



Olympiades de la chimie
Académie de Rouen
Concours régional
2008

QUESTIONNAIRE

Le thème de ce questionnaire est :

CHIMIE, TRANSPORT & DEVELOPPEMENT DURABLE

La durée de l'épreuve est de heures

***** Informations importantes *****

- ❖ Ce questionnaire est composé d'une succession de lectures, de questions et de petits exercices.

Il est important de traiter le maximum de questions.

Les questions et exercices sont repérés par leur numérotation chiffrées : "N - I. etc. ".

- ❖ Seule la liasse de "**feuilles de réponses**" devra être rendue à la fin de l'épreuve. Vous devez l'utiliser pour y inscrire les réponses aux questions posées.

- ❖ *Ce questionnaire sera conservé par le candidat.*

Chimie, Transport et développement durable.

Aujourd'hui, une des préoccupations majeures des constructeurs automobiles est la réduction de la quantité de carburant nécessaire pour faire avancer le véhicule.

Ces recherches s'orientent selon de nombreux axes, tous ayant trait à la résistance à l'avancement.

Nous en retiendrons quatre catégories principales :

La résistance à la pénétration dans l'air, c'est de l'aérodynamique.

Vous pensez sans doute que la chimie a peu à voir dans cette discipline physique ? Détrompez-vous, la peinture et les matières plastiques apparentes y contribuent.

Les frottements internes,

Tous ces engrenages, paliers et rotules qui tournent souvent très vite ; ces pistons qui vont et viennent sans arrêt.

Là encore, la fabrication, la formulation des huiles et divers lubrifiants est affaire de chimie.

L'inertie du véhicule

Avant d'atteindre la vitesse de croisière depuis l'arrêt, l'automobile doit vaincre la force d'inertie.

Problème de dynamique ? Pas seulement, le poids du véhicule joue un rôle important, la chimie va permettre au véhicule de perdre du poids en créant de nouveaux matériaux qui vont l'alléger tout en maintenant et parfois même en améliorant les caractéristiques techniques des pièces dont la masse sera réduite.

La résistance au roulement des pneumatiques.

Au contact de la route les pneus se déforment, lorsque le véhicule roule, la déformation est d'autant plus importante que l'énergie à transmettre à la route est élevée.

Ces déformations consomment de l'énergie.

Tous les fabricants de pneumatiques travaillent non pas à réduire les pertes d'énergie mais à les optimiser.

A savoir réduire la résistance au roulement des pneumatiques tout en maintenant l'adhérence à la route mais aussi en n'oubliant pas de réduire l'usure des pneumatiques.

Pour cela il leur faut produire de nouvelles "gommes" qui sont des matières plastiques connues sous le nom de caoutchouc.

Première partie : Le caoutchouc et l'automobile

80 % de la production française de caoutchouc est utilisé par l'industrie automobile et le transport, on pourrait penser que cela ne concerne que les pneumatiques qui représentent tout de même une petite moitié de la production.

La majorité des pièces utilisées sont de petites pièces techniques associées à d'autres fonctions : pour la plus part, étanchéités de toutes sortes ou bien "silent-blocks" (supports antivibratoires en français).

On en dénombre environ 1400 dans une berline de 7 CV.

Aujourd'hui il y a environ 5 % de la masse d'un véhicule qui est du "caoutchouc" ; on en trouve partout !

Quelles propriétés le caoutchouc possède-t-il qui le rende indispensable ?

Tout d'abord il est élastique ; cela signifie qu'il est possible de le déformer sous contrainte et qu'il reprend sa forme initiale lorsque la perturbation cesse. Les caoutchouc peuvent subir des allongements de 500 %.

De plus cette propriété est conservée pour des écarts de température importants (-50 à 150°C).

Le caoutchouc entre aussi dans la composition de peintures étanches ainsi que dans la composition de colles ou ses propriétés adhésives sont mises en valeur.

Aujourd'hui, le caoutchouc a deux origines, le caoutchouc naturel (~ 40 % de la production mondiale) est produit à partir de la sève de l'Hévéa *Bresiliasis* (mais pas seulement) et les caoutchoucs synthétiques (~ 60 % de la production mondiale) ; la première synthèse de caoutchouc date de 1909 et la première commercialisation de caoutchouc synthétique de 1931.

A - I. Caoutchouc.

Quel nom bizarre pour un matériau moderne. Mais d'où provient-il ?

A - I-1 Le mot caoutchouc vient :

du Malais "Xiao choo"	signifiant	"impermeable"	<input type="checkbox"/>
du Thaï "caho tchou" [למא מעור]	signifiant	"larme de bois"	<input type="checkbox"/>
du Quéchua (Pérou) "Cao tchu"	signifiant	"arbre qui pleure"	<input type="checkbox"/>
de l'Indien de Ceylan Kao séou	signifiant	"boule bondissante"	<input type="checkbox"/>

A - I-2 Le caoutchouc naturel est une gomme provenant du "latex" qui s'écoule de l'écorce d'un arbre que l'on nomme :

Gayule	<input type="checkbox"/>
Caoutchouc	<input type="checkbox"/>
Myrrtier	<input type="checkbox"/>
Hévéa	<input type="checkbox"/>
Gutta Percha	<input type="checkbox"/>

A - II. Le Latex

Le latex est une émulsion aqueuse de macromolécules, polymères réguliers formés naturellement par polyaddition régulière de molécules d'isoprène.

L'isoprène est appelé "2-méthylbuta-1,3-diène" ou plus simplement "méthylbutadiène" en nomenclature officielle (nomenclature systématique)

A - II-1 Représenter une molécule d'isoprène.



A - II-2 Pour quelle raison n'est-il pas nécessaire en nomenclature systématique d'indiquer les indices de position du groupe méthyl & des doubles liaisons "carbone – carbone" ?

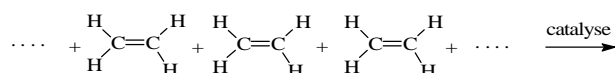
.....

A - II-3 Donner la formule brute de l'isoprène.

.....

A - III. La polyaddition :

A - III-1 Illustrer la réaction de polyaddition sur l'exemple de l'éthylène en complétant l'équation de réaction ci-dessous :

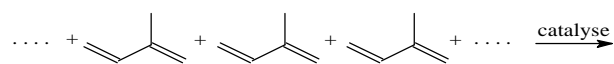


Pour représenter la molécule d'isoprène nous allons utiliser une représentation topologique :



(La représentation topologique est aussi nommée structure squelettique car elle représente la chaîne carbonée sans les atomes d'hydrogène).

A - III-2 Compléter ci-dessous l'équation de réaction de polyaddition de l'isoprène :



A - IV. Propriétés du caoutchouc

La principale propriété du caoutchouc est l'élasticité.

A - IV-1 Les macromolécules présentant cette propriété sont identifiées sous l'appellation :

- | | |
|-------------|--------------------------|
| Elastique | <input type="checkbox"/> |
| Elastomère | <input type="checkbox"/> |
| Plasticine | <input type="checkbox"/> |
| Enantiomère | <input type="checkbox"/> |

A - IV-2 Un matériau élastique peut s'allonger sans déformation permanente maximale

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| De 2 fois sa longueur | <input type="checkbox"/> |
| De 5 fois sa longueur | <input type="checkbox"/> |
| De 10 fois sa longueur | <input type="checkbox"/> |
| De 20 fois sa longueur | <input type="checkbox"/> |

De plus le caoutchouc a pour propriété d'être un matériau étanche :

A - IV-3 Illustrer chacune de vos réponses positives en citant un objet illustrant cette propriété.

