Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2012, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : élimination du solvant après extraction de l'huile
- Partie II : teneur en triglycérides du tourteau
- Partie III : indice d'iode de l'huile
- Partie IV : vitesse de neutralisation de l'acide linoléique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2012/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet comporte 4 parties indépendantes

Tournez la page S.V.P.

L'huile de tournesol

Données :
Seules les espèces indiquées dans le texte seront considérées.
Tous les gaz seront considérés parfaits.
Les activités seront assimilées aux concentrations.

$R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; $F = 9{,}65.10^4\ C.mol^{-1}$
$M_K = 39\ g.mol^{-1}$; $M_{KOH} = 56\ g.mol^{-1}$; $M_{I_2} = 254\ g.mol^{-1}$

Potentiels standards à 298 K (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) :
$E°\ S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0{,}095\ V$; $E°\ I_2/I^- = 0{,}534\ V$

Zéro absolu (T = 0 K) à $\theta = -273\ °C$

Introduction
Le tournesol est une plante dont les graines contiennent environ 40 % d'un liquide appelé huile de tournesol, composé majoritairement de triglycérides (triesters d'acides gras : acide linoléique ; acide oléique ; acide palmitique ; acide stéarique) et minoritairement des stérols et du tocophérol (vitamine E).

Les triglycérides TG {(R-COO)-CH_2-CH(OOC-R)-CH_2(OOC-R)} sont des esters issus du glycérol (HO-CH_2-CHOH-CH_2OH) par action de trois équivalents d'acide gras R-COOH sur ce dernier. Au cours de cette réaction, les trois groupements hydroxyle du glycérol sont substitués (estérifiés) par les groupements $RCOO^-$ des acides gras R-COOH.
L'acide linoléique CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH est un acide gras issu de l'hydrolyse du triglycéride correspondant ; c'est l'acide gras majoritairement présent dans les triglycérides de l'huile de tournesol.
Pour extraire l'huile de la pâte (tourteau), résultante du broyage de la partie interne de la graine de tournesol, il est possible d'utiliser un solvant peu polaire, lequel, après extraction, est éliminé selon un procédé proche de la distillation. De l'hexane peut être utilisé dans certains cas (huile non alimentaire), mais son caractère toxique (poison du système nerveux) fait qu'il a tendance à être remplacé par le cyclohexane.
Ce problème envisage les études théoriques et expérimentales de quelques opérations mises en œuvre lors de l'extraction de l'huile, de son traitement ou de sa caractérisation.

PARTIE I - Étude préalable à l'élimination du solvant après extraction de l'huile du tourteau

1. À l'aide de relations fondamentales de la thermodynamique (1er principe, 2ème principe, relations liant les fonctions d'état U, H, S, G), établir la relation : $dG = VdP - SdT$ et préciser les deux hypothèses nécessaires à son établissement.

2. Il est possible, en utilisant la relation $dG = VdP - SdT$, dans le cas d'un liquide en équilibre avec sa vapeur, d'obtenir la relation suivante : $\ln(P) = \text{constante} - \dfrac{\Delta_{vap.}H}{RT}$.

Cette relation lie la pression P de la vapeur en équilibre au-dessus du liquide en fonction de :

- $\Delta_{vap.}H$ l'enthalpie de vaporisation du liquide,
- R la constante des gaz parfaits,
- T la température absolue (K).

2.a. À propos de l'enthalpie de vaporisation

2.a.i. À quelle réaction est associée cette enthalpie ?

2.a.ii. Préciser, en le justifiant, le signe de l'enthalpie de vaporisation.

2.b. Comment évolue, avec la température, la pression de vapeur en équilibre avec le liquide ? Illustrer cette évolution avec un exemple extrait de la vie courante.

Le ***tableau 1*** donne l'évolution de la température d'ébullition de l'hexane liquide pur et de l'acide linoléique liquide pur, en fonction de la pression régnant au dessus de la surface du liquide considéré.

Température θ (°C)	25	202	230
P_{hexane} (bar)	0,137	22,214	35,772
$P_{acide\ linoléique}$ (bar)		0,00187	0,02133

Tableau 1 : Pression de vapeur produite par un liquide, en fonction de sa température θ.

2.c. Estimer la valeur de l'enthalpie de vaporisation ($\Delta_{vap.}H$), considérée comme constante dans l'intervalle étudié :

- de l'hexane,
- de l'acide linoléique.

