

1 Réaliser un bon collage

1.1 Situation problème

« Dès l'âge de pierre, colles et adhésifs sont utilisés pour des décorations et pour sceller des contenants. Ils sont constitués de matière animale ou végétale, comme la colle d'os et de caséine, ainsi que de goudron, de poix ou de cire.

De nos jours, il existe une multitude de colles de compositions chimiques différentes : cyanoacrylate, époxydique, vinylique, etc., chacune étant plus ou moins bien adaptée à l'assemblage de matériaux spécifiques (bois, métal, verre, plastique, etc.) et à un usage particulier (décoration, sollicitation mécanique, immersion dans un liquide, etc.). Ainsi, on n'utilisera pas la même colle pour recoller convenablement un vase brisé ou une semelle de chaussure. »

1.2 Analyse

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer le phénomène d'adhésion :

L'adhésion mécanique La colle pénètre dans les aspérités du matériau, donnant lieu à plusieurs points d'ancrage mécanique après solidification. L'efficacité de cette adhésion dépend de la rugosité du matériau.

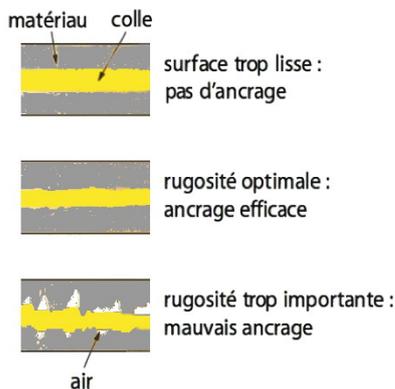


FIG. 1 – Influence de la rugosité sur l'adhésion.

L'adhésion chimique Il peut se former, à l'interface colle/matériaux, des liaisons covalentes ou de type ionique lors de réactions chimiques.

L'adhésion par diffusion Il y a inter diffusion entre les deux surfaces : cela suppose la solubilité mutuelle des matériaux en contact. Ainsi, si adhésif et matériaux à coller sont composés de

polymères compatibles, les chaînes macromoléculaires de l'adhésif vont diffuser à l'interface du matériau selon un mécanisme appelé reptation.



FIG. 2 – Inter-diffusion de polymères.

L'adhésion physique Dans tous les cas, l'adhésif crée des liaisons électrostatiques intermoléculaires de type interactions de Van der Waals avec le matériau. Elles sont traduites par l'aptitude de l'adhésif à mouiller le matériau : l'adhésif doit pouvoir s'étaler, occuper la plus grande surface possible sur le substrat. Cet étalement est évalué par l'angle de contact θ_c , défini sur ci-dessous.

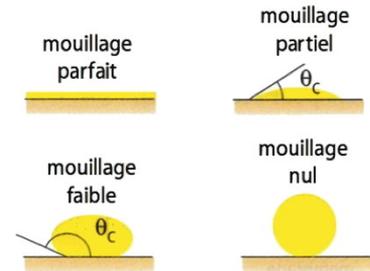


FIG. 3 – Différents cas de mouillage d'un liquide sur un matériau solide en fonction de l'angle de contact (ou angle de mouillage) θ_c .

1.3 Questions

- a. Qu'est-ce qu'une liaison covalente ? ionique ? de Van der Waals ?
- b. Parmi ces liaisons, quelles sont les moins « solides » ?
- c. Peut-on en conclure que l'adhésion physique a moins d'importance dans le collage que l'adhésion chimique ?
- d. Pourquoi est-il souhaitable de poncer les matériaux avant assemblage ?
- e. Qu'est-ce qu'un polymère ?

f. Pour avoir un bon mouillage, l'angle de contact doit-il être plutôt de 10 °C ou de 80 °C ?

g. Conclusion : existe-t-il des colles capables de coller tous les matériaux ?

2 Préparation d'une colle

2.1 Une colle à partir de lait

Rappel : un adhésif doit mouiller les surfaces en contact, se solidifier et pouvoir supporter les tensions.

Pour préparer notre colle, le *principe actif* choisi ici est la caséine. La caséine est la protéine principale du lait. Les ions hydroxyde réagissent avec la caséine pour former les ions caséinate. Dans l'eau, le caséinate de sodium est dans l'état *colloïdal* : des particules solides dispersées dans un liquide, ici l'eau.

Si ensuite on remplace les ions sodium par des ions calcium, l'état physique du caséinate de calcium est différent : le solvant (eau) est dispersé dans un réseau solide.

2.2 Extraction de la caséine du lait

Nota bene : la seconde partie de la manipulation « Préparation de la colle » peut être débutée avant la fin des manipulations de cette première partie.

- Chauffer du lait à 40 °C. Placer 75 mL de ce lait chaud dans un grand bécher. Placer le tout sur un agitateur magnétique.
- À l'aide de l'éprouvette graduée, verser 3 mL d'acide acétique jusqu'à ce que le lait caille. Attention, précautions d'usage lors de la manipulation de l'acide !
- Vérifier alors le pH à l'aide du papier pH. Si le pH n'est en dessous de 4,6, ajouter encore de l'acide éthanoïque. Noter le résultat sur le compte-rendu.
- Filtrer la solution hétérogène sur un entonnoir simple muni d'un grand filtre. Récupérer le caillé dans un bécher.
- Ajouter alors 10 mL d'acétone au caillé. Agiter et essorer sur filtre büchner. Sécher sur papier absorbant.

2.3 Préparation de la colle

- Préparer deux petits morceaux carrés de carton de 2 cm de côtés environ.
- Dans un bécher, mélanger $m = 1,5$ g d'hydroxyde de calcium, $m' = 0,7$ g de carbonate de sodium et $m'' = 7$ g de caillé (formé principalement de caséine) obtenu lors des manipulations précédentes. Agiter jusqu'à obtention d'une pâte homogène, en ajoutant éventuellement de l'eau si besoin.

Remarque : on peut réaliser un mélange avec d'autres masses, l'essentiel est de respecter les proportions de chaque constituant !

- Réaliser un essai de collage avec les deux morceaux de carton. Joindre le résultat au compte-rendu.

Remarque : si le mélange n'a pas été réalisé correctement à la question précédente, il reste des grumeaux et la colle met du temps à sécher !

2.4 Glossaire

Formulation Nature et proportions des différents ingrédients qui rentrent dans la composition d'un produit prêt à être commercialisé.

État colloïdal État de dispersion de la matière au sein d'un liquide, caractérisé par des granules de dimension moyenne comprise en 0,2 et 0,002 μm .

Chaux vive La chaux vive est la chaux sortie du four à chaux. Le principal constituant de la chaux vive est l'oxyde de calcium.

Chaux éteinte La chaux éteinte est obtenue par la réaction de la chaux vive avec de l'eau. Elle est constituée principalement d'hydroxyde de calcium.

Caillé du lait Le caillé est un produit solide issu du lait par précipitation de ses caséines sous l'effet d'une substance acide. C'est l'état premier de tout fromage. La partie liquide restante est le lactosérum ou « petit-lait ». La transformation du lait en caillé est appelée « coagulation » ou « caillage ». En laiterie, le caillage du lait est habituellement obtenu par ajout de présure. Mais tout acide, comme le jus de citron ou le vinaigre, est susceptible de l'entraîner.