- | | | |
|-------------------------|--------------------------|-----------------|
| A l'air | <input type="checkbox"/> | Exemple : |
| A l'eau | <input type="checkbox"/> | Exemple : |
| Au bruit | <input type="checkbox"/> | Exemple : |
| Au dihydrogène | <input type="checkbox"/> | Exemple : |
| A la chaleur | <input type="checkbox"/> | Exemple : |
| Aux acides et aux bases | <input type="checkbox"/> | Exemple : |

La première utilisation industrielle du caoutchouc fut la gomme à effacer.
Celle-ci a été inventée par le chimiste anglais Joseph Priestley.

A - IV-4 Quelle autre découverte importante ce chimiste anglais a-t-il faite ?

- | | | |
|--------------------|-------------|--------------------------|
| La découverte du : | dioxygène | <input type="checkbox"/> |
| | dihydrogène | <input type="checkbox"/> |
| | dichlore | <input type="checkbox"/> |
| | carbone | <input type="checkbox"/> |
| | diazote | <input type="checkbox"/> |

A - V. Les pneus

De quoi sont ils fait ?

Prenons un pneu standard de 10,0 kg :

Tout d'abord, un tissu de fils métalliques et de fils plastiques qui constitue la carcasse du pneu, la ceinture et la tringle qui en détermine les diamètres intérieur et extérieur et la largeur.

Ces matériaux représentent environ 1,5 kg.

Cette structure est enrobée d'un mélange complexe constitué :

d'environ 4,5 kg de caoutchouc naturel et synthétique

et d'environ 4,0 kg d'agents chimiques divers dont

- Des agents de renforcement (noir de carbone, résines polymères et silice)
- Des agents chimiques de vulcanisation (soufre, catalyseurs)
- Des plastifiants (huiles minérales)
- Des antioxydants et des inhibiteurs d'ozone
- Des pigments.

Lors de la fabrication, les huiles de fabrication, le noir de carbone, la silice, les pigments, les antioxydants, les agents de vulcanisation et divers catalyseurs et inhibiteurs sont mélangés à chaud et sous pression dans un malaxeur dont on sort une gomme noire.

Diverses formulations (mélanges) sont utilisées pour les flancs, la bande de roulement et les bourrelets de fixation à la jante.

Il est courant d'utiliser 4 à 6 types de caoutchouc différents pour construire un pneu.

Après avoir assemblé les divers constituants autour de la carcasse, le pneu est "cuit" dans un moule métallique à une température de 140 à 200 °C.

Lors de cette cuisson, la vulcanisation intervient et en même temps on forme les diverses sculptures de la bande de roulement et on grave les divers identifiants que l'on peut observer sur le flanc des pneus.

Les caoutchoucs des pneumatiques :

Du caoutchouc naturel "NR"

"NR" est la désignation de l'*American Society for Testing and Material* (société américaine pour les essais et les matériaux).

Et des caoutchoucs synthétiques :

Parmi ceux-ci, il existe une grande variété de produits qui sont utilisés en fonction des propriétés mécaniques recherchées.

On trouve des caoutchoucs polyisoprène "IR" ; des caoutchoucs polybutadiène "BR" ; des caoutchoucs styrène-butadiène "SBR" ; des caoutchoucs butylique (isobutylène-isoprène) "IIR" ; les caoutchoucs nitrile (copolymères d'acrylonitrile et de butadiène) "NBR" ; des caoutchoucs chloroprène (néoprène) "CR" et encore bien d'autres.

A - V-1 Les monomères des caoutchoucs synthétiques.

Les noms de ces molécules ont été mélangés, pourriez vous attribuer à chacune de ces structures le nom usuel et le nom en nomenclature qui sont les siens ?

acrylonitrile ; butadiène ; isoprène ; isobutylène ; néoprène ; styrène ;

butadiène ; 2-chlorobutadiène ; 2-méthylbutadiène ; 2-méthylpropène ; propénitrile ; vinylbenzène

Structure	Nom usuel	Nom en nomenclature officielle
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$		

Et les additifs ?

La silice est aujourd'hui incorporée aux pneumatiques pour lui conférer des propriétés mécaniques particulières.

A - V-2 De quel élément la silice est-elle l'oxyde ?

A - V-3 Quel matériau usuel est constitué principalement de silice ?

- La chaux
- Le gypse
- Le sable
- Le ciment

A - VI. La vulcanisation :

La découverte en 1840 par l'américain Charles Goodyear du procédé de vulcanisation a donné un essor important à l'industrie du caoutchouc.

Mais les premiers pneumatiques sont créés en 1888 par l'écossais John Dunlop qui repris l'idée de Charles Diez lequel avait en 1834 adapté un bandage de caoutchouc sur les roues de chariots.

En 1892 les frères Michelin inventent les pneumatiques démontables.

Lors de la vulcanisation les macromolécules de caoutchouc sont reliées entre elles par des "ponts disulfure", après ouverture de la double liaison carbone - carbone c'est ce que l'on nomme une réticulation.

En conséquence, le caoutchouc qui devenait cassant en hiver et qui était poisseux en été est enfin un matériau élastique toute l'année.

Les dosages de soufre dans le caoutchouc permettent d'obtenir une grande variété de matériaux, un caoutchouc pour fabriquer des toiles imperméables, un autre pour fabriquer des pneumatiques, et même de l'ébonite (caoutchouc durci par excès de soufre) qui a longtemps servi à fabriquer des objets divers allant de l'isolateur électrique à la pièce de joaillerie.

A - VI-1 Le principe de la vulcanisation du caoutchouc :

Complétez le schéma 2 ci-dessous :

Sur les schémas ci-dessous sont représentés quatre fragments de polyisoprène.

Dans le cadre du schéma 2 vous devez ajouter les atomes de soufre et les liaisons formées lors de la vulcanisation