Justifier l'écart observé entre ces deux valeurs.

2.d. Estimer, sous une pression de 1 bar, à quelle température :

- l'hexane liquide produirait de l'hexane vapeur,
- l'acide linoléique liquide se transformerait en acide linoléique vapeur.

Que peut-on conclure en comparant les deux températures obtenues ?

PARTIE II - Détermination de la teneur en triglycérides dans le tourteau de tournesol

On souhaite déterminer le pourcentage massique, noté y_{TG}, en triglycérides TG{(R-COO)-CH_2-CH(OOC-R)-CH_2(OOC-R)} dans le tourteau, pâte issue du broyage de la partie interne de la graine de tournesol. Pour cela, on détermine l'indice de saponification I_s, c'est-à-dire la masse de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier les esters/triglycérides contenus dans 1 gramme de corps gras.

La saponification est l'action d'une base forte (par exemple la potasse KOH) sur un ester ; cette réaction a lieu en présence d'un solvant (très souvent un alcool) et conduit notamment à la formation d'un ion carboxylate et de l'alcool correspondant.

Pour cela, 1 g de tourteau est mis en contact avec une solution aqueuse obtenue après dissolution de 0,084 g de potasse KOH. Lorsque la transformation est terminée et le savon (carboxylate de potassium RCOOK) éliminé, quelques gouttes de phénolphtaléine sont ajoutées dans la solution et la quantité résiduelle de potasse est déterminée par titrage avec de l'acide chlorhydrique de

concentration molaire 0,02 mol.L^{-1}. Le volume d'acide chlorhydrique, ajouté pour atteindre l'équivalence, est de 6,5 cm^3.

3. Autour des réactions et du protocole mis en œuvre

3.a. Écrire l'équation de la réaction de saponification d'un triglycéride (TG) par la potasse.

3.b. Écrire l'équation de la réaction support du titrage. Indiquer, en justifiant, la nature de cette réaction.

3.c. Expliquer en quelques lignes comment l'équivalence du titrage est repérée.

4. Détermination de la valeur de la teneur massique en triglycérides dans le tourteau

4.a. Déterminer la quantité de matière (en moles) :
- de l'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ;
- de la potasse en excès n'ayant pas réagi avec les esters ;
- de la potasse ayant réagi avec les esters ;
- des esters présents dans l'échantillon de tourteau.

4.b. En vous aidant des données du ***tableau 2***, déduire la valeur du pourcentage massique y_{TG} en triglycérides d'acides gras dans cet échantillon de tourteau.

Nom de l'acide / Abréviation dans ce problème	Formule développée de l'acide	Formule brute de l'acide	Masse molaire de l'acide g/mol	Formule brute du triglycéride correspondant	% massique du triglycéride correspondant dans l'huile de tournesol	Masse molaire du triglycéride correspondant g/mol
Acide linoléique/AL	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	$C_{18}H_{32}O_2$	280	$C_{57}H_{98}O_6$	69	878
Acide oléique/AO	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	$C_{18}H_{34}O_2$	282	$C_{57}H_{104}O_6$	20	884
Acide palmitique/AP	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	$C_{16}H_{32}O_2$	256	$C_{51}H_{98}O_6$	6	806
Acide stéarique/AS	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	$C_{18}H_{36}O_2$	284	$C_{57}H_{110}O_6$	5	890

Tableau 2 : Composition théorique d'une huile de tournesol ; informations sur les triglycérides d'acides gras {(R-COO)-CH_2-CH(OOC-R)-CH_2(OOC-R)} et les acides gras (RCOOH) correspondants.

PARTIE III - Détermination de l'indice d'iode de l'huile de tournesol

La qualité d'une huile est basée, d'une part sur sa faible teneur en esters d'acides gras saturés (acides palmitique et stéarique) et d'autre part sur sa forte teneur en esters d'acides gras insaturés (acides linoléique et oléique). L'indice d'iode indique la quantité totale d'acides gras insaturés dans une huile ; c'est, par définition, la masse (exprimée en gramme) de diiode (I_2) qui se combinera à 100 grammes d'huile.

