



XXXI° OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE « COUP DE COEUR »

3 décembre 2014

REEMPLIR EN LETTRES MAJUSCULES,

LISIBLEMENT et COMPLETEMENT

Si cette page de garde n'est pas ENTIEREMENT remplie, votre copie ne sera pas corrigée.

M., Mlle
(rayer la mention inutile)

NOM :

Prénom :

Date de naissance :

Adresse :

Code postal et ville :

N° tél. du candidat :

N° portable :

Adresse Mail :

Lycée :

Classe :

Professeur de Chimie :

XXXI° OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE « COUP DE COEUR »

3 Décembre 2014

- Durée : 2 h
- Le sujet comporte 4 parties qui sont indépendantes.
- Les données et documents nécessaires aux réponses ainsi que des compléments de cours sont placés en annexe.
- Répondre directement sur le sujet qui sera le seul document corrigé (ne pas rendre l'annexe).

"Chimie, énergie et aéronautique".

Sommaire

1. Le kérosène, carburant d'un avion

- 1.1. Du pétrole au kérosène
- 1.2. Quelques constituants du kérosène
- 1.3. Combustion du kérosène
- 1.4. Bilan « carbone »

2. L'avenir avec les biocarburants de nouvelle génération

- 2.1. Synthèse d'un biodiesel
- 2.2. Le Farnésane
- 2.3. Biodiesel et farnésane en aéronautique ?

3. Les batteries dans un avion

- 3.1. Pile nickel-cadmium du laboratoire
- 3.2. L'accumulateur Ni-Cd
- 3.3. L'accumulateur Li-ion

4. Un crime à l'aéroport de Toulouse Blagnac, l'enquête de Valentin

- 4.1. Détermination de la nature du liquide par chromatographie en phase gazeuse
- 4.2. Identification par spectroscopie de l'un des composés du liquide

Introduction

Le transport aérien représente aujourd'hui environ 8 % de la consommation du pétrole et 2 à 3 % des émissions de CO₂. On devrait observer, d'une part une augmentation de la consommation mondiale de carburants pour l'aéronautique résultant de l'accroissement du trafic aérien, mais aussi, d'autre part, une amélioration des performances des moteurs.

*Les moteurs à turbines de la majorité des avions civils utilisent du kérosène aéronautique, le Jet A1, un mélange complexe obtenu par distillation du pétrole. Les caractéristiques physico-chimiques d'un carburant aéronautique (ou « jet fuel » en anglais) sont définies par une norme internationale, A.S.T.M (cf. **annexe 2**) pour garantir la sécurité du transport aérien.*

La diminution des ressources d'énergie fossile et la sauvegarde de la qualité de l'environnement nécessitent la recherche de carburants alternatifs. L'application directe dans un jet fuel de carburants alternatifs initialement développés pour le transport terrestre (bioéthanol, biodiesel) n'est pas satisfaisante car ces carburants ne répondent pas aux normes actuelles. La communauté aéronautique se tourne donc vers des carburants de type « drop-in », c'est-à-dire un carburant pouvant se substituer au carburant aéronautique conventionnel, en partie ou en totalité, avec le minimum de modifications des avions et des moteurs existants ou en développement. Ces carburants devront être renouvelables et obéir à des critères de développement durable.

En particulier la dernière révision de la norme internationale rend désormais possible l'utilisation d'un biocarburant qui pourra contenir jusqu'à 10 % de farnésane, une molécule issue de la transformation de sucres.

Les batteries sont également une source d'énergie dans un avion. Elles assurent notamment le démarrage du moteur auxiliaire de puissance, APU (qui sert au démarrage des moteurs de l'avion), la stabilisation du réseau et le secours énergétique pour l'avionique.

1. Le Kérosène, carburant d'un avion

Les données nécessaires aux réponses de cette partie se trouvent en annexes 1, 2 et 3

*Le **kérosène** est principalement constitué d'hydrocarbures contenant des alcanes (C_nH_{2n+2}) de formule chimique allant de C₁₀H₂₂ à C₁₄H₃₀*

La combustion complète d'un hydrocarbure engendre la formation de dioxyde de carbone, CO₂ et de l'eau. La combustion incomplète d'un carburant peut engendrer la formation d'autres composés tels que : CO, SO₂, SO₃, NO, NO₂, N₂O₃, soufre...

Pour séparer les différents hydrocarbures présents dans le pétrole brut, une étape de distillation est nécessaire. Ce procédé de séparation partielle aboutit à l'obtention des coupes de pétrole.