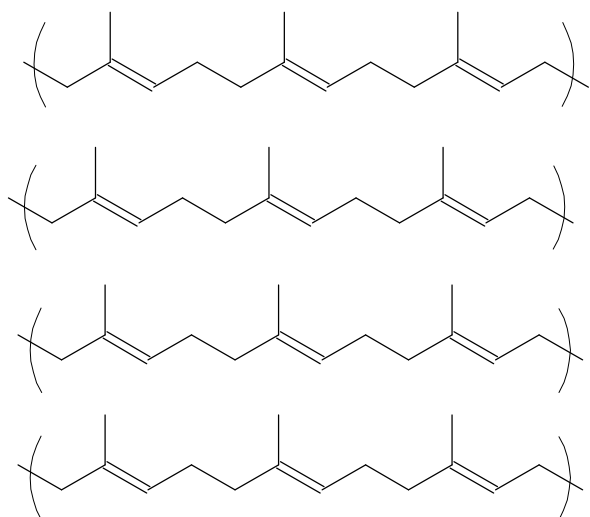


Schéma 1
Caoutchouc non réticulé

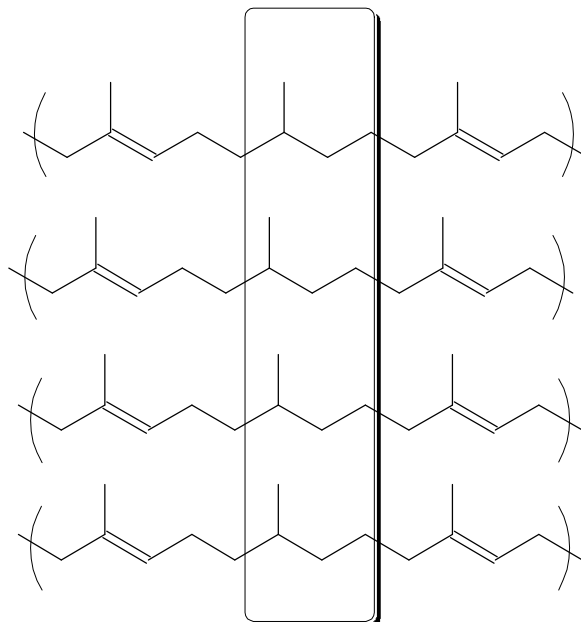


Schéma 2
Caoutchouc réticulé

A - VII. Les pneumatiques et l'environnement :

Au cours de leur vie, les pneus perdent par abrasion de la matière et ainsi contribuent à la pollution par les transports. La plupart de ces matériaux polluent les eaux recueillies lors des pluies (eaux pluviales) contribuant ainsi à la pollution de l'eau.

Mais après avoir parcouru quelques 50.000 km que deviennent les pneus usés ?

Aujourd'hui, on estime que 79 % des pneumatiques usagés sont valorisés en Europe de l'ouest.

Cette valorisation peut prendre plusieurs formes :

Le rechapage :

Lorsque la carcasse du pneu n'est pas trop âgée ou abîmée, le pneu peut être rechapé : le rechapage consiste à changer la bande de roulement du pneu, en effet le caoutchouc possède des propriétés adhésives exceptionnelles et les carcasses sont conçues pour durer jusqu'à un million de km.

La valorisation énergétique :

Lorsque le pneu arrive en fin de vie, il est alors possible de le valoriser soit d'un point de vue énergétique, son pouvoir calorifique est élevé :

1,4 tonne de pneu fournit autant d'énergie qu'une tonne de pétrole.

Le pneu en fin de vie peut être valorisé pour sa matière :

Entier, il est incorporé aux remblais qu'il stabilise, découpé en bande, il est utilisé comme tapis antivibration sous les voies ferrées, transformé en poudre ou en granulats il est alors incorporé aux revêtements de route et aux matières plastiques.

A - VIII. Quelques questions sur le caoutchouc et l'automobile.

A - VIII-1 Le jeu du oui ou non : Compléter le tableau.

1. La fabrication des pneus utilise 80 % de la production française de caoutchouc.
2. Les pneumatiques sont exclusivement fabriqués avec des caoutchoucs synthétiques.
3. Le caoutchouc naturel est de couleur noire.
4. L'utilisation du caoutchouc pour réaliser des bandages de roues en fut la première application en Europe.
5. Chaque jour, des millions de personnes mâchent du caoutchouc.
6. Le premier caoutchouc synthétique fut commercialisé en 1909.
7. Les rubans adhésifs sont fabriqués avec du caoutchouc.
8. Les pneus usagés sont utilisés pour faire des routes.

N° de question	1	2	3	4	5	6	7	8
Réponse oui								
Réponse non								

A - VIII-2 Et le petit QCM du caoutchouc :

A - VIII-2.1 Le caoutchouc conserve ses propriétés élastiques entre :

- 5°C et 50°C
- + 5°C et 150°C
- 20°C et 100°C
- 50°C et 150°C

A - VIII-2.2 Le nombre de pièces en caoutchouc dans une berline de 7 CV est environ égal à :

- 400
- 800
- 1000
- 1400

A - VIII-2.3 Cela représente en pourcentage de masse :

- 1% de la masse du véhicule.
- 5% de la masse du véhicule.
- 10% de la masse du véhicule.
- 15% de la masse du véhicule.

A - VIII-2.4 La vulcanisation du caoutchouc est une réaction :

- d'oxydoréduction
- de substitution
- de réticulation
- d'élimination
- acidobasique

Deuxième partie Synthèse d'un carburant issu de la biomasse : l'ester méthylique de l'huile de colza (E.M.C.).

B - I. Quelques propriétés de l'ester méthylique d'huile de colza.

L'ester méthylique de colza EMC et ses propriétés

Il s'agit d'un ester méthylique qui dérive de l'huile de colza "érucique".

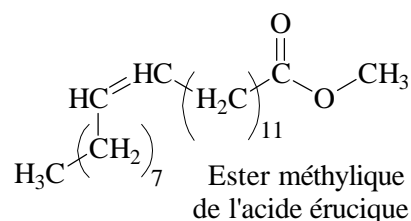
L'EMC est le produit de la transestérification des triglycérides contenus dans l'huile de colza par le méthanol.

L'huile de colza utilisée pour la fabrication de l'EMC est une huile riche en triglycéride de l'acide érucique, elle est donc impropre à la consommation alimentaire.

(On cherche aujourd'hui à créer une variété de colza dont la teneur en acide érucique sera supérieure à 90 %).

L'huile de colza pour usage alimentaire ne contient pas d'acide érucique.

Cette molécule représente environ 60% de l'EMC



Propriétés :

▪ Indice cétane :

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer. Cette caractéristique est particulièrement importante pour le gazole où le carburant doit " s'auto-enflammer " sous l'effet de la compression de l'air enfermé dans le cylindre.

Le zéro de l'échelle de cet indice est donné par la valeur du méthylnaphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme facilement.

▪ PCI massique :

Il s'agit de la quantité d'énergie libérée lors de la combustion d'un kilogramme de carburant. (Pouvoir calorifique massique).

▪ PCI volumique :

C'est la quantité d'énergie libérée lors de la combustion d'un litre de carburant. (Pouvoir calorifique volumique).

Caractéristiques physico-chimiques :

Caractéristiques	Gazole	Ester de colza	Remarques
Indice cétane	49 à 51,5	50 à 52,5	Les pouvoirs d'auto inflammation sont similaires (7% d'écart relatif)
PCI volumique à 20°C en kJ.L⁻¹	35350	33175	Les PCI de l'ester sont plus faibles.
PCI massique à 20°C en kJ.kg⁻¹	42300	37700	

L'EMC possède toutes les propriétés essentielles pour être un bon carburant. Il peut donc jouer ce rôle.

Ainsi, compte tenu des similitudes, il semble possible de substituer l'EMC au diesel soit de façon partielle soit de façon totale.

L'EMC est non toxique et biodégradable.

L'absence de soufre dans l'EMC permet également d'améliorer notablement le fonctionnement des pots catalytiques.

Toutefois l'utilisation de l'EMC pur en l'absence de lubrifiant moteur approprié est dommageable pour la mécanique.

En pratique, on utilise le plus souvent un mélange de diesel et d'EMC.

Un tel mélange est appelé Diester® ; contraction des mots diesel et ester.