On se propose de vérifier la teneur totale en acides insaturés (acide linoléique et acide oléique) de l'huile de tournesol dont la composition théorique en triglycérides TG est donnée dans le ***tableau 2***. Pour cela, on prélève une masse m = 1,0 g d'huile de tournesol contenant les triglycérides des

quatre acides gras indiqués précédemment. On réalise l'hydrolyse totale des triglycérides de cette huile et on obtient une solution S_h contenant les quatre acides gras présents dans ces triglycérides.

Dans la solution S_h obtenue, on ajoute 0,1 mol de diiode (en présence d'un excès de KI).
Après iodation complète de toutes les doubles liaisons de tous les acides insaturés (selon la réaction $R\text{-}(CH{=}CH)_n\text{ -R'-COOH}+nI_2 \rightarrow R\text{-}(CHI\text{-}CHI)_n\text{ -R'-COOH}$), l'excès de diiode est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration molaire 1 $mol.L^{-1}$. Le titrage est suivi par potentiométrie et le volume équivalent relevé est de 9 cm^3.

5. Autour du protocole de titrage

5.a. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu entre le diiode et l'ion thiosulfate.

5.b. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° à 298 K de cette réaction de titrage.

5.c. Identifier les espèces chimiques présentes dans le bécher (en quantité non négligeable) avant et après l'équivalence.

5.d. Indiquer la nature des électrodes nécessaires pour le suivi potentiométrique et schématiser le montage utilisé pour ce titrage.

5.e. Exprimer, à l'aide de la relation de Nernst, le potentiel à courant nul pris par l'électrode indicatrice choisie, avant, puis après équivalence.

5.f. Tracer qualitativement l'allure de la courbe obtenue, en précisant les grandeurs représentées sur les axes et en justifiant son allure.

6. Exploitation des résultats

6.a. Déterminer (en moles) la quantité :
- de thiosulfate versé à l'équivalence pour titrer l'iode en excès ;
- de diiode en excès ;
- de diiode ayant été consommé lors de l'iodation des doubles liaisons des acides gras.

6.b. En déduire la valeur expérimentale de l'indice d'iode de cette huile.

6.c. Comparer ce résultat à la valeur attendue de cet indice pour l'huile dont la composition théorique est donnée dans le ***tableau 2***. Conclure.

PARTIE IV - Étude de la vitesse de neutralisation de l'acide linoléique

La vitesse de la réaction de neutralisation de l'acide linoléique (noté AL) par la potasse (notée KOH), peut, dans certaines conditions, s'écrire :

$$v = 1{,}5.10^5 \,.\, \exp(-5100/T) \,.\, [KOH]^{\alpha} \,.\, [AL]^{\alpha}$$

en exprimant :
- la vitesse v en $mol.L^{-1}.min^{-1}$;
- le terme $1{,}5 \,.\, 10^5 \exp(-5100/T)$ en $L.mol^{-1}.min^{-1}$;
- les concentrations [KOH] et [AL] en $mol.L^{-1}$;
- la température T en K.

À l'instant t = 0, on introduit 168 g de potasse dans une solution contenant 560 g d'acide linoléïque, le volume total de la solution après mélange est égal à 2 L. La solution est portée à une température de 80 °C et l'avancement de la réaction est suivi par détermination du taux de conversion du réactif limitant en fonction du temps.

Tournez la page S.V.P.

7. Analyse du système initial

7.a. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu entre l'acide linoléique (AL) et la potasse (KOH).

7.b. Calculer les concentrations initiales C^*_{KOH} et C^*_{AL} des deux réactifs et indiquer le réactif limitant.

8. Évolution du taux de conversion en fonction du temps

8.a. Donner, en justifiant votre réponse, la valeur de l'ordre α par rapport à chaque réactif.

8.b. Écrire l'équation différentielle exprimant la vitesse de la réaction en fonction des concentrations initiales en réactifs (C^*_{KOH} et C^*_{AL}), du taux de conversion X du réactif limitant, du temps et des constantes adéquates.

8.c. Établir, en intégrant l'équation différentielle précédente, la relation donnant le taux de conversion X du réactif limitant, en fonction des concentrations initiales en réactifs (C^*_{KOH} et C^*_{AL}), du temps et des constantes adéquates.

8.d. En déduire la valeur du taux de conversion X du réactif limitant après 0,5 h de réaction.

8.e. Estimer la masse de linoléate de potassium formé.

Fin de l'énoncé

IMPRIMERIE NATIONALE – 12 1236 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Titrages et dosages
- Réactions acide-base
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp