

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 9 : Chimie industrielle (2e partie)

Tensio-actifs

1 - Phénomènes de surface

1.1 - Quelle est la grandeur responsable du rassemblement des liquides en gouttelettes sphériques ?

R : Tension superficielle.

1.2 - Comment désigne-t-on les substances susceptibles de modifier cette grandeur ?

R : Tensio-actifs.

1.3 - Quelle est la caractéristique de la structure moléculaire des substances citées en 1-2 qui leur confère la propriété considérée ?

R : Une partie de la molécule est soluble dans une phase (exemple : l'eau) et l'autre partie y est insoluble (abaissure de tension superficielle pour formation de mousses) ou est soluble dans une autre phase (abaissure de tension interfaciale pour les détergents, les émulsifiants).

1.4 - Est-il possible de créer une mousse stable avec un liquide pur ?

R : Non, car pour obtenir une mousse stable il faut pouvoir abaisser la tension superficielle par un agent qui se concentre en surface.

1.5 - Dans quels types d'activités domestiques les substances décrites en 1-2 sont-elles utilisées principalement ?

R : Nettoyage par mise en suspension des salissures. Émulsions alimentaires (moutarde dans la mayonnaise, la vinaigrette).

1.6 - Quelle est la plus anciennement connue de ces substances ?

R : Savon.

1.7 - Parmi les applications industrielles suivantes, repérer par une croix celles qui font jouer un rôle essentiel à ce type de substances :

Fonderie

R :

Détergence

x

Élaboration du verre

Peinture

x (facilité d'étalement et de formation de film)

Séparation des minerais

x (flottation)

Préparation d'aliments

x (émulsions)

Forages pétroliers

x (amélioration des boues)

Électrometallurgie

Extincteurs

x (formation de gouttes fines, de brouillards)

Cosmétiques

x (laits et crèmes = émulsions)

Énergie nucléaire

Huiles de coupe

x (émulsibilité).

Concours national, 1989 - Concours national, 1990

2 - Savons et détergents

2.1.1 - Qu'est-ce qui distingue chimiquement une huile d'une graisse ?

R : Les chaînes aliphatiques des huiles (liquides) comportent une ou plusieurs insaturations C=C.

2.1.2 - Quelle(s) fonction(s) chimique(s) renferme(nt) un corps gras ?

R : Ester

2.1.3 - Qu'est-ce qu'un acide gras ?

R : C'est un acide aliphatique en C ≥ 4

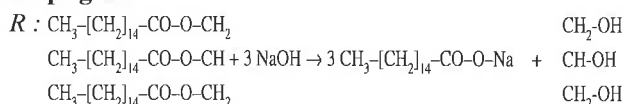
2.1.4 - Qu'est-ce qu'un savon ?

R : Au sens large, c'est un sel d'acide gras.

Au sens restreint de savon pour le nettoyage, c'est un sel alcalin d'acide gras.

2.2 - Le palmitate de glycéryle est extrait de l'huile de palme. C'est le triester du glycérol et de l'acide palmitique (acide saturé linéaire à 16 carbones).

2.2.1 - Représenter la formule du palmitate de glycéryle et écrire la réaction de formation d'un savon à partir de ce corps gras.



2.2.2 - Quel est le nom de cette réaction ?

R : Saponification.

2.2.3 - Quelle masse de savon peut-on obtenir à partir de 100 kg de palmitate de glycéryle ? Quelle masse de soude

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

faut-il utiliser pour cela ?

R : Savon : $100 \times 834/806 = 103,5 \text{ kg}$

Soude : $100 \times 120/806 = 14,9 \text{ kg}$

2.2.4 - On dissout un peu de savon ainsi obtenu ; que peut-on dire du pH de la solution résultante ? Pourquoi ?

R : Le pH est > 7 (solution de base faible).

2.3 - Les chaînes hydrocarbonées regroupées au sein d'une micelle sont associées par :

Interactions de van der Waals, liaisons hydrogène ou covalence ?

R : Interactions de van der Waals.

2.4 - Le laurylsulfate de sodium (a) et les alkylbenzène-sulfonates (b) de sodium sont des détergents synthétiques.

2.4.1 - Donner la formule de ces composés.

R : a) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-O-SO}_2\text{-O-Na}$

b) $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{-Na}$ (R = groupe aliphatique)

2.4.2 - Justifier leurs propriétés détergentes.