Protéine du lait Les protéines du lait de vache sont composées à 80 % de caséine, une protéine susceptible de coaguler en milieu acide. C'est le matériau de base du vivant.

Colle Le mot « colle » est utilisé pour désigner les substances que l'on étend entre deux surfaces pour les faire adhérer l'une à l'autre.

h. Écrire les formules chimiques de l'oxyde de calcium, de l'hydroxyde de calcium, du carbonate de calcium, et du carbonate de sodium.

i. Pourquoi trouve-t-on le nom de « chaux éteinte » pour l'hydroxyde de calcium ?

La chaux vive correspond à la formule moléculaire $\text{CaO}_{(s)}$; cette espèce chimique est très réactive et « brûle » la peau si on la manipule sans gants. On « l'éteint » avec de l'eau pour former $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$, espèce chimique beaucoup moins réactive :

valable que pour les thermoplastiques (voir plus loin).

4.2 Classification

Différentes classifications sont en vigueur, basées sur la structure des polymères, sur leur composition chimique, sur leurs propriétés physiques, sur leurs propriétés rhéologiques (comportement qui lie la déformation à la contrainte et à l'étirement), sur leur comportement à la chaleur ou sur la nature des réactions chimiques qui conduisent à leur synthèse. Ces diverses classifications se recoupent fréquemment. Celles basées sur la structure du matériau sont présentées à la section traitant de la structure moléculaire.

Matières plastiques et élastomères

Cette distinction nous renseigne sur le comportement des polymères soumis à des contraintes de déformation ou d'étirement.

À l'origine, le terme plastique (du grec *plastikos* « qui peut être modelé ») était utilisé pour désigner une matière que l'on peut modeler. Par la suite, il a désigné un matériau relativement mou qui se situe dans un état intermédiaire entre l'état solide rigide et celui de liquide fluide. Aujourd'hui, on considère les matières plastiques comme des polymères organiques de synthèse. On les connaît le plus souvent sous leur nom commercial ou leur abréviation comme : PVC, nylon, PET, téflon, plexiglass, etc. Ils se caractérisent par des propriétés physiques qui peuvent être très différentes d'un polymère à l'autre. Leur caractéristique commune est leur capacité à être modelé.

Les élastomères sont souvent considérés comme une famille à part de polymères de synthèse. Les élastomères ont la faculté de reprendre leur forme initiale après étirement alors que les matières plastiques conservent une déformation imposée. C'est ce pouvoir de rappel élastique caractéristique des élastomères qui permet aux « balles magiques » de rebondir presque aussi haut que leur point de chute. Les bracelets en caoutchouc sont même appelés simplement des élastiques parce qu'on peut les étirer de plusieurs fois leur longueur et qu'ensuite, ils reviennent à leur état initial. Cette caractéristique découle de la structure moléculaire du polymère.

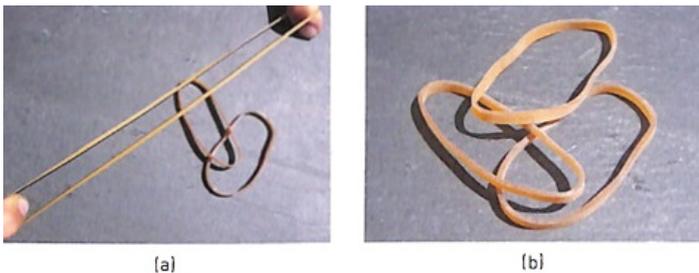


FIG. 7 – Les bracelets en caoutchouc peuvent être (a) fortement étirés, tout en (b) reprenant leurs formes initiales.

Thermoplastiques et thermodurcissables

Cette classification est la plus utilisée par les mouleurs. Elle renseigne sur le comportement des polymères face à la chaleur et sur leur capacité à être recyclés. Elle permet, par exemple, de savoir si un polymère peut être moulé à basse température et de prévoir s'il peut être recyclé.

On appelle thermoplastique un polymère qui, lorsqu'il est chauffé, se ramollit alors que s'il est refroidi, il durcit. L'opération pouvant se répéter, la plasticité du polymère est inversible. Comme les thermoplastiques sont façonnables à la chaleur, ils présentent l'avantage d'être récupérables et réutilisables. Ce comportement est directement lié à la structure du polymère et au fait que le chauffage ne provoque pas de modification chimique du polymère.

À contrario l'augmentation de température d'un polymère thermodurcissable favorise la réticulation (création de liaisons) entre les chaînes, ce qui a pour effet de rigidifier le matériau. La chaleur rend le polymère plus dur. Ce durcissement est irréversible. Ainsi, une fois la forme acquise, le thermodurcissable n'est plus modelable, sa transformation est définitive. La polymérisation doit donc être directement réalisée dans le moule. S'il est à nouveau chauffé, le polymère thermodurcissable va conserver sa rigidité jusqu'à sa décomposition.

Polymères à croissance en chaîne, d'addition et de condensation

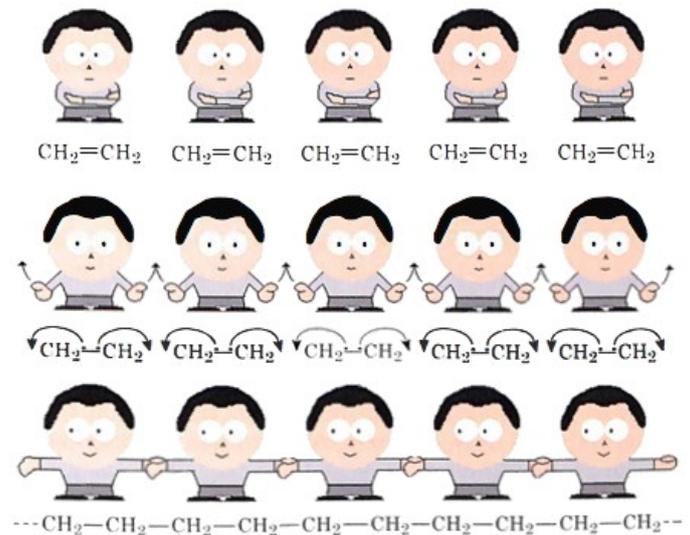


FIG. 8 – Représentation imagée du mécanisme de polymérisation à croissance de chaîne.

Cette classification intéresse avant tout le chimiste. Elle renseigne sur le type de réaction chimique qui a lieu au cours de la formation du polymère. On en distingue trois :

- Tous les polymères à croissance en chaîne sont obtenus à partir de monomères insaturés. La réaction de polymérisation a lieu par l'ouverture de doubles liaisons carbone-carbone et réarrangement. On peut modéliser cette réaction par la

représentation de personnages placés les uns à côté des autres : bras croisés (forme monomère) puis ouvrant les bras pour se donner la main (polymérisation) et finalement liés les uns aux autres (polymère ou macromolécule) !

La macromolécule correspond ainsi à un enchaînement successif et répété de monomères. C'est le cas de la majeure partie des polymères.