Le Diester, est un biocarburant pour tout véhicule diesel.

Le Diester utilisé aujourd'hui est un mélange de gazole et d'ester méthylique d'acides gras produit principalement à partir d'huile de colza et tournesol.

Les caractéristiques du Diester sont comparables à celles du gazole.

B - II. Extraction de l'huile du colza.

Manipulation :

- On pèse 50 g de graines de colza qui sont broyées de manière à briser chaque graine.
- Mettre les graines broyées avec 100 mL de cyclohexane dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux. Chauffer à reflux 30 minutes.
- Refroidir puis filtrer sur buchner. Rincer le solide avec 10 mL de cyclohexane.
- Ajouter 50 mL d'une solution de chlorure de sodium saturée puis transférer dans une ampoule à décanter pour séparer les deux phases.
- Isoler la phase organique puis la sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Distiller pour séparer l'huile et le cyclohexane.
- Peser l'huile obtenue et prendre son indice de réfraction.

Données :

Huile de colza : $T_{eb} > 200^{\circ}\text{C}$ $d = 0,91$ $n_D^{50} = 1,4706$

Cyclohexane : $T_{eb} = 80,7^{\circ}\text{C}$ $d = 0,78$

Eau salée saturée : $d = 1,2$

Après séparation de l'huile et du cyclohexane on obtient 15 g d'huile brute

B - II-1 Questions sur la manipulation :

B - II-2 Quel est le rôle du cyclohexane ?

.....

1. Quel est le rôle de la solution de chlorure de sodium ?
Comment appelle-t-on cette opération ?

.....
.....

B - II-3 Identifier les deux phases dans l'ampoule à décanter.
Justifier leur position.

.....
.....

Donner leur composition.

.....
.....

B - II-4 Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

.....

B - II-5 La distillation : Que recueille-t-on ?

.....

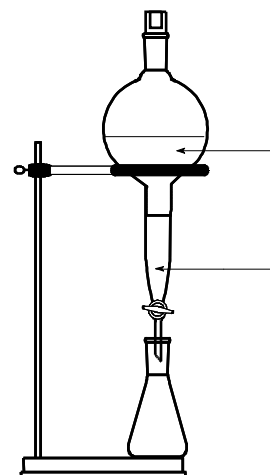
Que reste-t-il dans le ballon à la fin de la distillation ?

.....

B - II-6 Calculer le rendement de l'extraction.

Rendement de l'extraction :

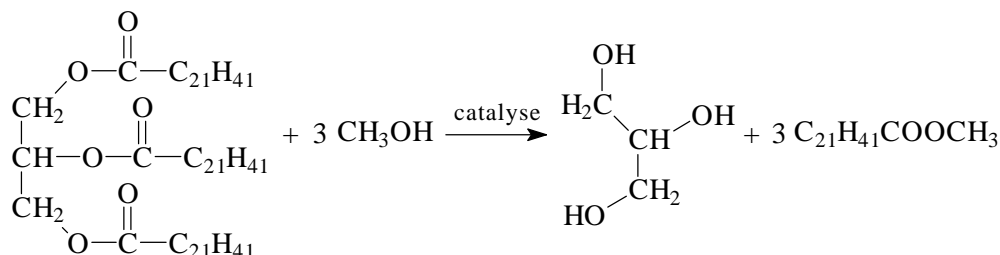
$\eta = \dots\dots\dots$



B - III. Synthèse de l'ester méthylique de colza "EMC"

B - III-1 La réaction :

La réaction, mise en jeu dans cette synthèse est une transestérification du triglycéride présent dans l'huile de colza. (l'acide gras représenté est l'acide érucique $C_{22}H_{42}O_2$)



Les réactions de transestérification sont en général très lentes et limitées.

▪ Aspects thermodynamiques :

Dans le cas présent, la réaction est fortement déplacée vers l'EMC, car il y a décantation du sous produit (glycérol). On obtient ainsi de très bons rendements et on peut même considérer qu'il s'agit d'une réaction quantitative.

▪ Aspects cinétiques :

Pour augmenter la vitesse de la réaction, on réalise une catalyse basique avec le méthanolate de sodium.

B - III-2 Protocole :

a. Préparation du méthanolate de sodium :

- Prélever sous hotte 35 mL de méthanol.
Les verser dans un ballon bicol de 250 mL propre et sec.
Ajouter un barreau aimanté et lancer l'agitation.
- Ajouter 0,23 g de sodium.
- Agiter jusqu'à disparition du sodium.

b. Préparation du l'ester méthylique, réaction de transestérification :

- Dans le bicol de 250 mL, verser 125 mL d'huile de colza.
- Surmonter le bicol d'une réfrigérant à boules.
- A moins de disposer d'une agitation, ajouter quelques grains de pierre ponce.
- Sous vive agitation, chauffer à reflux pendant 1 h car le mélange réactionnel est biphasique, le méthanol (CH_3OH) et l'huile ne sont que partiellement miscibles.

c. Décantation :

- Séparer la phase organique contenant l'EMC et la phase contenant le glycérol (qui est très visqueuse)
- Laver à l'eau froide la phase organique.
- Sécher sur du sulfate de magnésium

Données : densité de l'EMC = 0,88 ; densité du glycérol = 1,261

d. Purification :

- Eliminer le méthanol restant par distillation fractionnée de la phase organique.
- Le résidu est l'EMC qu'il faudrait purifier par distillation sous pression réduite.

B - III-3 Questions sur la manipulation :

B - III-3.1 Ecrire l'équation de réaction entre le sodium et le méthanol.

B - III-3.2 De quel type est cette réaction ?

Acido-basique

Réduction

Elimination

Substitution

Oxydoréduction

B - III-3.3 Quel est le rôle du méthanolate de sodium ?

.....

B - III-3.4 Quelle est la configuration de la double liaison "C=C" de l'acide érucique.

.....

B - III-3.5 La composition d'une huile de colza utilisée pour les biocarburants est la suivante :

Acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) 1 %

Acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) 32 %

Acide linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$) 15 %

Acide linoléique ($C_{18}H_{30}O_2$) 1 %

Acide érucique ($C_{22}H_{42}O_2$) 51 %

On en déduit que la masse molaire moléculaire moyenne des triglycérides de l'huile de colza est de 969,5 g/mol

Cette huile de colza a pour densité : $d = 0,91$

Méthanol : masse molaire moléculaire = 32,04 g/mol ; $d = 0,79$; $\theta_{eb.} = 65^\circ C$

$M_{(C)} = 12,0$ g/mol. $M_{(H)} = 1,0$ g/mol. $M_{(Na)} = 23,0$ g/mol.

B - III-3.6 Calculer le nombre n_1 de moles de triglycérides contenu dans 125 mL d'huile de colza.

$n_1 = \dots\dots\dots$

B - III-3.7 Calculer le nombre n_2 de mole contenu dans 35 mL de méthanol.

$$n_2 = \dots\dots\dots$$

B - III-3.8 En déduire la quantité de matière théorique d'EMC (n_3).

$$n_3 = \dots\dots\dots$$

B - III-3.9 La quantité de méthanol ayant réagi avec le sodium influe-t-elle sur ce résultat ? Justifier la réponse.

.....