R : Les groupes lauryl et alkylbenzène sont hydrophobes, tandis que les groupes ioniques sulfate et sulfonate sont hydrophiles.

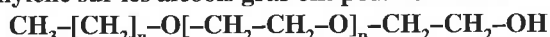
2.4.3 - Quels avantages présentent-ils par rapport aux savons ?

R : Ils ne sont ni relargués par les sels alcalins ni précipités par l'ion calcium et ils peuvent donc être utilisés dans de l'eau dure ou salée.

Lille, 1989 et 1990 - Pau, 1989 - Rennes, 1990

3 - Tensio-actifs non ioniques

Les produits obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur les alcools gras ont pour formule :



La partie hydrophobe de la molécule est constituée par la chaîne linéaire d'hydrocarbure et la partie hydrophile par le reste de la molécule. La principale caractéristique de ces produits est leur HLB (balance hydrophile-lipophile) donnée pour ces produits par la formule :

$$\text{HLB} = 20 \times \frac{\text{masse molaire de la partie hydrophile}}{\text{masse molaire totale}}$$

3.1 - Calculer la HLB d'un alcool laurique ($n = 11$) condensé avec 10 molécules d'oxyde d'éthylène ($p = 9$).

R : $20 \times 457/626 = 14,6$

3.2 - Comment varie la HLB quand le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène croît ?

R : Elle croît.

3.3 - Proposer un autre moyen de faire varier la HLB de cette gamme de produits.

R : Changer la longueur de l'alcool gras (HLB croît quand celle-ci décroît).

3.4 - Dans la molécule tensio-active non ionique, la partie hydrophile peut être un polyéther ou un polyol. Citer des composés pouvant être utilisés pour constituer cette partie hydrophile.

R : Glycérol, sucre, sorbitol, mannitol, polyéthylène-glycol.

Concours national, 1991

4 - Phosphates

4.1 - Au cours d'un lavage avec de l'eau dure, le savon donne une sorte d'écume solide. A quoi est-elle due ?

- Précipitation du carboxylate de calcium.
- Précipitation du carboxylate de sodium.
- Précipitation de particules de salissure.

R : a).

4.2 - Dans de nombreuses lessives ou poudres à vaisselle on trouve des polyphosphates, en particulier du tripolyphosphate de sodium ou TPP ($\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$).

4.2.1 - Par quel mécanisme le TPP adoucit-il l'eau ?

R : Il forme des complexes assez stables et solubles avec les ions métalliques, en particulier Ca^{2+} .

4.2.2 - Grâce à quelle propriété saponifie-t-il les graisses ?

R : Il est basique et apporte les ions OH^- nécessaires.

4.3 - La tendance actuelle est de diminuer la quantité de phosphates dans les lessives pour en limiter les rejets dans les eaux usées.

4.3.1 - Quel est l'inconvénient du rejet dans la nature d'une trop grande quantité de phosphates ?

R : Ils favorisent l'eutrophisation des eaux dormantes.

4.3.2 - La teneur en phosphates des eaux dans la nature est-elle due aux seuls détergents ou aussi à d'autres causes ?

R : Les engrais apportent des quantités importantes de phosphates.

Les déjections humaines et animales également, mais dans une moindre proportion.

4.3.3 - Par quel type de composés peut-on remplacer les phosphates dans de telles lessives ?

R : les zéolites, l'EDTA, le NTA sont également des complexants de Ca^{2+} . (Ces produits présentent également des inconvénients pour l'environnement et les stations d'épuration).

Rouen, 1989 - Concours national, 1991

5 - Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallisés qui prennent de plus en plus d'importance dans l'industrie. Une de leurs propriétés est de pouvoir piéger de façon sélective des molécules dans leurs pores (les molécules d'eau par exemple).

5.1 - Que se passe-t-il si, au départ d'une réaction d'estérification, on ajoute un peu de poudre neutre de zéolite dans le milieu ?

- Le rendement de la réaction est augmenté.
- La réaction est accélérée.

c) Les 2 (a et b).

d) Aucun.

R : Le rendement est augmenté par déplacement de l'équilibre (élimination de l'eau).