1.1 Du pétrole au kérosène

1.1.1 Quelle est l'origine du pétrole. Le pétrole est-il une matière première renouvelable ?

3 points

1.1.2 Quels sont les atomes constituant les hydrocarbures (nom et symbole) ?

2 points

1.1.3 Expliquer le principe d'une distillation fractionnée.

3 points

1.2 Quelques constituants du kérosène

1.2.1 Ecrire la formule semi-développée de l'alcane linéaire de formule brute $C_{10}H_{22}$ (n-décane).

1 point

1.2.2 Ecrire la formule semi-développée puis topologique du 2,5-diméthyl-octane. C'est un isomère du n-décane, de quel type d'isomérisation s'agit-il ?

5 points

1.2.3 Le 2,5-diméthyl-octane possède un carbone asymétrique, l'indiquer par une * sur la formule semi-développée.

1 point

1.2.4 Donner la représentation de Cram d'un des deux énantiomères du 2,5-diméthyl-octane (se placer autour du carbone asymétrique)

3 points

1.3 Combustion du kérosène

1.3.1 Quelle est l'origine des oxydes d'azote NO_x libérés lors de la combustion incomplète d'un carburant ?

2 points

- 1.3.2 Ecrire l'équation de réaction de combustion complète d'une mole de kérosène assimilé à un alcane de formule brute $C_{11}H_{24}$.

4 points

- 1.3.3 Le pouvoir calorifique inférieur (cf. annexe 3) d'un kérosène est d'environ 43 MJ.kg^{-1} . En déduire l'énergie libérée en J.mol^{-1} de la réaction de combustion précédente.

3 points

1.4 « Bilan carbone »

La DGAC (Direction Générale de l'Aviation Civile) a mis à disposition des voyageurs un calculateur d'émissions de CO_2 de l'aviation (<http://eco-calculateur.aviation-civile.gouv.fr>)

On peut donc simuler la quantité de CO_2 émis par passager pour un vol Paris, Orly – Toulouse, cette quantité étant une valeur moyenne dépendant de nombreux facteurs (nombre moyen de passagers, type d'avion, fret, météo...). Une partie des résultats de cette simulation est donnée ci-contre.

Vol Toulouse – Paris, Orly	
Distance moyenne Toulouse – Paris, Orly	570 km
Nombre moyen de passagers	110
Consommation moyenne en kérosène par passager	5,2 L pour 100 km

- 1.4.1 Calculer la masse moyenne de kérosène (type Jet A1, de masse volumique d'environ $0,80 \text{ kg.L}^{-1}$) utilisé lors de ce vol ?

4 points

- 1.4.2 En utilisant l'équation de la réaction de combustion, (question 1.3.2.), donner l'ordre de grandeur de la masse de dioxyde de carbone libérée dans l'atmosphère par passager lors de ce vol (détailler votre raisonnement)

6 points

- 1.4.3 La valeur indiquée par le calculateur de la DGAC donne une valeur supérieure à celle trouvée à la question précédente (90 kg de CO₂ émis/passager). Quelle(s) hypothèse(s) peut on faire pour justifier ce résultat ?

2 points

2. L'avenir avec les biocarburants de nouvelle génération

Les biocarburants, produits à partir de la biomasse, sont utilisés sous forme d'additifs ou de complément aux carburants fossiles (gazole, essence, ou kérosène). Il existe deux grandes filières de production des biocarburants pour le transport routier : la filière éthanol qui comprend l'éthanol pour les véhicules à essence et la filière des huiles végétales avec l'EMHV (esters méthyliques d'huiles végétales) pour les véhicules diesel, noté biodiesel. On distingue trois générations de biocarburants selon l'origine de la biomasse utilisée et les procédés de transformation associés.

2.1 Synthèse d'un biodiesel (ou Diester® en France)

Les données nécessaires aux réponses de cette partie se trouvent en annexes 1 et 4

2.1.1 Extraction d'huile végétale pure

Mode opératoire

Etape 1 :

- Chauffer à reflux, modérément pendant 30 minutes, 10 g de graines de colza bien broyées, immergées dans un solvant adapté.
- Filtrer sur Büchner et rincer les graines avec 10 mL de ce solvant.