- Les polymères d'addition sont obtenus à partir de monomères différents, généralement deux, porteurs de fonctions chimiques à chacune de leur extrémité. La polymérisation appelée dans ce cas polyaddition se fait par réaction entre les groupes fonctionnels des deux monomères et conduit à la création d'une nouvelle fonction qui les lie. La macromolécule correspond ainsi à un enchaînement successif (ordonné ou non) et répété de deux monomères distincts.
- Les polymères de condensation diffèrent de ceux d'addition par le fait que la réaction entre les groupes fonctionnels des deux monomères différents a lieu avec la perte d'une petite molécule, généralement de l'eau H_2O ou une molécule de chlorure d'hydrogène HCl . Cette réaction de polymérisation s'appelle la polycondensation.

4.3 Structure moléculaires

Le comportement des polymères à l'étirement ou à la chaleur est directement lié à l'organisation des macromolécules entre elles. Connaître la structure moléculaire du matériau permet ainsi de prévoir et de comprendre ses propriétés rhéologiques. C'est un paramètre important pour le plasturgiste qui doit choisir le bon polymère pour fabriquer un objet aux propriétés désirées.

Structure linéaire, ramifiée ou réticulée

Au cours de la polymérisation, il peut arriver qu'une chaîne carbonée en croissance réagisse avec elle-même. Il se crée alors des ramifications :

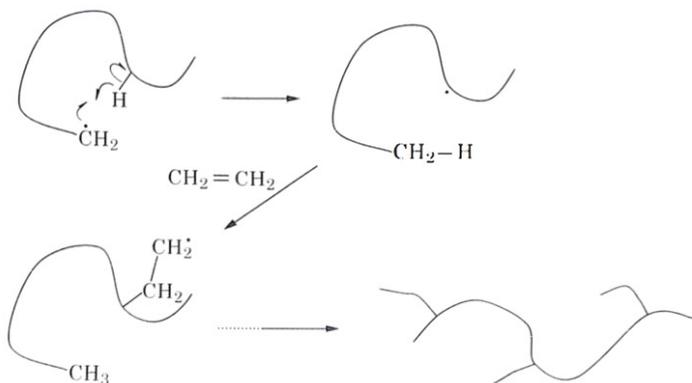


FIG. 9 – Mécanisme réactionnel montrant la création d'une ramification par rupture d'une double liaison $C=C$.

Celles-ci peuvent être courtes (moins de 6 atomes) ou

longues (presque la taille de la macromolécule). Elles modifient les propriétés du polymère. Selon les conditions expérimentales de synthèse, les polymères peuvent être de structure linéaire, ramifiée ou encore réticulée :

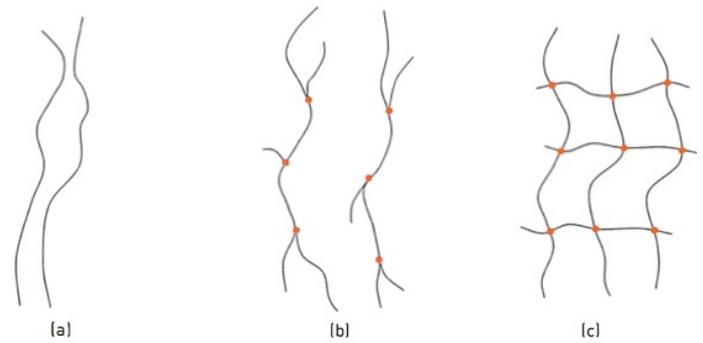


FIG. 10 – Types de structures de polymères : (a) linéaire ; (b) ramifiée ; (c) réticulée.

Les deux premières structures correspondent aux polymères thermoplastiques alors que la dernière est celle des thermodurcissables. La réticulation diffère de la ramification car elle associe les longues chaînes entre elles.

Exemple : Le polyéthylène est un polymère qui peut se présenter sous une forme plus ou moins dense. Le polyéthylène haute densité, PEhd, est un thermoplastique fait de chaînes linéaires tandis que le PEbd (PE basse densité) est constitué de chaînes ramifiées. Les ramifications entraînent une diminution de la densité et sont responsables de la différence de propriétés du matériau. On pourrait comparer l'assemblage des chaînes dans la macromolécule à un tas de baguettes en bois pour le PEhd et à un tas de branchages pour le PEbd. Avec un nombre équivalent de baguettes, le tas de branchage est plus volumineux !

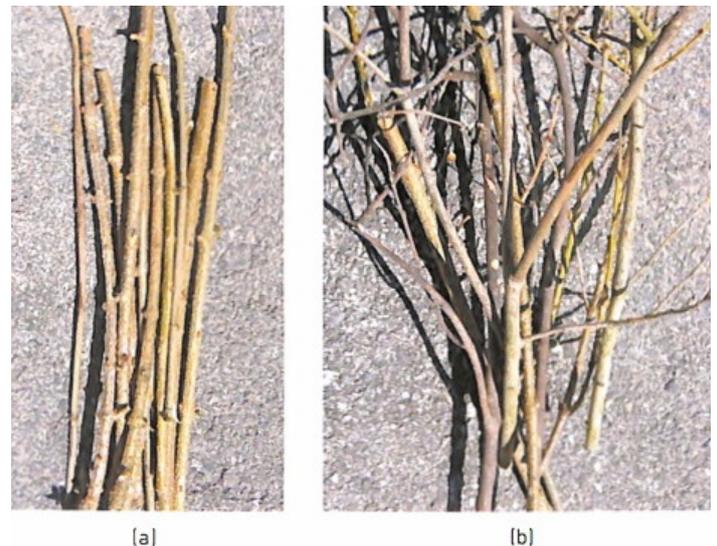


FIG. 11 – On peut comparer les thermoplastiques : (a) linéaires à un tas de baguettes ; (b) ramifiés à un tas de branchages. Le premier est plus compact que le second.

Structure et propriétés des thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères présentant une structure linéaire ou ramifiée. Ils ont la faculté de se

ramollir à la chaleur. En effet leurs chaînes n'étant pas liées entre elles par des liaisons covalentes, elles peuvent facilement glisser les unes sur les autres :

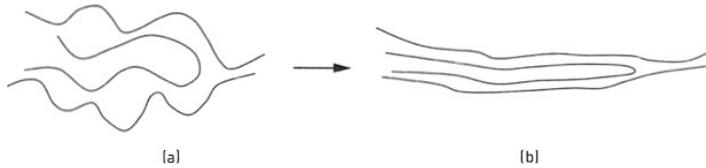


FIG. 12 – Schéma d'un thermoplastique ou caoutchouc non encore réticulé : (a) au repos ; (b) ramolli par chauffage et soumis à une traction.