Ces mêmes zéolites possèdent à l'intérieur de leur réseau cristallin des cations facilement échangeables contre d'autres cations. Dans certaines lessives on remplace les phosphates par des zéolites contenant initialement des ions Na^+ (argiles douces).

5.2 - Sachant que les phosphates étaient jusqu'à présent nécessaires pour pallier les inconvénients des eaux « dures », expliquer l'action des zéolites dans les lessives.

R : Au même titre que les phosphates, les zéolites fixent les ions Ca^{2+} pour adoucir l'eau.

Clermont-Ferrand, 1991

6 - Dentifrice

Sur un tube de dentifrice on peut lire :

Monofluorophosphate de sodium : 1,065 %

Fluorure de sodium : 0,12 %

Chimie minérale

1 - Silicium

Le silicium est situé, dans la classification périodique des éléments, dans la même colonne que le carbone (de numéro atomique 6), dans la période suivante.

1.1 - Quel est le numéro atomique du silicium ?

R : 14.

1.2 - L'un des oxydes du carbone a pour formule CO_2 ; la molécule est linéaire, l'atome C étant lié à 2 atomes O. Quelle est la formule de l'oxyde de silicium répandu dans la nature ? Sous quelle forme ?

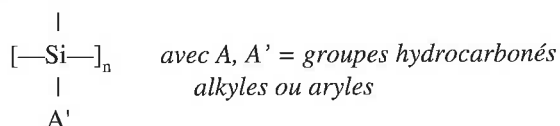
R : SiO_2 sous forme de silice (sable), solide à structure tridimensionnelle.

1.3 - Dans cet oxyde existent des enchaînements $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$. Des enchaînements comparables existent dans un composé macromoléculaire obtenu par polymérisation du méthanal, le polyacétal ou polyoxyméthylène (POM) : Quel est la formule de ce dernier ?

R : $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$

1.4 - Comme le carbone, le silicium est susceptible de s'enchaîner à lui-même (mais moins facilement). Aux alcanes correspondent ainsi les silanes. Quelle est leur formule générale ?

R : A



Glycérophosphate de calcium : 0,13 %

Carbonate de calcium

Sorbitol

Laurylsulfate de sodium

Arôme mentholé.

6.1 - Donner les formules des composés fluorés et la teneur totale en ions F^- (masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: O = 16 F = 19 Na = 23 P = 31).

R : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ contient 19/144 \rightarrow 13,2 % de F^-

NaF contient 19/42 \rightarrow 45,2 % de F^-

Teneur totale : 195 mg pour 100 g

6.2 - Quel est le rôle du fluor ?

R : Il forme avec l'émail des dents une fluoroapatite CaPO_3F très résistante aux sécrétions acides engendrées par les bactéries buccales et lutte ainsi contre les caries.

6.3 - Indiquer la formule et le rôle du laurylsulfate de sodium.

R : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{ONa}$ agent moussant aidant à détacher les impuretés.

Toulouse, 1990 - Versailles, 1990

1.5 - Dans les « céramiques » interviennent du nitrure et du carbure de silicium. Quelles sont les formules brutes de ces composés ?

R : Si_3N_4 SiC

1.6 - Malgré une certaine analogie entre Si et C, la vie sur la Terre s'est développée à partir d'un seul de ces éléments. En citer une raison.

R : La liaison Si-H est difficile à obtenir et très facilement coupée par oxydation.

1.7 - Citer 2 applications du silicium.

R : Cellules photoélectriques.

Composant semi-conducteur des « puces » d'ordinateurs.

Poitiers, 1989

2 - Céramiques

2.1 - Quelles sont les caractéristiques générales ci-après qui définissent le mieux les matériaux céramiques :

- Composé organique
- Alliage métallurgique
- Polymère minéral
- Polymère organique
- Structure polycristalline.

R : c) + e).

2.2 - Donner les formules des composés suivants qui peuvent être utilisés dans la fabrication des céramiques.

	R :
Silice	SiO ₂
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃
Oxyde de bore	B ₂ O ₃
Oxyde de zirconium	ZrO ₂
Zircone	ZrO ₂

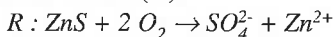
2.3 - Indiquer les couleurs généralement données aux céramiques par divers oxydes métalliques (remarque : ces couleurs ne sont pas nécessairement celles des oxydes purs et elles peuvent changer selon la composition et la température de cuisson de la céramique).