B - III-3.10 Calcul de la masse molaire moléculaire moyenne de l'EMC :

Justifier l'expression ci-contre :
$$M_{\text{EMC}} = \frac{969,45 - M_{(\text{C}_3\text{H}_5)}}{3} + M_{(\text{CH}_3)}$$

B - III-3.11 En déduire la masse théorique d'EMC pour cette préparation.

$$m_{(\text{EMC})} = \dots\dots\dots$$

B - III-3.12 Le rendement de la préparation est de 75%, quel volume d'EMC a-t-on récupéré ?

$$V_{(\text{EMC})} = \dots\dots\dots$$

Troisième partie Pollution automobile et développement durable.

C - I.

Le développement durable c'est aussi la suppression des émissions polluantes telles que le dioxyde de soufre.

Une telle évolution est nécessaire afin de réduire la pollution atmosphérique.

Le dioxyde de soufre contribue fortement à la pollution et à la dégradation des conditions de vie en rendant déplorable la qualité de l'air.

C'est d'autre part un des principaux responsables des pluies acides.

La présence de l'élément soufre dans les carburants d'origine fossile et d'origine végétale conduit à la formation de dioxyde de soufre lors de leur combustion.

Depuis 1993, la réglementation a conduit l'industrie pétrolière à développer des procédés de désulfuration efficace.

Ce sont surtout les gazoles qui ont été la cible de cette amélioration.

La teneur en soufre des gazoles variait de 0,5 à 2 % avant 1993, aujourd'hui elle est inférieure à 20 ppm (0,02 ‰).

C - I-1 Que signifie ppm ?

.....

Cette évolution ne s'est pas faite sans mal car il a fallu trouver de nouveaux additifs pour suppléer à cette absence de composé sulfuré dont l'action lubrifiante était bénéfique au bon fonctionnement de la mécanique.

Données	Numéro atomique	Electronégativité (Pauling)	Masse atomique molaire
Oxygène	Z = 8		16,0
Soufre	Z = 16		32,1

C - II. L'élément soufre.

Situons l'élément soufre dans la classification périodique :

C - II-1 Complétez le tableau présenté ci-contre en y écrivant le symbole de tous les éléments entourant le soufre.

C - II-2 Quel est le nom de l'élément situé au dessus du soufre ?

Il s'agit de l'élément

	S	

C - II-3 Dans la classification périodique, le soufre appartient à la famille des :

- Halogènes
- Sulfures
- Chalcogénides
- Oxydes
- Alcalino-terreux

C - II-4 Donner la structure électronique du soufre :

K.....L.....M.....N.....

C - II-5 Combien d'électron trouve t-on sur la couche électronique de valence ?

2

4

6


8

C - III. Le dioxyde de soufre :

Masse molaire moléculaire : $64,06 \text{ g.mol}^{-1}$.

C - III-1 Donner la formule brute du dioxyde de soufre :

C - III-2 Proposer, en représentation de Lewis, un schéma de la molécule de dioxyde de soufre faisant apparaître toutes les liaisons ainsi que les doublets non engagés dans une liaison.



C - III-3 Proposer une géométrie pour la molécule de dioxyde de soufre.



C - III-4 Comment justifiez-vous la géométrie proposée ?

.....
.....
.....

C - III-5 La molécule de dioxyde de soufre possède t elle un moment dipolaire permanent ? Justifier votre réponse.

.....
.....

C - III-6 Que peut on en conclure quant à la solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau ?

.....

C - IV. Réaction de SO₂ avec l'eau, la formation des pluies acides.

Les émissions de SO₂ atmosphérique proviennent de multiples sources :

Naturelles : telles que l'activité volcanique, l'activité de bactéries etc. ; elles représentent de 30 à 40 % de la quantité de SO₂ total libéré dans l'atmosphère.

L'activité humaine : utilisation de combustibles riches en soufre, métallurgie des sulfures, etc est comptable du reste. La quantité annuelle est actuellement supérieure à une centaine de milliers de tonnes.

Le dioxyde de soufre est facilement solubilisé dans l'eau.

A 20°C on peut solubiliser 3927 cm³ de SO_{2(g)} dans 100,0 g d'eau.

C - IV-1 Calculer la quantité en mole de dioxyde de soufre (n_{SO_2}) soluble dans 100,0 g d'eau.

$$(n_{\text{SO}_2}) = \dots\dots\dots$$

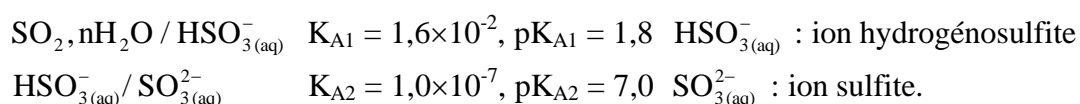
Données : P = 101300 Pa ; T = $\theta + 273,2$ K ; R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

C - IV-2 En déduire la concentration molaire en dioxyde de soufre dissous. Pour le calcul, on peut considérer que le volume total de solution est 100 mL.

$$[\text{SO}_2] = \dots\dots\dots$$

La forme principale est (comme pour CO₂) l'hydrate de dioxyde de soufre : SO₂.nH₂O. L'acide sulfureux "H₂SO₃" n'a jamais été détecté en solution aqueuse.

Les couples acide base de SO₂ dans l'eau sont par conséquent :



C - V. Les pluies acides :

Les sulfites et les hydrogénosulfites ont un pouvoir réducteur non négligeable ;
 $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ peut être oxydé en $\text{HSO}_{4(\text{aq})}^-$ par le diiode en solution ($\text{I}_{2(\text{aq})}$).

Alors, dans l'atmosphère, en présence de dioxygène et d'oxydes d'azote (NO_x) dissous dans l'eau, on observera la formation d'acide sulfurique qui avec l'acide nitrique est responsable du surcroît d'acidité de l'eau de pluie.

La pluie et la neige sont naturellement acides, le pH "normal" de l'eau de pluie est égal à 5,6. La cause de cette légère acidité est due au CO_2 naturellement présent et soluble dans l'eau. Lorsque le pH de l'eau de pluie est inférieur à 5,6, on dit que la pluie est acide. En Europe occidentale ce pH varie de 3,5 à 5,0 selon les régions. La cause de cette acidité est bien entendu le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote produits entre autres par l'activité humaine et la circulation automobile qui joue là un rôle non négligeable.

Les pluies acides vont acidifier les réserves naturelles d'eau douce que sont les lacs. Elles ont un effet délétère sur les végétaux (déforestation). Mais elles détériorent aussi les bâtiments construits en pierre calcaire et participent de façon non négligeable à la corrosion des constructions réalisées en acier.

C - VI. Etude d'une solution de dioxyde de soufre.

On prépare 100,0 mL de solution en dissolvant $5,0 \times 10^{-5}$ mole (n_{SO_2}) de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans de l'eau distillée.

C - VI-1 Calculer la concentration molaire en SO_2 apporté que l'on note C_{SO_2} .

On admettra que la réaction prépondérante est celle qui fait intervenir le couple $\text{SO}_2, \text{nH}_2\text{O} / \text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$, le couple $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^- / \text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ n'intervenant pas lors de la mise en solution de SO_2 . Cette supposition sera vérifiée après le calcul du pH.