Etape 2 :

- Transvaser le filtrat dans une ampoule à décanter et séparer les 2 phases.
- Extraire la phase aqueuse avec 10 mL de solvant organique.
- Introduire les phases organiques réunies dans l'ampoule à décanter.
- Ajouter 50 mL d'une solution de chlorure de sodium saturée, agiter puis séparer les deux phases par décantation.
- Sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre.

Étape 3 : Distiller la phase organique.

2.1.1.1 Quel est le rôle du chauffage à reflux ?

2 pts

2.1.1.2 Faire un schéma annoté du chauffage à reflux utilisé dans l'étape 1.

6 pts

2.1.1.3 Pour l'étape 1, choisir dans la liste des solvants donnés en **annexe 4**, celui qui est le plus adapté. Justifier avec précision ce choix.

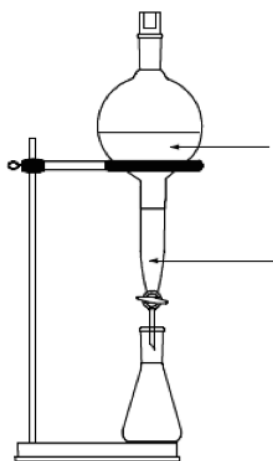
4 pts

2.1.1.4 Quel est le rôle de la filtration sur Büchner ?

2 pts

2.1.1.5 Compléter le schéma du montage de l'étape 2 en indiquant la nature et la composition des phases. Pourquoi observe-t-on 2 phases ?

6 pts



2.1.2 Transformation des huiles végétales semi-raffinées

La transestérification est la technique classique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de microalgues réagissent avec un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur.

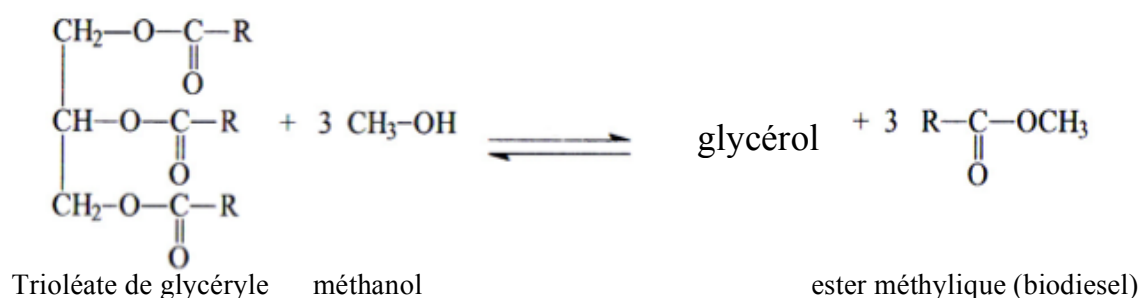
- 2.1.2.1 Les huiles végétales sont constituées d'un mélange de triglycérides (triesters du glycérol). A quelle famille de biomolécules les huiles végétales appartiennent-elles ?

1 point

- 2.1.2.2 En nomenclature officielle, le glycérol s'appelle le propane-1,2,3-triol. Écrire sa formule semi-développée.

2 points

Les triglycérides de l'huile de colza subissent une transestérification par réaction avec le méthanol pour donner des monoesters méthyliques. On supposera que l'huile de colza, constituée uniquement de trioléate de glycéryle, conduit à l'ester méthylique (le biodiesel) selon l'équation de la réaction suivante :



avec R : - C₁₇H₃₁

- 2.1.2.3 Calculer la masse maximale d'ester méthylique que l'on peut théoriquement obtenir à partir d'une masse $m = 1000$ kg d'huile de colza, en supposant la réaction totale (détailler votre raisonnement : relations littérales et résultat numérique).

6 pts

- 2.1.2.4 Le volume d'ester méthylique obtenu est $V = 750 \text{ L}$. Calculer le rendement de la réaction de transestérification (détailler votre raisonnement : relations littérales et résultat numérique).

