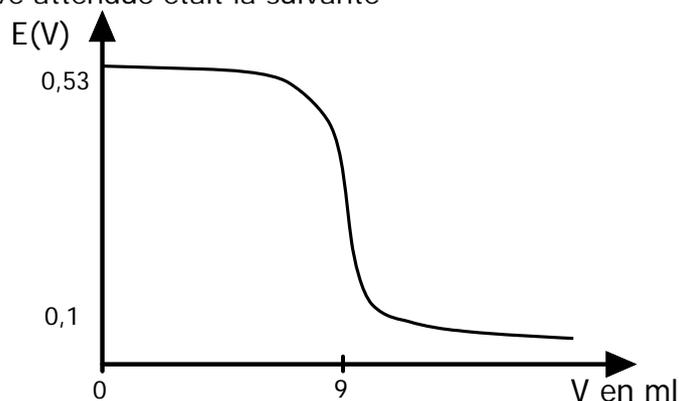
Partie III : Détermination de l'indice d'iode dans de l'huile de tournesol

- 5) Autour du protocole de titrage
- 5.a) L'équation d'oxydoréduction est :
$$I_2 + 2 S_2O_3^{2-} = 2 I^- + S_4O_6^{2-}.$$
- 5.b) Nous avons $\Delta_r G^{\circ} = -2F(E^{\circ}_{I_2} - E^{\circ}_{S_4O_6^{2-}}) = -84.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}\right) = 7.2 \cdot 10^{14}$.
 La réaction est donc favorable sur le plan thermodynamique.
- 5.c) On trouvera avant et après dans la solution, les acides iodés, l'ion potassium, l'ion iodure, l'ion sodium et l'ion tétrathionate.
- ♦ Avant l'équivalence, on trouvera du diiode
 - ♦ Après l'équivalence on trouvera l'ion thiosulfate.
- 5.d) Il faut une électrode référence type calomel ou sulfate mercureux par exemple et une électrode de mesure de type platine ou argent. Montage classique (cf cours.)
- 5.e) On rappelle la forme générique de la formule de Nernst :
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right].$$
- Avant l'équivalence c'est le couple diiode/iodure qui impose son potentiel, soit :

$$E_{I_2} = E^{\circ}_{I_2} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right] \approx 0.534 + 0.0295 \ln \left[\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right].$$
 - Après l'équivalence c'est le couple tétra/thiosulfate qui impose son potentiel, soit :

$$E_{S_4O_6^{2-}} = E^{\circ}_{S_4O_6^{2-}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right] \approx 0.095 + 0.0295 \ln \left[\frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right] \text{ (en V).}$$

5.f) La forme qualitative attendue était la suivante



- *Note : léger inconvénient majeur (oxymore), le couple thiosulfate /tétrathionate est lent en terme d'intensité/potentiel. Il n'est donc pas possible de relever de mesure de potentiel à intensité nulle... Sans doute était-ce une activité expérimentale virtuelle..*

6) Exploitation des résultats

6.a) A l'équivalence le nombre de moles de thiosulfate versé vaut :

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 9 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

- La quantité de diiode en excès avant réaction avec le thiosulfate vaut :

$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

- Or il y a initialement $n_{I_2}^{\circ} = 0.1 \text{ mol}$, la quantité de diiode ayant réagi avec les acides vaut donc $n_{I_2}^{\circ} - n_{I_2} = 95 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (deux chiffres significatifs seulement au mieux !!!).

6.b) La masse de diiode combinée vaut donc $m_{I_2} = 95 \cdot 10^{-3} \times 254 = 24 \text{ g}$ pour 1 g, l'indice d'iode vaudra donc $24 \cdot 10^2$!!!.

- *Note : les résultats précédents sont aberrants, il est probable que l'énoncé est inexact et qu'une erreur de conception ou de typographie n'ait pas été repérée. Si nous supposons que le diiode rajouté vaut 0.01 mol et non 0.1 mol, on trouverait des résultats plus « probables » avec un indice d'iode de 140.*

6.c)

- Selon le tableau, l'acide linoléique peut fixer deux molécules de diiodes, l'acide oléique en fixe une.
- Dans 100g d'huile nous trouverons, 69g de triglycérides associés à AL, soit $n_{TGAL} = 69\% \times \frac{100}{878} = 7.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, et 20 g de triglycérides associés à AO, soit $n_{TGAO} = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- Trois moles d'acides sont formés pour chaque mole de triglycéride, le nombre de moles de diiodes fixables s'élève à $n_{I_2} = 3 \times (2 n_{TGAL} + n_{TGAO}) = 54 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, soit une masse de $m_{I_2} = 54 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 254 = 137 \text{ g}$.

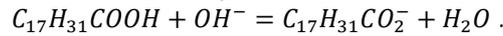
L'indice est voisin de la version suggérée mais est en contradiction avec celle proposée par l'énoncé.