C - VI-2 Ecrire l'équation de la réaction entre l'hydrate de dioxyde de soufre ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$) et l'eau

C - VI-3 Compléter le tableau d'avancement associé à cette équation de réaction

Système : voir description ci-avant.

	avancement	SO _{2(aq)}
	Quantités de matière en mole	
Etat initial	x = 0	(n _{SO₂})
Etat final	x = x _f	

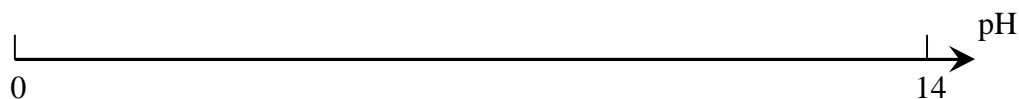
C - VI-4 Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction.

C - VI-5 Montrer que l'on peut écrire :

$$[\text{SO}_2, \text{nH}_2\text{O}]_{(eq)} = C_{\text{SO}_2} - [\text{H}^+]_{(aq)} \quad \text{et} \quad [\text{HSO}_3^-]_{(eq)} = [\text{H}^+]_{(aq)}$$

C - VI-6 Calculer la valeur de $[\text{H}^+]_{(aq)}$ et en déduire le pH de la solution. [voir C-IV-2]

C - VI-7 Compléter le diagramme de prédominance d'espèces pour les espèces acido-basiques : SO_{2(aq)}, HSO_{3(aq)}⁻ et SO_{3(aq)}²⁻ si vous n'avez pas calculé le pH, prendre pH ≈ 3,5.



C - VI-8 Justifier le fait que la réaction prépondérante est celle qui fait intervenir le couple SO_{2, nH₂O} / HSO_{3(aq)}⁻.

C - VII. Les solutions de dioxyde de soufre sont acides.

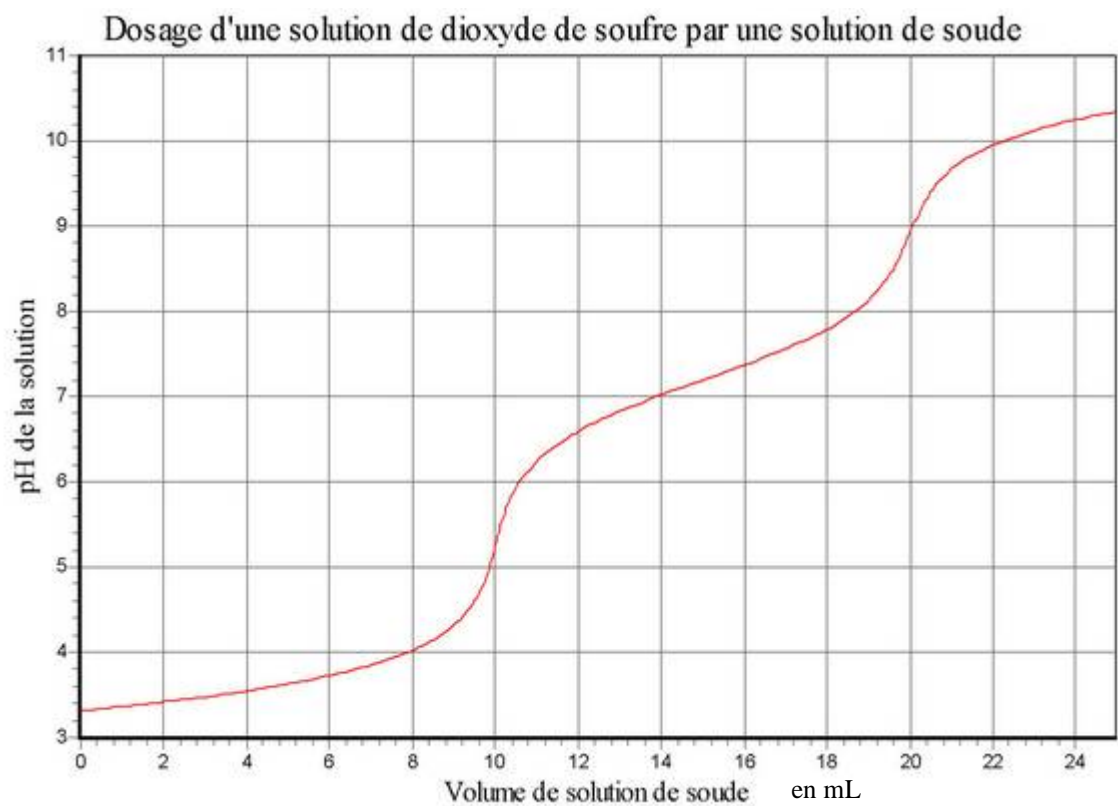
C - VII-1 Comment peut on mettre en évidence le caractère acide d'une telle solution ?

.....

On réalise le dosage d'une solution de dioxyde de soufre par une solution d'hydroxyde de sodium.

La concentration de la solution de soude est $C_{\text{NaOH}} = 0,0100 \text{ mol/L}$

Le volume de prise d'essai de solution de dioxyde de soufre est de 200 mL
La courbe tracée lors du dosage est donnée ci-dessous.



C - VII-2 Sur la courbe, on note deux sauts de pH correspondants à deux équivalences.
Quelle est la raison ?

.....

C - VII-3 Calcul de la concentration de la solution à partir du premier saut de pH.

C - VII-3.1 Comment allez-vous déterminer le volume de soude versé à l'équivalence ?

.....

C - VII-3.2 Quels sont les couples acido-basiques en jeu lors de cette réaction ?

.....
.....

C - VII-3.3 Ecrire l'équation de réaction correspondant à la première équivalence.

.....

C - VII-3.4 En déduire la concentration en dioxyde de soufre de la solution

$[SO_2] = \dots\dots\dots$

C - VIII. Dosages d'une solution de dioxyde de soufre.

Classiquement on effectue un dosage de la solution par une solution de permanganate de potassium acidifiée avec de l'acide sulfurique et placée dans la burette.

Les couples d'oxydoréduction utilisés sont : HSO_4^- / SO_2 et MnO_4^- / Mn^{2+}

C - VIII-1 Ecrire les demi équations d'oxydoréduction :

.....

et

C - VIII-2 En déduire l'équation de réaction

.....

C - VIII-3 Lors du dosage, comment observe-t-on l'équivalence ?

.....

.....

On réalise le dosage de $V_1 = 20,0$ mL de solution de dioxyde de soufre à l'aide d'une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration $C_{KMnO_4} = 2,60 \times 10^{-4}$ mol/L.

A l'équivalence le volume versé de cette solution V_{eq} est égal à 15,4 mL

La quantité d'acide ajoutée à la solution de permanganate de potassium est apportée en très léger excès.

C - VIII-4 Pour quelle raison est-il nécessaire d'acidifier le mélange réactionnel ?

.....

C - VIII-5 Pourquoi n'a-t-on pas ajouté l'acide directement à la solution de dioxyde de soufre ?

.....

C - VIII-6 Compléter le tableau d'avancement de réaction ci-après et en déduire la relation à l'équivalence

Systeme étudié : mélange de réactifs dans les conditions de l'équivalence

	avancement	
	Quantités de matière en mole	
Etat initial	$x = 0$	(n_{SO_2})
Etat final	$x = x_{eq.}$	

C - VIII-7 Sachant qu'il s'agit d'un dosage, quelle relation lie l'avancement final et l'avancement maximal ?