En l'absence de moule, le matériau prend une forme aléatoire et la conserve une fois refroidi :

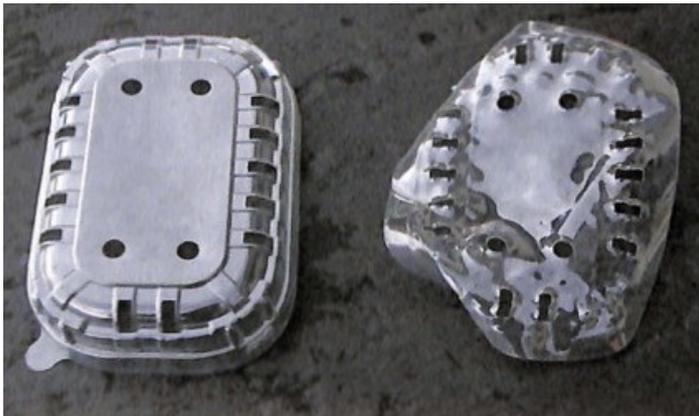


FIG. 13 – Une barquette en thermoplastique : (a) après moulage ;

(b) après passage au lave-vaisselle la barquette a été ramollie par la chaleur et s'est déformée.

Placé dans un moule, le matériau polymère adoptera sa forme. Le ramollissement et le changement de forme peuvent être réalisés à plusieurs reprises. C'est ce qui rend les thermoplastiques réutilisables et donc récupérables. La mise en forme d'un thermoplastique se fait à chaud (entre 180 °C et 300 °C), lorsqu'il est ramolli. La rigidité est ensuite obtenue par refroidissement.

Structure et propriétés des thermodurcissables et des élastomères

Les thermodurcissables et les élastomères ont tout deux une structure réticulée. La réticulation est provoquée par un durcisseur. Elle se fait progressivement au cours du processus de synthèse, par la création de mailles comparables à celles d'un filet de pêcheurs. Plus les liaisons entre les chaînes sont nombreuses, plus le matériau est rigide. La réticulation augmente avec la température. Le polymère durcit donc lorsque l'on accroît la température et cette transformation est irréversible. Si la réticulation n'est pas trop importante, le réseau obtenu est à mailles larges. Le matériau présente alors des propriétés élastiques, on parle d'élastomère. Si la réticulation est plus importante, les mailles sont serrées, le matériau est rigide et le thermodurcissable est appelé duroplaste.

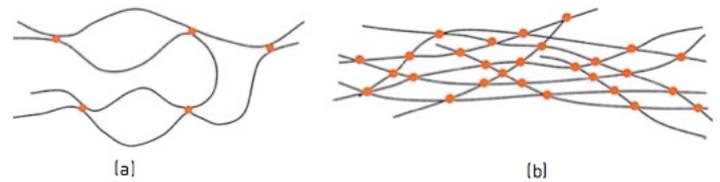


FIG. 14 – On distingue deux types de réticulations : (a) à mailles larges (structure des élastomères) ; (b) à mailles serrées (structure des duroplastiques).

Au repos, les élastomères sont constitués de chaînes repliées et enroulées sur elles-mêmes. Sous l'effet d'une traction, les chaînes se déroulent et l'élastomère s'allonge. Lorsque la traction s'arrête, les chaînes s'enroulent de nouveau et le polymère reprend sa longueur initiale.

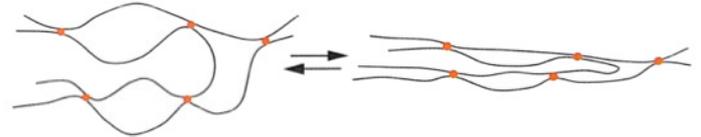


FIG. 15 – Un élastomère est constitué d'un réseau de mailles larges, ce qui permet son étirement.

Si les entrecroisements se présentent à des intervalles moyens de 100 à 1000 liaisons tout au long de la chaîne, les mailles sont suffisamment larges pour permettre au polymère d'être allongé de plusieurs fois sa longueur au repos sans qu'il ne se rompe. Cependant, si la traction est trop élevée, les chaînes se mettent à glisser les unes sur les autres et l'élasticité disparaît.

Quand les élastomères sont soumis à la chaleur, aux UV, la réticulation se poursuit et leur élasticité diminue. De plus les chaînes se rompent. C'est pourquoi, quand un élastomère a « vieilli », il devient cassant. On peut l'observer avec les vieux bracelets en caoutchouc.

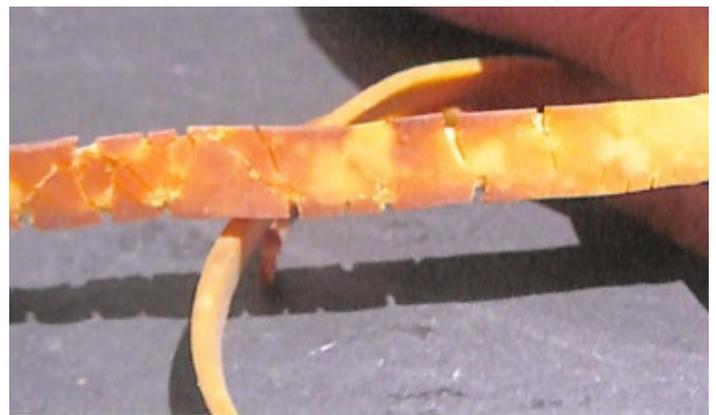


FIG. 16 – Un bracelet en caoutchouc qui a « vieilli » perd son élasticité et devient cassant.

La mise en forme des polymères thermodurcissables est effectuée avant que la réticulation ne soit terminée. Les chaînes du polymère ne sont pas encore toutes reliées entre elles et il est encore mou. Un chauffage sous pression termine la polymérisation et le polymère durcit complètement. Les mailles des thermodurcissables étant serrées, le réseau ne peut plus être déformé et l'objet a ainsi acquis sa forme définitive.

Structure des thermoplastiques avec plastifiant

Les thermoplastiques se ramollissent à la chaleur, mais ils sont souvent rigides à température ambiante. Or pour la fabrication et l'usage de tuyaux ou gaines de fils électriques par exemple, il peut être nécessaire d'avoir un matériau qui reste mou à basse température. Cette flexibilité peut être obtenue par ajout de plastifiants, composés appartenant généralement à la famille des esters. Un plastifiant est un solvant lourd qui, en s'insérant entre les chaînes, détruit partiellement les interactions entre celles-ci et les rend ainsi plus libres. La rigidité du polymère diminue avec l'augmentation de la concentration en plas-

tifiant. C'est de cette manière que le PVC, thermoplaste rigide, est transformé en élastomère thermoplastique, le PVC mou.

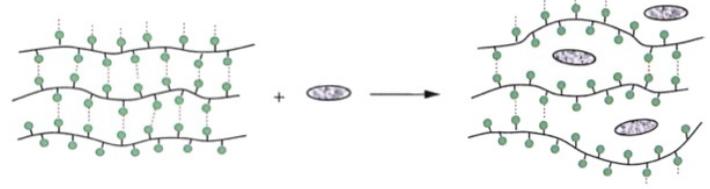


FIG. 17 – Polymère thermoplastique rigide auquel on incorpore un plastifiant.

5 Correction des exercices de la séance n° 24

24.4 N° 1 p. 178 – Céramiques techniques

Exercice résolu dans le livre.

24.5 N° 2 p. 180 – Des zéolithes pour les textiles

Certains micro-organismes, comme le champignon *Trichoderma reesei*, dégradent les textiles contenant de la cellulose, car ils sont capables de réaliser la saccharification de la cellulose.

