

Olympiades Régionales de la Chimie

Epreuve de travaux pratiques

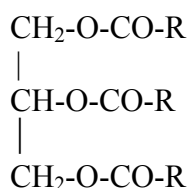
Région Aquitaine Nord

On peut mettre de l'huile de table dans le réservoir de sa voiture !

Rudolf Diesel, quand il a présenté son moteur en 1900 à l'Exposition Universelle de Paris, le faisait tourner à l'huile végétale brute (HVB) d'arachide. Baptisé «moteur à l'huile», il ne sera renommé «moteur Diesel» que plus tard, lorsque le carburant diesel, moins cher, supplanta les huiles végétales.

Pour permettre l'utilisation dans un moteur, l'huile doit avoir une viscosité suffisamment faible. Pour y parvenir, trois méthodes sont envisageables, soit préchauffer l'huile, soit utiliser un mélange diesel - huile, soit faire subir à l'huile une réaction de transestérification. Cette réaction augmente le prix de revient.

Rappel : une huile est constituée essentiellement de triglycérides ou triesters de glycérol (propane – 1,2,3-triol) et d'acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée notés RCOOH) :



On se propose dans ce TP de :

- **réaliser un test quantitatif sur une huile de friture pour caractériser les risques de dysfonctionnement comme carburant à l'état pur,**
- **d'étudier la synthèse d'un biodiesel (transestérification) à partir d'une huile de friture.**

Il est conseillé de lancer la manipulation de la partie 2 et de réaliser la partie 1 pendant les temps morts qui seront mis à profit également pour rédiger les questions

Partie 1 : Détermination de l'indice d'iode d'une huile de friture :

Une huile végétale, contenant des doubles liaisons, est assez sensible au phénomène de polymérisation. En effet, l'huile a tendance, en présence d'oxygène comme initiateur, à former de plus longues chaînes hydrocarbonées par ouverture des doubles liaisons. Le nombre de doubles liaisons contenues dans l'huile varie fortement suivant sa composition.

La plus importante des conséquences d'une polymérisation de l'huile est la formation de dépôts au niveau des injecteurs. Cela diminue la qualité de la combustion dans le moteur.

Il est donc important de connaître le taux de doubles liaisons des huiles végétales avant de les utiliser comme carburant. L'indice d'iode caractérise l'insaturation des corps gras.

Définition : l'indice d'iode I_I est la **masse en diiode** exprimée en **grammes** qui peut être **fixée par 100 grammes de substance**.

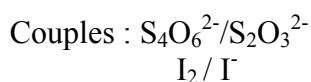
Principe de la méthode :

Une des méthodes de détermination est la **méthode de Wijs**.

La solution halogénante est alors une solution de chlorure d'iode ICl en solution dans l'acide éthanoïque. On l'appelle réactif de Wijs. On ne fait pas l'halogénéation directe par le diiode car la réaction est trop lente.

On verse un excès de réactif de Wijs sur la solution étudiée (ici l'huile en solution). La méthode comporte trois étapes :

1. ICl s'additionne sur les liaisons insaturées de l'huile.
2. L'excès de solution halogénante restant en solution est dosé de la façon suivante : on verse un excès de solution d'ions iodure I^- qui réagit avec ICl pour former du diiode et des ions chlorure
3. Puis on dose le diiode formé par la solution de thiosulfate étalonnée précédemment.



Manipulation 1 :

Le réactif de Wijs est à C_0 mol.L⁻¹ de ICl.

Dans un erlen sec de 80mL, introduire :

- environ 0,2 g d'huile pesée précisément = m
 - 10 mL de cyclohexane
- Agiter quelques instants pour dissoudre l'huile **avant de poursuivre les ajouts**.
- $V_0 = 20$ mL de réactif de Wijs
- Boucher l'erlen et laisser réagir à l'abri de la lumière pendant 45 mn environ. **Le temps sera mis à profit pour faire la manipulation 2.**

Puis dans l'erlen ajouter :

- 40 mL d'eau distillée
- 15 mL d'iodure de potassium KI à 10 %

Agiter quelques minutes. Puis doser le diiode formé par la solution de thiosulfate de concentration C_t

= 0,205 mol/L en présence d'empois d'amidon en brassant bien les deux phases. Soit V_t le volume équivalent.

Manipulation 2 :

La concentration C_o du réactif de Wijs doit être déterminée. On procède de façon similaire :

Dans un erlen de 80mL, introduire :

- 10 mL de cyclohexane
- $V_o = 20$ mL de réactif de Wijs
- 40 mL d'eau distillée
- 15 mL d'iodure de potassium KI à 10 %

Doser le diiode formé par la solution de thiosulfate de concentration $C_t = 0,205$ mol/L en présence d'empois d'amidon en brassant bien les deux phases. Soit V_t' le volume équivalent.

Partie 2 : Transestérification :

Avant d'être réalisée à grande échelle, la synthèse d'un biodiesel peut être élaborée en laboratoire comme suit :

100 g d'huile de friture usagée filtrée (nous considérerons qu'elle est constituée exclusivement de trilinoléate de glycéryle) ont réagi, à reflux, pendant 45 minutes, avec 30 g de méthanol en présence d'un catalyseur (le méthanolate de sodium).

Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans une ampoule à décanter.

Nous vous proposons de continuer la fabrication de ce biodiesel en réalisant sa purification.

Manipulation :

L'ampoule à décanter qui vous est fournie contient le biodiesel brut (fabriqué à partir d'huile de friture) et du glycérol (sous produit de fabrication).

Séparer les deux produits et mesurer leurs volumes respectifs.

Le biodiesel brut contient du méthanol introduit en excès lors de la synthèse. Vous devez procéder à la purification de ce biodiesel par distillation fractionnée. Seul le produit le plus volatil sera distillé, l'autre produit (considéré comme pur) restera dans le ballon.

Mesurer le volume et l'indice de réfraction :

- du distillat
- du produit restant dans le ballon

Aucun produit ne sera jeté à l'évier : voir bidons de récupération

NOM :

Prénom :

Questions :

Partie 1 : Détermination de l'indice d'iode d'une huile de friture :

Manipulation 1 :

1. Ecrire l'équation de réaction de l'étape 1. On symbolisera l'huile par $>C=C<$.
2. Pourquoi vaut-il mieux opérer avec du matériel sec ?
3. Ecrire l'équation de réaction de l'étape 2.
4. Ecrire l'équation de réaction de l'étape 3.
5. Préciser la couleur du diiode dans la phase aqueuse. Préciser la couleur du diiode dans la phase organique.
6. Exprimer la quantité de ICl qui restait avant l'addition des ions iodures en fonction de C_t et V_t
7. Exprimer la quantité de ICl qui s'est fixée sur l'huile en fonction de C_o , V_o , C_t et V_t
8. Quelle quantité de diiode se serait fixée sur l'huile si on avait utilisé I_2 à la place de ICl ?
9. Etablir l'expression littérale de l'indice d'iode en fonction de la masse d'huile pesée m , C_o , V_o , V_t , C_t et la masse molaire de l'iode M_{I_2} .
10. Dans la manipulation 2, quelles sont les réactions ayant lieu ?
11. Dans la manipulation 2, établir l'expression littérale de C_o en fonction de V_o , C_t et V_t .
Application numérique.
12. Calculer numériquement l'indice d'iode de l'huile étudiée.

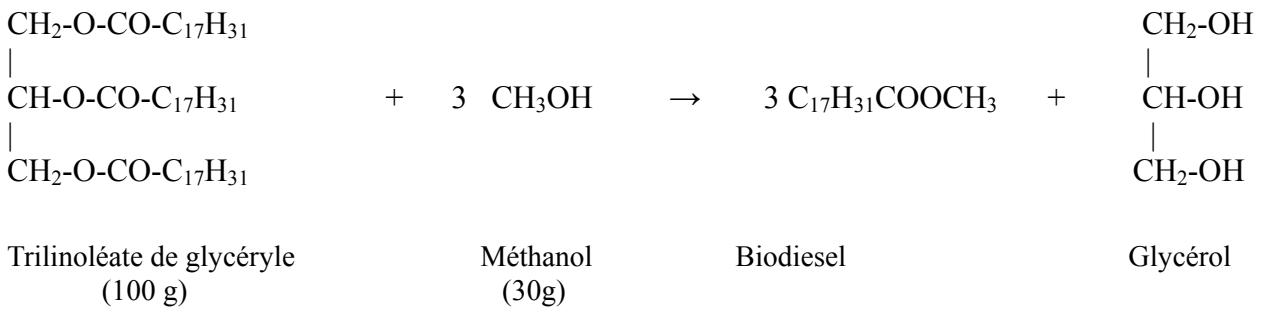
Partie 2 : Transestérification

Distillation fractionnée (se reporter à l'annexe)

1. Préciser la composition des deux phases contenues dans l'ampoule à décanter fournie ? Justifier.
2. Quel est le produit distillé ? Justifier.

Questions sur la réaction de synthèse du biodiesel

Pour simplifier les calculs, nous considérerons que l'huile qu'on a utilisée est constituée exclusivement de trilinoléate de glycéryle



1. Calculer les quantités de matière des réactifs
2. En déduire le réactif limitant
3. Calculer la masse puis le volume théorique de biodiesel qu'on aurait dû obtenir

ANNEXE : données diverses

Biodiesel :

- température d'ébullition $>200\text{ °C}$
- Masse molaire : 294 g.mol^{-1}
- Masse volumique à 25 °C : $0,89\text{ g.cm}^{-3}$

Méthanol :

- température d'ébullition : 65 °C
- Masse molaire : 32 g.mol^{-1}
- Masse volumique à 25 °C : $0,79\text{ g.cm}^{-3}$
- Toxique

Trilinéate de glycéryle :

- température d'ébullition : $>200\text{ °C}$
- Masse molaire : 878 g.mol^{-1}
- Masse volumique à 25 °C : $0,82\text{ g.cm}^{-3}$

Glycérol :

- température d'ébullition : 148 °C
- Masse molaire : 92 g.mol^{-1}
- Masse volumique à 25 °C : $1,25\text{ g.cm}^{-3}$