6 pts

2.2 Du sucre de canne au Farnésane

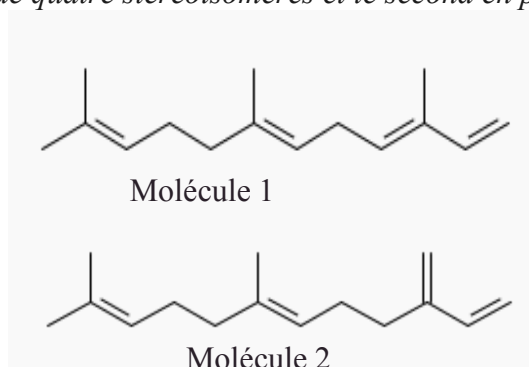
« Un vol Toulouse-Paris à la canne à sucre : Un vol Toulouse-Orly d'*Air France* a été assuré pour la première fois ce mardi avec 10 % d'un biocarburant à base de canne à sucre, le Farnésane... l'opération sera renouvelée une fois par semaine pendant un an. » (Le Figaro, 22/10/2014)

Pour produire des biocarburants avancés on utilise les biotechnologies. Il s'agit d'extraire les sucres issus de plantes (canne à sucre...) et de les faire fermenter. Le farnésène ainsi obtenu est hydrogéné, pour conduire au farnésane qui peut être directement incorporé dans le diesel ou dans les carburants pour l'aviation sans modification technique des moteurs.

Les données nécessaires aux réponses de cette partie se trouvent en annexe 2

2.2.1 A propos du farnésène

« Un **farnésène** est l'un des six stéréoisomères de deux isomères appelés α -farnésène et β -farnésène : le premier possède quatre stéréoisomères et le second en possède deux » (Wikipédia)



2.2.1.1 Donner la formule brute des molécules 1 et 2.

2 points

Molécule 1	Molécule 2

2.2.1.2 Pourquoi dit-on que ce sont des isomères ?

2 points

2.2.1.3 Quelle relation d'isomérisie il y a-t-il entre ces 2 molécules ?

2 points

2.2.1.4 Combien de stéréoisomères de configuration la molécule 1 possède-t-elle ? Comment les nomme-t-on ?

2 points

2.2.1.5 Représenter le stéréoisomère de configuration de la molécule 2.

3 points

2.2.2 A propos du farnésane

Le farnésane est le 2,6,10-trimethyldodécane (dodécane : 12 atomes de carbone pour la chaîne principale).



Farnésane

2.2.2.1 Ecrire la formule semi-développée du farnésane. Quelle est sa formule brute ?

2 points

2.2.2.2 Combien de stéréoisomères de configuration peut-on envisager ? Argumenter votre réponse.

4 points

2.3 Biodiesel et farnésane en aéronautique ?

Utiliser les informations données dans le sujet et dans l'annexe 3

2.3.1 Expliquer pourquoi l'éthanol et le biodiesel ne sont pas utilisés actuellement en aéronautique (votre réponse doit être argumentée).

4 points

2.3.2 Qu'entend-on avec « trois générations de biocarburants » ?

3 points

3. Les batteries dans un avion

Dans un article du monde du 15 février 2013, on peut lire : « Airbus a tranché ! L'avionneur européen a annoncé, vendredi 15 février, qu'il "renonce à installer des batteries au lithium-ion" sur son futur avion long-courrier A350. A la place, Airbus va activer son "plan B" et installer des batteries au cadmium. Une technologie plus ancienne, moins performante, mais aussi plus éprouvée. Cette décision de l'avionneur européen intervient alors que les autorités de l'aviation enquêtent sur les incidents à répétition qui ont provoqué l'interdiction de vol, depuis le 17 janvier, du Boeing 787. Par deux fois, le 9 puis le 16 janvier, les batteries au lithium de deux Dreamliner ont pris feu obligeant les avions à atterrir en urgence».

Les données nécessaires aux réponses de cette partie se trouvent en annexes 1 et 5

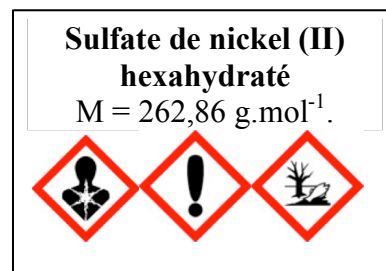
3.1 Pile nickel-cadmium du laboratoire

La pile nickel-cadmium est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples oxydant-réducteur $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}$ et $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}$.

Chaque demi-pile contient 20 mL de solution aqueuse de même concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- l'une de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) à $\text{pH}=0$
- l'autre de sulfate de cadmium ($\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) à $\text{pH}=0$

- 3.1.1 Elaborer le mode opératoire permettant de préparer 100,0 mL d'une solution de sulfate de nickel de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de sulfate de nickel hexahydraté, solide, dont l'étiquette est reproduite ci-contre. Toute la verrerie de base de laboratoire peut être utilisée.