Justifier votre réponse :

C - VIII-8 Quelle valeur va prendre le taux final d'avancement ?

C - VIII-9 Calculer la quantité de dioxyde de soufre soluble dans l'eau à 20°C ; d'abord en mol/L puis en g/L.

$[SO_2] = \dots\dots\dots$

$[SO_2] = \dots\dots\dots$

Quatrième partie - "L'automobile vitrine de tous les progrès"

C'est le titre d'un article intitulé dans lequel on peut lire :

"Total Pétrochemicals mise sur la biomasse".

D - I. La biomasse.

D - I-1. Qu'appelle-t-on biomasse ?

.....
.....

D - I-2. Quelle énergie la biomasse utilise-t-elle pour se développer ?

.....

D - I-3. Par quel processus, le plus courant, la biomasse transforme-t-elle cette énergie ?

.....

D - I-4. Quel genre de molécule est formé lors de ce processus ?

- Acides alpha aminé
- Triglycéride
- Glucide
- Protéine
- Sucres

D - I-5. Quels composés sont consommés lors de cette transformation ?

- Dihydrogène
- Dioxygène
- Eau
- Diazote
- Nitrates
- Dioxyde de carbone

La transformation de la biomasse conduit à la formation de molécules directement utilisables comme carburant pour les véhicules automobiles.

D - I-6. Quelles sont elles ?

- Méthanol
- Méthane
- Glycérol
- MTBE
- Ethanol
- Huile de colza
- Sucres

Outre les carburants, ce groupe étudie les "Polylactacids". Ce sont des macromolécules formées par polymérisation de l'acide lactique.

Ces polymères forment des matières plastiques naturellement biodégradables qui ont déjà trouvé en médecine quelques applications (fil pour suturer les plaies par exemple) on pense pouvoir les utiliser pour remplacer les matières plastiques largement utilisées par l'industrie automobile.

D - II. L'acide lactique :

Le nom acide lactique est un nom usuel qui lui a été attribué car il provient, de source naturelle, de l'oxydation du lactose (sucre du lait).

La formule semi développée de l'acide lactique est : $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$.

D - II-1. Nomenclature et structure de l'acide lactique

D - II-1.1. Donner le nom de l'acide lactique en nomenclature systématique (recommandée par l'UIPAC).

.....

D - II-1.2. Quels sont les groupes caractéristiques présents sur cette molécule ?

.....
.....

D - II-1.3. L'atome de carbone d'indice de position "2" de la molécule d'acide lactique possède une particularité. Quelle est cette particularité ?

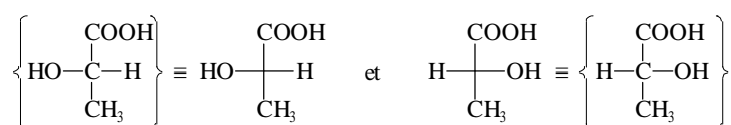
- Il est : dissymétrique
- asymétrique
- trigonal
- trigonométrique

Cette particularité confère à la molécule d'acide lactique une propriété importante :
"Cette molécule est *chirale*".

D - II-1.4. Quelle est la conséquence de la chiralité pour une molécule ?

.....
.....

L'acide lactique existe donc sous deux formes distinctes physiquement que l'on peut représenter de la manière suivante :



Acide L-lactique

Acide D-lactique

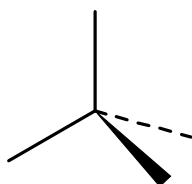
D - II-1.5. Quel est le nom associé à la représentation proposée ci-dessus ?

.....

D - II-1.6. Quelle est la signification des préfixes L et D ?

.....

D - II-1.7. Représenter la molécule d'acide L-lactique en représentation de Cram :



D - II-1.8. En nomenclature systématique (recommandée par l'UIPAC) quelle règle utilise-t-on pour nommer ces deux molécules ?

.....

D - II-1.9. Le couple de molécules, acide L-lactique et acide D-lactique, peut-être qualifié de couple de :

- Isomères
- Stéréoisomères
- Diastéréoisomères
- Enantiomères
- Epimères
- Anomères

D - II-2. Propriétés acido-basiques de l'acide lactique.

Lorsqu'il est mis en solution dans l'eau, l'acide lactique appartient à un couple acide/base : acide lactique_(aq)/ion lactate_(aq).

D - II-2.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.

.....

D - II-2.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre pour cette réaction :

$K_A =$

D - II-2.3. Quel nom particulier donne-t-on à cette constante d'équilibre que l'on écrira K_A ?

.....

D - II-2.4. Rappeler la définition du pK_A :

10^{K_A}

-10^{-K_A}

10^{-K_A}

-10^{K_A}

$\log(K_A)$

$-\log(K_A)$

D - II-2.5. Le pK_A de l'acide lactique vaut 3,8 à 25°C. L'acide lactique est-il un acide :

Fortement dissocié dans l'eau ?

Faiblement protonné dans l'eau ?

Fortement déprotonné dans l'eau ?

Faiblement dissocié dans l'eau ?

D - II-3. Force relative de deux acides :

Rappel : Un acide AH est plus fort qu'un autre lorsque à concentration C_{AH} égale le taux final d'avancement final τ_f de sa réaction avec l'eau est le plus élevé.

D - II-3.1. Mais comment calcule-t-on le taux final d'avancement ?

Réponse 1 : $t_f = \frac{X_f}{X_{max}}$

Réponse 2 : $t_f = \frac{X_{max}}{X_f}$

Réponse 3 : $t_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_{AH}}$

Réponse 4 : $t_f = \frac{C_{AH}}{[H_3O^+]_f}$

Réponse 5 : Je ne sais pas

Que répondez-vous à cette question ?

Considérons deux solutions aqueuses d'acide éthanoïque et d'acide lactique de même concentration molaire.

L'acide éthanoïque a un pK_A de 4,8, celui de l'acide lactique est 3,8 à 25°C.

Et maintenant, comparons ces deux solutions.

D - II-3.2. La solution d'acide éthanoïque est plus déprotonnée que la solution d'acide lactique

Entourer
la bonne
réponse

- car le pK_A de l'acide éthanoïque est le plus grand. *vrai ou faux*

- car le K_A de l'acide éthanoïque est le plus petit. *vrai ou faux*

- je ne sais pas, il me manque des informations. *vrai ou faux*

La solution d'acide lactique est plus déprotonnée que la solution d'acide éthanoïque

Entourer
la bonne
réponse

- car le K_A de l'acide lactique est le plus grand. *vrai ou faux*
- car le pK_A de l'acide lactique est le plus grand. *vrai ou faux*
- je ne sais pas, il me manque des informations. *vrai ou faux*

D - II-4. L'acide lactique et le lait

Dans de nombreuses substances renouvelables, tel le lait, on trouve de l'acide lactique.

Le lactose contenu dans le lait est naturellement dégradé en acide lactique par des bactéries, la transformation est lente : moins un lait est frais, plus il contient d'acide lactique.

Pour savoir si un lait de vache est frais, on utilise un indicateur du degré de conservation exprimé en "*degré Dornic*" ($^{\circ}D$).