R :	blanc	bleu	brun	vert	violet
Oxyde de chrome III Cr ₂ O ₃				X	
Oxyde de cobalt CoO		X		X	
Oxyde de cuivre CuO		X		X	
Oxyde de fer III Fe ₂ O ₃			X		
Oxyde de manganèse II MnO					X
Oxyde de titane TiO ₂	X				

Nice-Toulon, 1991

3 - Métallurgie du zinc

3.1 - Les eaux de pluie, riches en dioxygène, ruissellent sur les roches, se chargent en sels minéraux et deviennent acides. Établir l'équation-bilan de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la blende ZnS en ions sulfate et zinc (II).

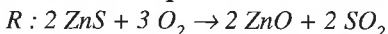


3.2 - De ce minerai on peut extraire le zinc. Après avoir été débarrassée de sa gangue, la blende est grillée. Au cours de cette opération, il est obtenu de l'oxyde de zinc et du dioxyde de soufre.

3.2.1 - En quoi consiste cette opération ? a) réduction ? b) oxydation ? c) évaporation ? d) autre ?

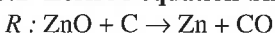
R : b) oxydation du soufre.

3.2.2 - Écrire l'équation-bilan de la réaction.



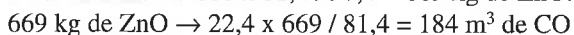
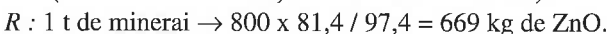
3.3 - L'oxyde de zinc broyé puis mélangé à du charbon en poudre est ensuite introduit dans un four où règne une température de 1 200 °C, sous pression atmosphérique. Dans ces conditions on obtient du zinc et du monoxyde de carbone.

3.3.1 - Écrire l'équation-bilan de la réaction.



3.3.2 - Quel est le volume (mesuré dans les conditions normales) de monoxyde de carbone obtenu après traitement d'une tonne de minerai à 80 % de blende ?

(O = 16 Zn = 65,4 S = 32 C=12).



3.3.3 - Le zinc ayant une température d'ébullition de 907 °C sous 101,3 kPa, dans quel état physique est-il obtenu ?

R : A l'état gazeux.

3.4 - A quoi peut servir le monoxyde de carbone obtenu ?

R : Source d'énergie (gaz « pauvre »).

3.5 - Peut-on le rejeter dans l'atmosphère ? Pourquoi ?

R : Non car il est très toxique et inflammable.

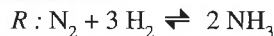
Toulouse, 1989

4 - Gaz de synthèses et catalyseurs

4.1 - Ammoniac

L'industrie chimique utilise de grandes quantités d'ammoniac, en particulier pour la fabrication des engrais.

4.1.1 - Écrire la réaction de synthèse industrielle de l'ammoniac.



4.1.2 - Cette synthèse utilise un catalyseur à base de fer réduit. Quel rôle ce catalyseur a-t-il ?

R :

- Sur la vitesse de réaction : accélération.

- Sur le mécanisme de réaction : modification des étapes intermédiaires

- Sur le rendement : néant

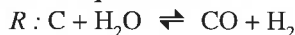
4.1.3 - Est-ce une catalyse homogène ou hétérogène ?

R : Hétérogène.

4.2 - Gaz de synthèse

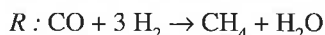
Les catalyseurs ont un rôle sélectif : ils permettent d'orienter l'évolution d'un mélange vers la production du plus intéressante.

4.2.1 - Les mélanges de monoxyde de carbone et de dihydrogène peuvent être obtenus par action de la vapeur d'eau sur le charbon porté à température convenable. Écrire l'équation de la réaction.

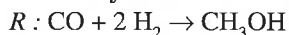


4.2.2 - Ces mélanges peuvent conduire à des produits variés. Indiquez les équations-bilans des réactions en présence des catalyseurs et dans les conditions indiquées.

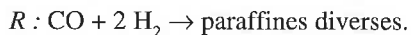
4.2.2.1 - Nickel à 300 °C sous 1 bar.



4.2.2.2 - Oxyde de zinc à 350 °C sous 250 bars.



4.2.2.3 - Cobalt à 200 °C sous 1 bar



Rouen, 1991