6 points

3.1.2 Sachant que l'électrode positive est constituée par l'électrode de nickel, représenter la pile $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} // \text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$, et faire apparaître le déplacement des porteurs de charge.

4 points

3.1.3 Quel type de réaction se produit à l'anode ?

1 point

3.1.4 Quel type de réaction se produit à la cathode ?

1 point

3.1.5 Ecrire la réaction qui se produit à chaque électrode puis la réaction globale.

3 points

3.1.6 Quel est le rôle du pont salin ?

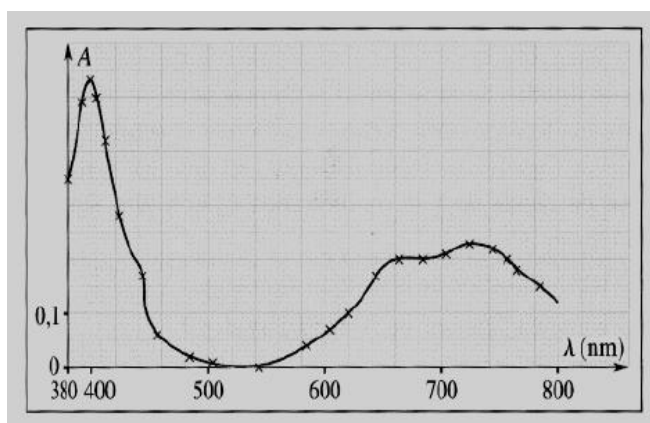
2 points

3.1.7 On laisse débiter la pile. Comment évolue la concentration en ions Nickel ?

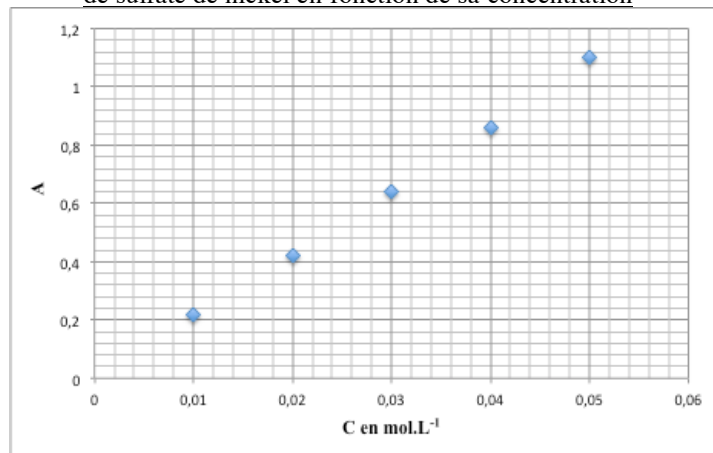
2 points

Pour vérifier cette évolution, on utilise un spectrophotomètre. On obtient alors les 2 documents ci-dessous donnant respectivement l'évolution de l'absorbance d'une solution de sulfate de nickel, $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$, en fonction de la longueur d'onde et l'évolution de l'absorbance à 400 nm en fonction de la concentration en ion nickel.

Doc.1 : Spectre d'absorption d'une solution de sulfate de nickel



Doc.2 : Evolution de l'absorbance à 400 nm d'une solution de sulfate de nickel en fonction de sa concentration



3.1.8 Rappeler la loi de Beer-Lambert.

2 points

3.1.9 Donnez l'équation de la courbe représentant la fonction $A = f(C)$.

4 points

3.1.10 A une date t_1 , on mesure $A = 0,95$. Quelle est la concentration en ions nickel de l'électrolyte à cette date t_1 ? Ce résultat est-il cohérent avec la réponse donnée à la question 3.1.7. ?

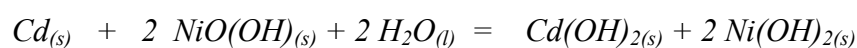
3 points

3.2 L'accumulateur Ni-Cd

L'électrolyte de la batterie Nickel-Cadmium est en fait une solution très alcaline. De ce fait la force électromotrice de la pile est alors de 1,35V.

(-) acier | $\text{Cd}_{(s)}$, $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ | $\text{Li}(\text{OH})_{\text{aq}}$ | $\text{NiO}(\text{OH})_{(s)}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ | acier (+)

La réaction de décharge de l'accumulateur est alors :



3.2.1 Quelle est la différence entre une pile et un accumulateur ?

1 point

3.2.2 Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (expressions littérales).