$1^{\circ}D$ correspond à $1,0 \times 10^{-1}$ g d'acide lactique par litre de lait.

Un lait est frais s'il contient de 15 à $18^{\circ}D$ et il "caille" à $60-70^{\circ}D$.

D - II-4.1. Cocher la ou les bonnes réponses:

- Un lait à $65^{\circ}D$ contient $0,65$ g d'acide lactique par litre, ce lait est frais.
- Un lait à $15^{\circ}D$ contient $0,015$ g d'acide lactique par litre, ce lait est frais.
- Un lait à $18^{\circ}D$ contient $1,8$ g d'acide lactique par litre, ce lait est frais.
- Un lait à $60^{\circ}D$ contient $6,0$ g d'acide lactique par litre, ce lait est caillé.
- Toutes les réponses sont erronées.

D - II-5. L'ion lactate, additif qu'anti-oxygène.

L'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique, est utilisé dans l'industrie alimentaire sous forme de lactate de sodium pour ses propriétés "anti-oxygène".

D - II-5.1. Cocher la ou les bonnes réponses:

- Un anti-oxygène est:
- un catalyseur
 - un oxydant
 - un réducteur
 - un agent de structure
 - un émulsifiant

D - III. Les Poly(Acide Lactique)s, ou plus simplement PLA [PolyLacticAcid]

Un des "précurseurs" du PLA peut être obtenu en réalisant la réaction d'estérification entre deux molécules d'acide lactique.

Cette réaction conduit à l'obtention d'un dimère de l'acide lactique.

On ne s'intéresse donc ici qu'à la formation de ce "monoester".

D - III-1. Compléter l'équation de réaction ci-dessous :



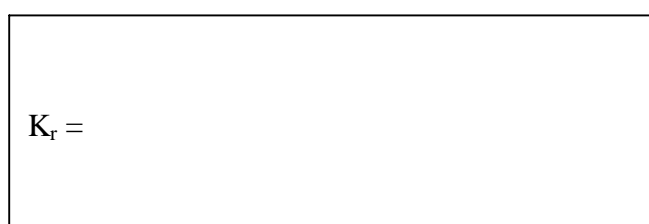
D - III-2. Quelles sont les caractéristiques de la réaction d'estérification ?

Cette transformation est :

.....

.....

D - III-3. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction précédente.

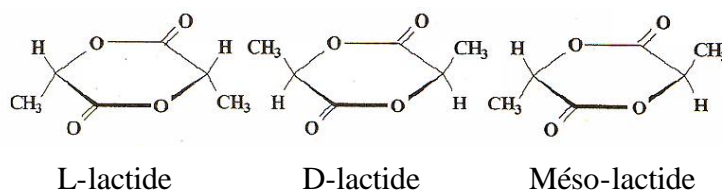


- D - III-4. Le PLA est :
- un polyester
 - un polyamide
 - un polyéthylène
 - un polystyrène
 - un polymère

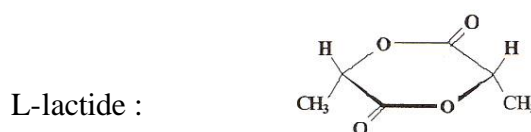
D - III-5. Cette réaction de polymérisation est une réaction de :

- polyaddition
- polyoxydation
- polycondensation
- polysubstitution
- polyréduction

En fait, la réaction entre deux molécules d'acide lactique donne un "lactide" que l'on peut trouver sous la forme de trois stéréoisomères:



D - III-6. Sur l'un des isomères, représenté ci-dessous, entourer le ou les groupes fonctionnels de la molécule :



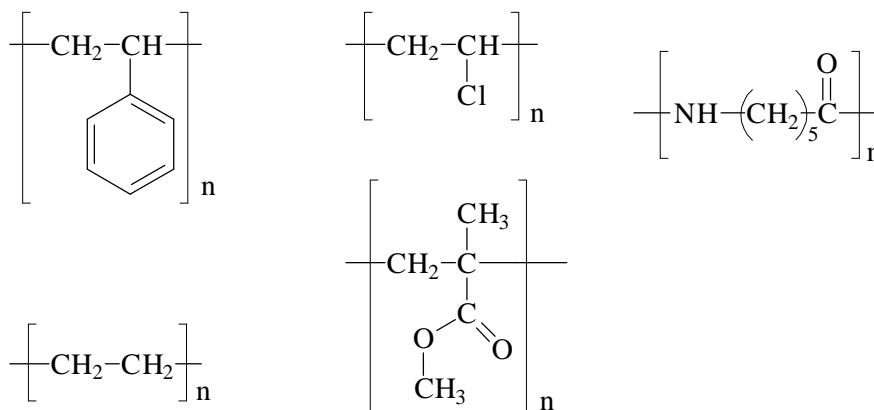
D - III-7. Nommer le ou les groupes fonctionnels :

Certains "PLA", à température ordinaire, présentent des caractéristiques mécaniques et physiques comparables à celles du "PMMA".

D - III-8. Ecrire en toutes lettres le nom de ce polymère.

.....

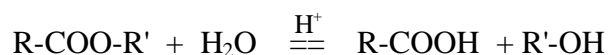
D - III-9. Parmi les formules ci-dessous, entourer celle ou celles qui correspondent au PMMA.



Et la fin de vie du PLA...?

Tôt ou tard, un PLA sera complètement dégradé et éliminé par un organisme animal ou bio-recyclé dans l'environnement.

La dégradation d'un PLA est un phénomène complexe. On peut toutefois dire que la réaction écrite ci-dessous en donne le schéma de base :



D - III-10. Donner le nom de cette réaction:

.....

D - III-11. Cette réaction est catalysée par les acides. Donner la définition d'un catalyseur.

.....

D - III-12. On peut dire que cette réaction est :

- une dégradation hydrolytique
- autocatalysée
- une pyrolyse
- une réaction d'oxydo-réduction
- je ne sais pas

Remerciements

Je tiens à remercier M.C.H. pour sa contribution

Ainsi que A.G. pour la relecture du document

M.A.F.

Quelques lectures ont été nécessaires à la composition de ce document,

L'actualité chimique

Chemistry in Britain / Chemistry world et RSC News

Pour l'essentiel

Mais aussi

Chemistry of the element de Greenwood et Earnshaw

The Handbook of Chemistry and Physics de CRC Press

De même quelques sites Internet ont été consultés pour élaborer ce document et dont la liste n'est pas exhaustive :

<http://www.lecaoutchouc.com>

<http://fr.wikipedia.org>

<http://www.caoutchouc.qc.ca>

<http://www.elastoproxy.com> (Dictionnaire du caoutchouc)

<http://pboursin.club.fr/pdgpneu4.htm>

<http://michelin.com>

<http://back-3-04.webmichelin.com>

http://www.goodyear.ca/tire_school/howtomake-fc.html

<http://www.prolea.com>

<http://www.carburantvegetal.free.fr>

<http://www.inra.fr>

<http://www.valbiom.be>

<http://www.vegetol.org>

<http://cesifs.emse.fr>

<http://www.ec.cg.ca>

<http://www.futura.sciences.com>

<http://www.scf.fr/données/acc.htm>

<http://www.ace.mmu.ac.uk>