Partie IV : Etude la vitesse de neutralisation de l'acide linoléique

Note : l'énoncé utilise une fois encore une équation paramétrique en mélangeant des grandeurs dimensionnées avec des fonctions mathématiques dont la définition intrinsèque en est bien entendu dépourvue. Des variables réduites et une formulation paramétrique auraient simplifié l'écriture et facilité la manipulation des grandeurs par les candidats. Faut-il vraiment avec une telle constance faire fi de toute rigueur pour d'obscures raisons esthétiques ?

7) Analyse du système initial

7.a) Les notations de l'énoncé sont impropres pour écrire la réaction acide/base. On utilisera donc pour AL la notation $C_{17}H_{31}COOH$ et pour la potasse (K^+, OH^-). La réaction (en faisant abstraction de K^+ spectateur) s'écrit :



7.b)

- On détermine $c_{KOH}^* = 1.50 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_{AL}^* = 1.00 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le réactif limitant est le réactif en défaut, c'est donc l'acide linoléique.

8) Evolution du taux de conversion en fonction du temps

8.a)

- Méthode 1 : la réaction élémentaire
 - ♦ *Devinette, la réaction n'étant pas désignée comme élémentaire, le coefficient recherché peut être quelconque...*
 - ♦ La réponse attendue est alors $\alpha = 1$.
- Méthode 2° : l'analyse dimensionnelle
 - ♦ Vu les dimensions des différents paramètres décrits par l'énoncé, α ne peut prendre que la valeur 1 pour respecter l'homogénéité de l'équation.
 - ♦ *Démarche osée car la question 2 se permet un $\ln(p)$ violant toutes les règles de respect des unités, la crédibilité de cette méthode est donc ici nulle.*
- *Note : le taux de conversion du réactif limitant n'est jamais défini. C'est la grandeur $X = \frac{c_{AL}^* - c_{AL}}{c_{AL}^*}$, soit $c_{AL} = c_{AL}^*(1 - X)$ et $c_{KOH} = c_{KOH}^* - X c_{AL}^*$.*

8.b) On introduira $k/v = -\frac{dc_{AL}}{dt} = k [KOH][AL]$ où $k = (1.5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L.}) \exp\left[-\frac{5100 \text{ K}}{T}\right]$

- On remplace avec $c_{AL} = c_{AL}^*(1 - X)$., soit : $\frac{dX}{dt} = k c_{AL}^* \left[\frac{c_{KOH}^*}{c_{AL}^*} - X\right] [1 - X]$

8.c)

- On note $A = k c_{AL}^*$ et $b = \frac{c_{KOH}^*}{c_{AL}^*}$, l'équation s'écrit et se développe alors sous la forme :

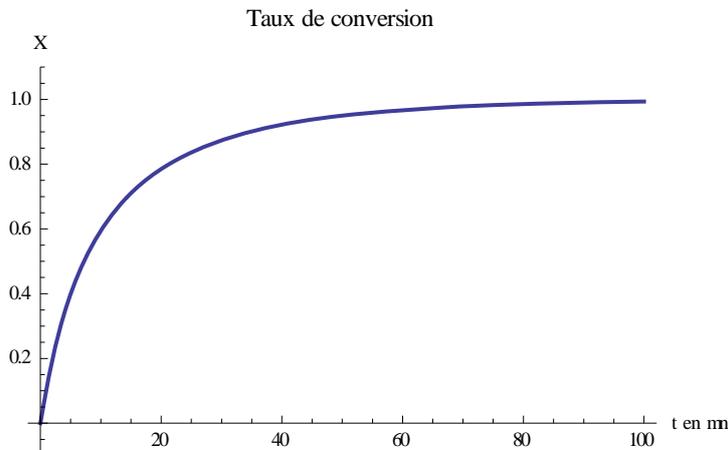
$$\frac{dX}{dt} = A [b - X][1 - X]$$

Soit par séparation $\frac{1}{[b-X][1-X]} dX = \frac{dX}{b-1} \left(\frac{1}{1-X} - \frac{1}{b-X}\right) = A dt$

L'intégration nous donne $\ln \frac{b-X}{b(1-X)} = A (b-1) t$ et $X = \frac{b}{b e^{A(b-1)t} - 1} (e^{A(b-1)t} - 1)$.

8.d) Numériquement nous obtenons à $T = 80^\circ C = 353 \text{ K}$

$$X(t = 0.5h) = 87\%$$



8.e)

- Masse molaire du linoléate de Potassium $M = 280 - 1 + 39 = 318 \text{ g.mol}^{-1}$.
- La masse formée vaut donc $m = X c_{AL}^* \times M \times (2 \text{ L}) = 555 \text{ g}$