4 points

Équation		$\text{Cd}_{(s)} + 2\text{NiO}(\text{OH})_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$					
	Avancement	Quantités de matière (mol)					Quantité d'électrons échangés (mol)
État initial	x = 0	n ₀	excès	excès	n ₂	n ₃	0
En cours de réaction							
État final							

3.2.3 Le cadmium étant le réactif limitant, donner la relation entre la quantité de matière initiale de cadmium, notée n_0 , et la quantité de matière d'électrons échangés lorsque la réaction est terminée.

2 points

3.2.4 Déterminer la quantité maximale d'électricité que peut débiter cet accumulateur pour une masse initiale de cadmium égale à $m = 2,0 \text{ g}$.

6 points

Un fabricant propose des piles rechargeables Ni/Cd de capacité 800 mAh pouvant être rechargées en 15 minutes.

3.2.5 Quelle est la valeur de la capacité de cette pile en unité SI ?

2 points

- 3.2.6 L'accumulateur étant totalement déchargé, on veut obtenir à nouveau, une capacité de 800 mAh. Quelle est l'intensité nécessaire en courant constant pour réaliser la charge rapide en 15 minutes ?

2 points

3.3 L'accumulateur Li-ion

La plupart des équipements électroniques nomades actuels (ordinateur, téléphones portables, appareils photo...) sont équipés de batteries lithium-ion. Le lithium, métal alcalin, est trop réactif pour être utilisé sous forme de métal. Ces piles rechargeables contiennent uniquement des ions Li^+ .

Lors de la décharge de l'accumulateur Li-ion, l'électrode de graphite est le lieu de la réaction d'équation : $\text{Li (graphite)} \rightarrow (\text{graphite}) + \text{Li}^+ + \text{e}^-$.

A l'autre électrode a lieu la réaction d'équation : $\text{NiO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NiLiO}_2$.

- 3.3.1 Le lithium est-il oxydé ou réduit à l'électrode de graphite ? En déduire le nom de cette électrode et le signe de ce pôle.

2 points

- 3.3.2 Ecrire l'équation de la décharge de cette batterie

2 points

- 3.3.3 La capacité d'une pile de téléphone portable est de 4160 C. En supposant que la tension aux bornes de la pile est de 3,7 V lors de son fonctionnement, quelle est l'énergie électrique que peut fournir cette pile ? Donner sa valeur en Wh. Sachant que la masse de cette batterie est de 23 g, retrouver la valeur de la densité massique d'énergie électrique des batteries Lithium/ion.

6 points

3.4 Conclusion

3.4.1 Quel est l'intérêt pour une compagnie aérienne d'utiliser des batteries lithium-ion ?

2 points

3.4.2 Quels problèmes peut-on rencontrer lors de leurs utilisations ?

2 points

4. Un crime à l'aéroport de Toulouse Blagnac, l'enquête de Valentin

Aéroport de Toulouse-Blagnac

Effervescence inhabituelle en bout de piste : c'est un ballet de véhicules de pompiers, de police, ambulance

AF ... ZZZZZ ... Autorisation d'atterrir ; parking en bout de piste. Vous allez être pris en charge par la cellule de crise EBOLA. Vous êtes placés en quarantaine et confinés dans l'appareil jusqu'à plus amples informations.

Reçu fort et clair.

Autour des véhicules, les personnels s'activent ; certains sont engoncés dans des tenues étanches contre les risques biologiques.

Quelques minutes plus tard, ils sont à bord de l'aéronef où l'anxiété est palpable dans la cabine. Ils approchent du corps sans vie d'un passager pour l'évacuer en caisson vers l'hôpital pour réaliser des analyses et déterminer s'il était porteur du virus EBOLA.

Au bout de quelques heures, deux nouvelles parvinrent à l'aéroport :

- *la victime n'était pas porteuse du virus ebola ce qui soulagea tout le monde ; mais, ce n'est pas pour autant que les passagers purent quitter l'aéroport*
- *l'homme avait été empoisonné à la ricine.*

Les passagers furent accueillis dans les salons de l'aérogare et un repas leur fût servi pour les faire patienter pendant que la police scientifique procédait à l'inspection de la scène de crime.

De nombreux scellés furent recueillis et la police s'intéressa plus particulièrement à une ampoule contenant un liquide incolore.