L'inclusion de zéolithes dans les fibres permet de les protéger, car certains micro-organismes tels que les champignons se développent en milieu humide. Or, au voisinage des zéolithes, l'eau subit une électrolyse qui libère du dioxygène et provoque l'oxydation des membranes cellulaires des organismes vivants causant leur mort.

24.6 N° 3 p. 181 – Les nanoparticules de TiO_2

Les nanoparticules de dioxyde de titane, TiO_2 , sous forme anatase et rutile, peuvent être utilisées dans les produits

cosmétiques de protection solaire, car elles absorbent les rayonnements autour de 400 nm, dans l'ultra-violet proche.

Cependant, la forme anatase a des propriétés photocatalytiques supérieures à celles de la forme rutile. Cette dernière doit donc être préférée pour les cosmétiques afin d'éviter des réactions susceptibles de léser des cellules de la peau voire même l'ADN des cellules.

Afin de ne pas laisser de traces blanchâtres sur la peau, les particules de dioxyde de titane utilisées dans les produits de protection solaire doivent être de taille nanométrique (100-125 nm). Or, à de telles dimensions, les propriétés chimiques sont très différentes de celles des mêmes particules de taille supérieure. Il est donc nécessaire d'étudier très attentivement les propriétés chimiques et la réactivité de particules nanométriques avant de les intégrer à des produits destinés à la commercialisation.

6 Correction des exercices de la séance n° 27

Préliminaire : mots à compléter dans la section 2 « Émulsions », dans l'ordre :

Émulsions ; non miscible ; deux phases ; polaire ; lipides ; tensioactif ; chaîne carbonée ; polaires ; affinité (sous la section 2.3, colonne de droite) ; micelles ; émulsion ; olive ; carboxylate longs ; doux ; dur ; antinomiques ; lipophile ; hydrophobe ; hydrophile ; lipophobe ; micelles ; dures ; du calcaire.

27.2 N° 3 p. 151 – Tensioactifs

1. D'une part, l'eau est un solvant polaire et, d'autre part, elle peut participer à des liaisons hydrogène, aussi les interactions susceptibles de s'établir entre la tête du tensioactif et l'eau sont les suivantes :

- pour les tensioactifs anioniques tels que les alkylsulfate de sodium $\text{R} - \text{SO}_3^- + \text{Na}^+$, ce sont des inter-

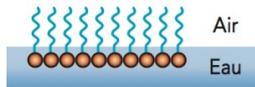
actions ion-dipôle ; les liaisons s'effectuent entre les anions et les atomes d'hydrogène de l'eau portant une charge partielle $\delta+$;

- pour les tensioactifs cationiques tels que les chlorures d'alkylammonium quaternaire $\text{R} - \text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$, ce sont des interactions ion-dipôle ; les liaisons s'effectuent entre les cations et les atomes d'oxygène de l'eau portant une charge partielle $2\delta-$;
- pour les tensioactifs non ioniques tels que les éther-alcools $\text{R} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, les interactions dues à des liaisons hydrogène de type $\text{O} - \text{H} \cdots | \text{O}$ entre les molécules d'eau et le groupe hydroxyle $-\text{OH}$, ou entre les molécules d'eau et l'atome d'oxygène du groupe éther, $\text{C} - \text{O} - \text{C}$.

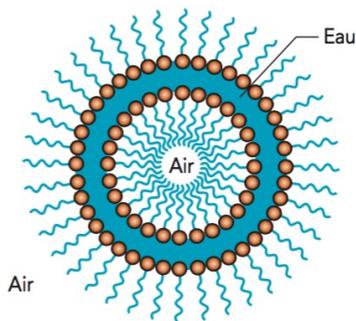
Les interactions susceptibles de s'établir entre la queue

du tensioactif et l'octane sont des interactions de van der Waals.

- 2.a. À la surface d'une eau savonneuse recouverte par un film de tensioactifs, la tête des espèces tensioactives polaires ou ioniques interagit avec l'eau, alors que la queue apolaire se retrouve dans l'air.

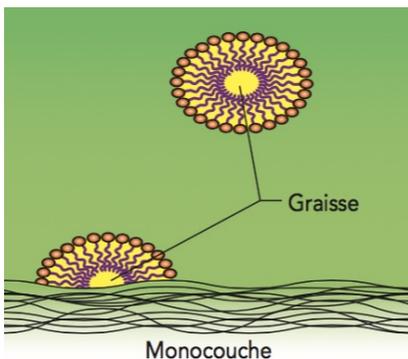


- 2.b. Dans une bulle de savon due à une eau savonneuse, il y a une double couche de tensioactifs.

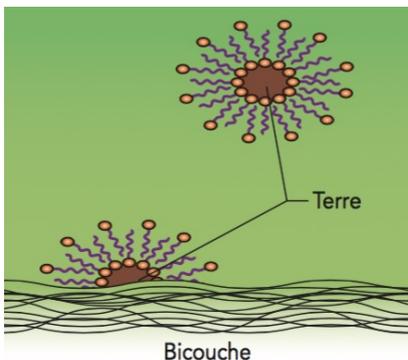


Les têtes des espèces tensioactives interagissent avec l'eau constituant le film, alors que les queues se retrouvent dans l'air extérieur ou intérieur à la bulle.

3.



L'élimination d'une tache de graisse (espèce organique) résulte de la formation d'une micelle formée d'une monocouche de tensioactifs, car l'interaction entre la graisse et le tensioactif se fait par la queue du tensioactif, sa tête interagissant alors avec l'eau.



L'élimination d'une tache de terre (espèce ionique) nécessite la formation d'une micelle formée d'une bicouche de tensioactifs, car l'interaction entre la terre

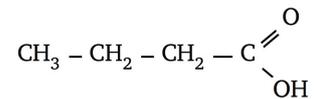
et le tensioactif se fait par la tête du tensioactif. La mise en suspension dans l'eau de ces micelles nécessite alors une interaction de l'eau avec les têtes des espèces tensioactives, d'où la nécessité d'une double couche.

27.3 N° 1 p. 158 – liposomes et niosomes

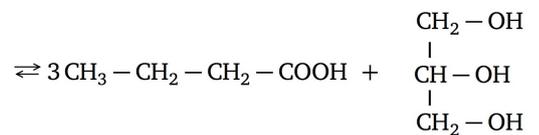
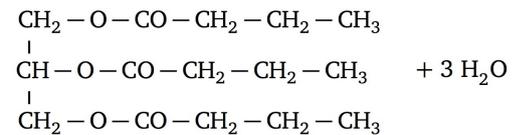
Exercice corrigé dans le livre.

27.4 La butyrine

1. Formule semi-développée de l'acide butanoïque :



2. a. Réaction d'hydrolyse du triester :

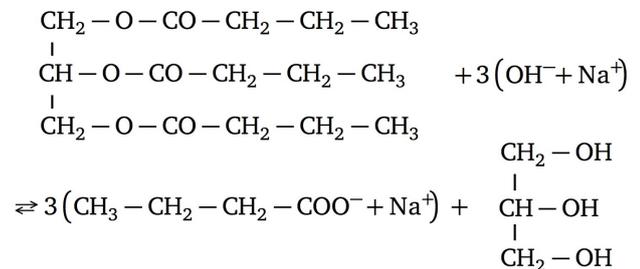


- b. Il s'agit d'une hydrolyse d'un triester.