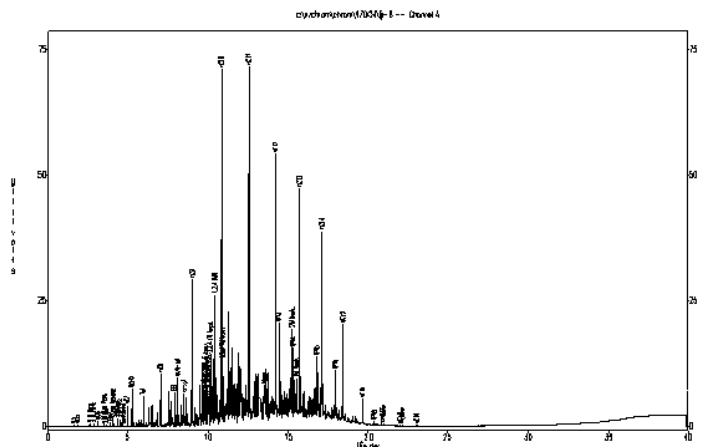
Valentin : « Cette affaire est extrêmement curieuse ; nous en saurons un peu plus après l'analyse du contenu de l'ampoule. Clovis, ce travail prime sur tout le reste ; on ne peut pas garder indéfiniment les passagers dans les salons de l'aéroport ».

Clovis : « Entendu, patron ; je vous apporte les résultats le plus rapidement possible ».

Valentin : « Pendant ce temps, je vais me renseigner sur la victime ».

4.1 Détermination de la nature du liquide par chromatographie en phase gazeuse

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet d'obtenir le chromatogramme représenté ci-dessous.



4.1.1 Expliquer en quelques lignes le principe de la CPG à l'aide de la **documentation de l'annexe 6** et de vos connaissances.

4 pts

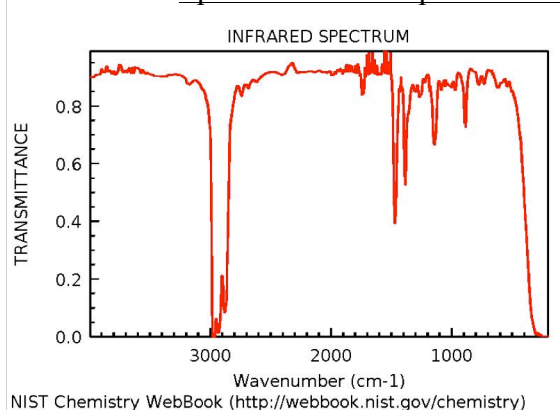
4.1.2 Identifier le liquide contenu dans l'ampoule. Justifier. Quel est son usage ?

3 pts

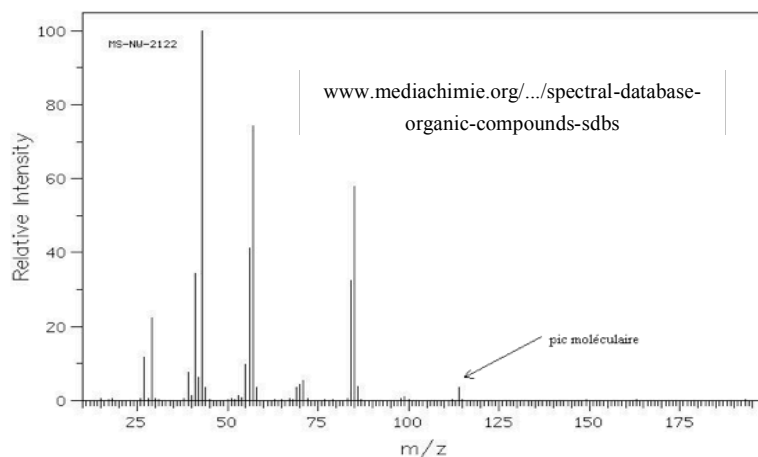
4.2 Identification par spectroscopie de l'un des composés du liquide

Clovis a obtenu dans le laboratoire de police scientifique le spectre infrarouge et le spectre de masse de l'un des composés du liquide contenu dans l'ampoule

Spectre IR du composé étudié



Spectre de masse du composé



4.2.1 A l'aide de la documentation donnée **en annexe 6**, interpréter le spectre infra rouge et le spectre de masse de ce composé.

Spectre infra rouge :

2 points

Spectre de masse :

2 points

4.2.2 Proposer une formule brute (justifier votre démarche).

4 points

4.2.3 Sachant que cet hydrocarbure possède une ramification méthyle et un carbone asymétrique, donner sa formule semi-développée.

6 points