- c. Cette réaction est lente & limitée.

3. a. Il s'agit d'une hydrolyse basique ou saponification.

- b. Réaction d'hydrolyse *basique* du triester :



Les produits obtenus sont l'ion butanoate, l'ion sodium et le glycérol (propan-1,2,3-triol).

4. a. La formule semi-développée du savon est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COONa}_{(s)}$. Il s'agit d'un solide soluble dans l'eau, pour former un ion carboxylate long $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-_{(aq)}$ et l'ion sodium $\text{Na}^+_{(aq)}$.

- b. La butyrine est le réactif limitant, en quantités :

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{30,2}{15 \times 12 + 26 \times 1 + 6 \times 16}$$

$$\Rightarrow n_b = 0,100 \text{ mol}$$

La quantité de savon obtenue est :

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{23,7}{4 \times 12 + 7 \times 1 + 2 \times 16 + 23}$$

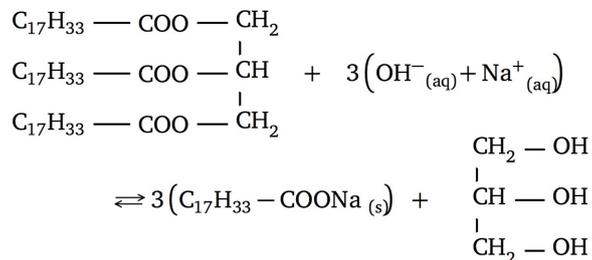
$$\Rightarrow n_s = 0,216 \text{ mol}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{n_s}{3x_{\max}} = \frac{0,216}{3 \times 0,100} = 71,8\%$$

27.5 Saponification de l'oléine

Équation bilan de la réaction de saponification :



Quantité de matière d'oléine :

$$n_{\text{ol}} = \frac{m_{\text{ol}}}{M(\text{ol})} = \frac{25,0}{884} = 28,3 \text{ mmol}$$

L'oléine est le réactif limitant, la soude étant en excès ; $x_{\max} = 28,3 \text{ mmol}$ et donc, d'après les coefficients stœchiométriques :

$$\begin{cases} n_{\text{savon}} = 3x_{\max} = 84,9 \text{ mmol} \\ n_{\text{glycérol}} = x_{\max} = 28,3 \text{ mmol} \end{cases}$$

Les masses molaires du savon et du glycérol sont :

$$\begin{cases} M_{\text{savon}} = 18 \times 12 + 2 \times 16 + 33 \times 1 + 23 = 304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ M_{\text{glycérol}} = 3 \times 12 + 3 \times 16 + 8 \times 16 = 212 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

On en déduit les masses de savon et de glycérol demandées :

$$\begin{cases} m_{\text{savon}} = n_{\text{savon}} M_{\text{savon}} = 25,8 \text{ g} \\ m_{\text{glycérol}} = n_{\text{glycérol}} M_{\text{glycérol}} = 6,00 \text{ g} \end{cases}$$

7 Correction des exercices de la séance n° 28

28.1 Des vitres intelligentes

1. En orientant les longues molécules par une tension électrique, on peut permettre au vitrage de devenir transparent : la lumière se propage.
2. Diffusion de la lumière.

28.2 Afficheur à cristaux liquides

1. Au hasard.
2. Opaque.

3. Alignement des molécules.
4. Transparent.

28.3 Optique des cristaux liquides

1. Condenseur : système optique convergent permettant de focaliser les rayons lumineux ; Diaphragme : trou circulaire d'ouverture réglable jouant le rôle de source de lumière quasi-punctuelle pour la seconde partie du montage optique ; Lentille

convergente : milieu transparent dont au moins l'une des deux faces est convexe, fait converger les rayons lumineux sur l'écran (formation d'une image réelle).

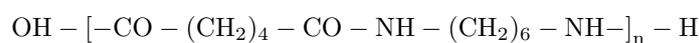
2. Rotation du plan de polarisation de la lumière.
3. La situation (b) : les molécules s'alignent, laissent passer la lumière sans provoquer la rotation du plan de polarisation, et aucune lumière ne peut franchir les deux polariseurs croisés.

8 Les derniers exercices de l'année ! (séance 29)

29.1 Le nylon

En 1937, W.H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait aux États-Unis le brevet du nylon. Le nylon est un polyamide obtenu par une réaction chimique appelée polycondensation. C'est une réaction de polymérisation entre motifs monomères avec élimination de petites molécules. Une application industrielle est le « bas nylon » ou « soie synthétique ». Cette fibre est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, elle se dissout dans le phénol et fond à 263 °C. Elle présente une meilleure élasticité que les fibres naturelles.

Le Nylon-6,6 est produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque. Le polymère a pour formule :



Au laboratoire, on utilise le dichlorure d'hexanedioyle au lieu de l'acide. Dans un bécher, on verse avec précaution 10 mL d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle en solution à 5 % en masse dans le dichlorométhane. Le

long d'un agitateur en verre, on fait couler la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine. Il se forme deux phases. On rajoute quelques gouttes de phénolphthaléine. À l'aide d'un crochet, on tire une fibre que l'on enroule autour d'un agitateur. On obtient un fil nylon rose. On effectue un lavage du fil à l'eau puis on le met à l'étuve.

1. Polymère et monomère

- 1.1. Recopier la formule du Nylon-6,6 et entourer le groupe amide.
- 1.2. Donner la formule semi-développée du monomère hexane-1,6-diamine.
- 1.3. Dans le texte, on lit « avec élimination de petites molécules ». Quelle petite molécule est éliminée lorsque le Nylon-6,6 est synthétisé à partir du diacide (acide hexanedioïque) ?
- 1.4. Dans la formule du polymère, n est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule (n très grand). Il est possible de déterminer la masse molaire du polymère par chromatographie.
 - 1.4.1. Rappeler le principe de la chromatographie.

1.4.2. Calculer la masse molaire du monomère (formule trouvée à la question 1.2).

1.4.3. Lors d'une synthèse, on obtient du nylon 6-6 avec une masse molaire égale à $1,2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le polymère. Calculer dans ces conditions le degré n de polymérisation.

2. Synthèse du nylon

- 2.1. À l'aide des données physico-chimiques, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.
- 2.2. Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.
- 2.3. Pourquoi qualifie-t-on cette polycondensation d'interfaciale ?
- 2.4. Dans quel état physique obtient-on la fibre de nylon ?
- 2.5. La solution aqueuse est colorée ainsi que la fibre de nylon. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?
- 2.6. Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?

29.2 Verres et céramiques

Document n° 1 — Les verres

Avec le verre ordinaire, selon le procédé de fabrication, on obtient des vitres (verre plat) ou des récipients (soufflage du verre). En le filant, on obtient des fibres utilisées dans l'isolation, les textiles incombustibles, les plastiques armés et les fibres optiques.

Composants	Formules	Verre ordinaire	Pyrex	Cristal
Oxyde de silicium	SiO_2	68 à 74 %	80 %	55 %
Alumine	Al_2O_3	0,3 à 3 %	2 %	
Oxyde de sodium	Na_2O	12 à 16 %	4 %	
Oxyde de potassium	K_2O	0 à 1 %	0,6 %	14 %
Magnésie	MgO	0 à 4,5 %	0,3 %	
Oxyde de bore	B_2O_3		12 %	
Oxyde de plomb	PbO			30 %

TAB. 1 – Composition de quelques verres.

Le nom « Pyrex » est une marque d'une qualité de verre pouvant être chauffé (plats allant au four, cafetières, récipients pour la chimie...). « Cristal » est le nom commercial d'un verre de qualité.

Document n° 2 — Les céramiques

Qu'est-ce qu'une argile ? On nomme communément argiles toutes les roches constituées par des éléments très fins (plus fins que le sable) et qui présentent une plasticité à l'état humide.

En fait, il y a plusieurs sortes de matériaux argileux, mais ils sont tous composés de silicates hydratés d'aluminium et parfois de magnésium ou de fer. Les silicates contiennent des ions SiO_4^{2-} dérivés de la silice. Le kaolin

est une argile de couleur blanche. Le feldspath est une variété de silicate et le quartz, une variété de silice (SiO_2).

Les céramiques techniques n'utilisent que très peu les substances minérales naturelles. Leur fabrication se fait à partir de matières premières élaborées par la chimie. Ce sont des oxydes métalliques qui prédominent, en particulier ceux de l'aluminium, du silicium, du baryum, du titane et du zirconium.

Matériaux céramiques	Matières premières	Utilisation
terre cuite	marnes et argiles	tuiles, briques. . .
faïences	argiles siliceuses	vaisselles, carreaux
porcelaines	argiles, kaolins, feldspath, quartz. . .	vaisselles de table, isolateur électrique. . . carreaux de dallage,
grès	argiles grésantes, kaolin. . .	instruments de chimie, poteries
céramique sanitaire	argiles, kaolin, feldspath, silice	éviers, lavabos, cuvettes de WC, baignoires

TAB. 2 – Composition de quelques céramiques traditionnelles.

Document n° 3 — Structure microscopique

Quels que soient les solides ioniques, les ions qui les constituent interagissent principalement par des forces électriques dont la résultante est attractive. Ces interactions ne sont pas orientées comme des liaisons chimiques, mais sont non directionnelles.

Ces ions peuvent être organisés à longue distance, ou seulement à courte distance. Dans le premier cas, la structure est dite cristallisée et dans l'autre elle est dite vitreuse (caractéristique des verres), tel que le montre la figure ci-contre.

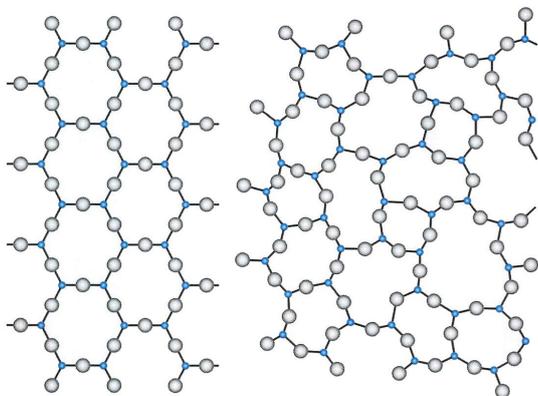


FIG. 18 – Deux représentations à deux dimensions d'un solide de formule SiO_2 .

Questions

1. Résistance à la corrosion

- 1.1. Quel est le constituant principal des verres ?
- 1.2. Quelle est la propriété principale du verre « Pyrex » ? Quel oxyde est responsable de cette propriété ?
- 1.3. Pourquoi le « cristal » est appelé « verre au plomb » ?

- 1.4. Quelle est la matière première principale de la plupart des céramiques traditionnelles ? Quel ion contient-elle ?
- 1.5. Compte tenu de toutes ces informations, proposer une explication au fait que verres et céramiques sont des matériaux inoxydables, au sens où ils ne réagissent pas avec le dioxygène de l'air.

2. Structure microscopique

- 2.1. Justifier que l'une des deux représentations de la figure fait apparaître une organisation à longue distance (caractéristique d'un cristal), quand l'autre fait apparaître une organisation à courte distance, mais pas à longue distance (caractéristique d'un verre).
- 2.2. Décrire en quelques phrases la structure microscopique d'un liquide et sa relation avec celle d'un verre qui subirait une hausse de température.
- 2.3. Pourquoi fait-on subir une « trempe » au verre fondu une fois qu'il a adopté la forme souhaitée lors de la fabrication d'un objet ?

3. Intérêt des céramiques

Les céramiques sont les matériaux les plus réfractaires qui existent ; ils restent solides jusqu'à des températures bien supérieures à $1400\text{ }^\circ\text{C}$, alors que les verres se ramollissent, que les métaux fondent et que les matières plastiques organiques ou le bois brûlent à des températures inférieures.

- 3.1. Pourquoi les céramiques ne peuvent-elles être mises en forme par moulage comme les métaux ?
- 3.2. Pourquoi les céramiques ne brûlent-elles pas ?
- 3.3. Donner des exemples d'objets en céramique en précisant, à votre avis, la façon dont ils ont été fabriqués.

9 Correction des derniers exercices (séance n° 29)

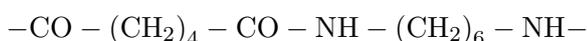
29.1 Le nylon

- 1.1.** Formule du Nylon-6,6, Nylon car il s'agit des initiales de New York et London, 6,6 car une telle molécule est formée d'un monomère comportant deux fois six atomes de carbone, entourant le groupe amide ici encadré :



Les crochets indiquent que le monomère se reproduit à l'identique des deux côtés, n fois, n étant le degré de polymérisation.

- 1.2.** Monomère :



- 1.3.** L'hexane-1,6-diamine présente une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ dont un groupe $-\text{OH}$ est labile, et une fonction amine primaire $-\text{NH}_2$ dont un atome d'hydrogène $-\text{H}$ est labile. Bilan, il s'agit d'une perte d'une molécule d'eau H_2O .

Au laboratoire, on utilise de préférence le dichlorure d'hexanedioyle, dont la réaction de polycondensation est rapide et totale. Dans ce cas particulier, la molécule éliminée est le chlorure d'hydrogène HCl .

- 1.3.1.** La chromatographie est une technique de séparation et d'identification basée sur la différence d'affinité d'un produit chimique pour, d'une part, une phase fixe en général formée d'une couche de silice déposée à la surface d'une plaque d'aluminium, et d'autre part, une phase mobile ou éluant, formée par un mélange de solvants.

La mise en œuvre consiste tout d'abord à déposer les produits chimiques sur la phase fixe, chacun sur un repère de la ligne de base (on dit que l'on effectue un spot). Dans un deuxième temps, la plaque est placée dans la cuve à chromatographie saturée en vapeurs d'éluant, une extrémité en contact avec l'éluant, c'est le développement ou élution, pendant laquelle l'éluant va migrer par capillarité le long de la plaque en entraînant plus ou moins les espèces chimiques.

Dans un troisième temps, la plaque est ôtée de la cuve, le front du solvant est repéré, et on repère les positions des espèces chimiques, en procédant éventuellement à une révélation (aux UV, ou aux vapeurs de diiode I_2) lorsque l'on suspecte des taches non colorées. Le résultat obtenu est le chromatogramme, on peut mesurer les distances de migration de l'éluant et des tâches, pour mesurer un rapport frontal, caractéristique de chaque espèce chimique, toutes choses égales par ailleurs.

- 1.3.2.** Masse molaire du monomère :

$$M_m = 12 \times 12 + 2 \times 16 + 2 \times 14 + 22 \times 1 \\ M_m = 226 \text{ g.mol}^{-1}$$

- 1.3.3.** Masse molaire du polymère : $M_p = 1,2 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; degré de polymérisation n :

$$n = \frac{M_p}{M_m} = \frac{1,2 \times 10^5}{226} = 531 \text{ mol}$$

- 2.1.** D'une part, le dichlorure d'hexanedioyle est en solution à 5% dans le dichlorométhane, toutes espèces insolubles dans l'eau, et donc qui forment la phase organique ;

D'autre part, l'hexane-1,6-diamine est en solution aqueuse, et indiqué dans les données physico-chimiques comme soluble dans l'eau, cette solution aqueuse forme la phase aqueuse.

En conclusion, on constate que l'on est en présence de deux phases non miscibles, car insolubles les unes dans les autres.

- 2.2.** La phase la plus dense est la phase organique (formée majoritairement de dichlorométhane, densité $d = 1,3$, et minoritairement de dichlorure d'hexanedioyle, densité $d = 1,1$). Cette phase doit être versée en premier.

En versant en second la phase aqueuse, on évite la formation d'une émulsion : les deux phases vont rester dans l'ordre dans lequel elles ont été introduites, à savoir la phase organique qui se décante, et la phase aqueuse qui surnage.

- 2.3.** Les deux phases n'étant pas miscibles, leur seul point de contact ou d'interface est la surface plane horizontale les séparant. C'est au niveau de cette interface que la réaction de polycondensation va pouvoir s'effectuer, les deux réactifs, l'un en solution dans le dichlorométhane, l'autre en solution aqueuse, se rencontrant à l'interface des deux phases.

- 2.4.** La fibre de nylon est obtenue à l'état solide.

- 2.5.** La solution est colorée en rose, teinte basique de la phénolphtaléine, indicateur coloré acido-basique. Cette teinte basique est atteinte dès $\text{pH} > 10$, par conséquent $\text{pH} > 7$: la solution est basique.

- 2.6.** Le lavage a pour but d'éliminer les restes de réactifs et de neutraliser à $\text{pH} = 7$ le solide formé.

Dans l'étuve, la fibre polymère est déshydratée, afin d'éliminer (par évaporation) les traces d'eau.

29.2 Verres et céramiques

- 1.1.** Le principal constituant des verres est la silice ou dioxyde de silicium SiO_2 .

1.2. Le verre « Pyrex » résiste aux chocs thermiques, c'est-à-dire aux variations brutales de température. Cette qualité s'explique par sa faible dilatation lorsque la température augmente, ce qui diminue les contraintes qui s'exercent lors d'un changement de température.

L'oxyde qui est responsable de cette propriété est l'oxyde de baryum B_2O_3 .

1.3. Le « cristal » est appelé « verre au plomb » car il contient une assez forte proportion d'oxyde de plomb PbO .

1.4. Les céramiques traditionnelles sont formées essentiellement d'argile, elle-même composée de silicates hydratés SiO_4^{2-} .

1.5. On constate que les verres et les céramiques sont formés principalement d'oxydes. Ils n'incorporent aucun métal à l'état natif, susceptible de subir une oxydation.

2.1. La représentation de gauche de la figure fait apparaître une organisation à courte et à longue distance : un même motif se répète identique à lui-même, les atomes ou les ions occupent une position moyenne qui est toujours la même (mais attention, ils ne sont pas immobiles, à moins d'être à 0 K!), il s'agit d'une structure cristalline.

La représentation de droite de la même figure fait apparaître une organisation à courte distance, puisque les atomes ou les ions sont toujours disposés selon le même enchaînement, ils ont toujours le même nombre et la même nature de plus proches voisins. En revanche l'organisation à longue distance est perdue, les entités n'occupent pas toujours le même emplacement, tout en restant néanmoins liés entre eux, les liaisons s'effectuant entre plus proches voisins de natures différentes. Il s'agit d'une structure caractéristique d'un verre.

2.2. Dans un solide, les atomes, ions ou molécules occupent des positions moyennes fixes. Ce n'est plus le cas dans un liquide, dans lequel les entités sont libres de se déplacer, tout en restant au contact les unes des autres, dans ce que l'on appelle une phase condensée.

2.3. La « trempe » n'a pas le même sens adopté en chimie (ralentir une réaction en jouant sur le facteur cinétique température). Le but est ici de figer à la fois une forme et une structure microscopique. La

silice peut être mise en forme une fois fondue, mais si on la laisse refroidir doucement elle retrouve la forme cristalline et donc l'aspect du sable. En la refroidissant brutalement les cristaux n'ont pas le temps de se former et le solide obtenu conserve la structure microscopique d'un liquide, en plus d'être transparent. Ainsi un verre n'est pas un solide mais un liquide très pâteux. C'est la raison pour laquelle les vitres de quelques dizaines d'années offrent une image déformée par l'écoulement du verre sous l'effet de la gravité.

3.1. Pour pouvoir mouler les céramiques, il faut trouver un moule formé d'un matériau encore plus réfractaire. Or le texte ne laisse aucun doute sur le fait qu'un tel matériau n'existe pas encore.

3.2. Par analogie avec les verres (question 1.5), on peut supposer que les céramiques sont inoxydables. Plus prosaïquement on peut simplement répondre que les céramiques ne sont pas formées de chaînes carbonées comme le bois ou les matières plastiques.

3.3. Une assiette, une tasse, un vase sont des objets en céramique du quotidien. Savez-vous comment on fabrique une poterie en céramique ? L'argile humide est moulé, puis cuit à haute température.

Grille (exercice 29.2)

- La silice SiO_2
- Le Pyrex résiste aux chocs thermiques
- Oxyde de bore B_2O_3
- 30 % d'oxyde de plomb PbO dans le cristal
- Argiles
- Des ions SiO_4^{2-}
- Ne contiennent pas de métaux à l'état natif
- Figure 1 = état cristallin
- Figure 2 = état vitreux
- Liquide = molécules au contact
- Verre à haute température = liquide
- Fige les atomes dans un état vitreux
- Céramiques plus réfractaires que les métaux
- Rien à oxyder donc pas de combustion
- Tasse : moulage, cuisson, façonnage

Total .../15

Note .../5