

XXXI° OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE « COUP DE COEUR »

3 Décembre 2014

"Chimie, énergie et aéronautique".

Annexes

Annexe 1 : Données générales

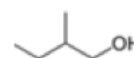
- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :
H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Ni = 58,7 ; Cd = 112,4
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ avec C, symbole du Coulomb, unité de la charge électrique
- Constante de Faraday : quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons.
 $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Annexe 2 : Représentation de molécules – Isomérisation et Stéréoisomérisation

Représentation topologique

Dans cette représentation, les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène liés à ces atomes de carbone ne sont pas représentés, par contre on indique les autres atomes (O, N...) ainsi que les hydrogènes liés à ces autres atomes. Le nombre d'atomes d'hydrogène se déduit du fait que chaque atome de carbone forme quatre liaisons.

2-méthylbutan-1-ol



Représentation de Cram : elle permet de représenter les molécules dans l'espace.

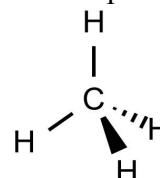


représente une liaison qui pointe vers l'arrière



représente une liaison qui pointe vers l'avant

Un trait plein — représente une liaison située dans le plan de la figure.

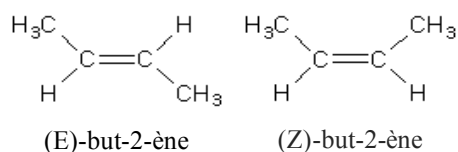


Exemple du méthane

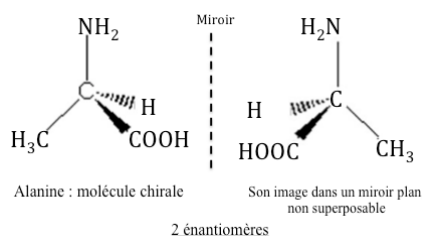
Quelques définitions utiles en stéréoisomérisation.

- Deux isomères de constitution ont la même formule brute, mais une formule semi-développée plane différente. On distingue les isomères de chaîne, de position et de fonction.

- **Deux stéréoisomères** ont la même représentation plane (formule semi-développée) mais des représentations spatiales différentes.
- **Stéréoisomérisation Z/E** : Cette stéréoisomérisation est liée à la présence d'une double liaison dans une molécule (il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison). Chaque atome de carbone engagé dans la double liaison est lié à 2 groupes d'atomes différents.



- On appelle atome de **carbone asymétrique**, **C***, un atome de carbone tétraédrique lié à quatre substituants différents. Toute molécule possédant **un seul** carbone asymétrique est chirale.
- Une **molécule est chirale** si elle est non superposable à son image dans un miroir plan.
- **Deux énantiomères** forment un couple de stéréoisomères de configuration qui sont images l'un de l'autre par rapport à un miroir plan.



Annexe 3 : Carburants pour l'aéronautique

Document 1 : Norme A.S.T.M pour un carburant aéronautique

- Pouvoir calorifique élevé supérieur à 42,8 MJ/kg. Cette grandeur revêt une importance primordiale pour le jet-fuel car elle impacte directement le rayon d'action de l'aéronef en minimisant la masse de carburant nécessaire.
- Point de congélation très bas inférieur à - 47 °C afin de conserver le carburant liquide en vol de croisière.
- Point éclair supérieur à 38°C.
- D'autres propriétés telles que le contenu en soufre, viscosité, stabilité à l'oxydation ou la densité du carburant sont également définies.
- À ces contraintes doivent être ajoutées celles liées aux aspects environnementaux tels que les émissions de gaz à effet de serre ou les émissions de polluants (NOx, particules, etc.) et les contraintes économiques.

Document 2 : Caractéristiques de quelques carburants

Carburant	Jet A1	Biodiesel (issu de graines de colza)	Ethanol
Pouvoir calorifique* MJ/kg	43	34	27
Masse volumique (kg/L)	0,8 (moyenne)	0,860	0,789
Point éclair** (°C)	≈ 50	183	13
T _{fusion} (°C)	- 47	-12	- 117
Stabilité à l'oxydation	Bonne	Non compatible avec la norme	Bonne

***Pouvoir calorifique inférieur d'un carburant (PCI)**

On appelle « pouvoir calorifique inférieur PCI », exprimé généralement en MJ.kg^{-1} , l'énergie libérée par la combustion d'une unité de masse de carburant gazeux, les produits de la réaction étant gazeux. Plus ce pouvoir est élevé et plus le carburant libère de l'énergie.

****Point éclair** : température au dessus de laquelle des vapeurs de carburant peuvent s'enflammer en présence d'une flamme.

Annexe 4 : synthèse d'un biodiesel

Masses molaires moléculaires :

- Trioléate de glycéryle : $M_T = 884,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Ester méthylique d'acide gras (biodiesel) : $M_{\text{bioester}} = 296,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Densité et masse volumique

- Huile de colza : $d = 0,91$
- Ester méthylique (biodiesel) : $\rho_{(\text{biodiesel})} = 8,80 \times 10^2 \text{ g.L}^{-1}$

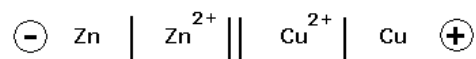
Extraction de l'huile de colza : choix du solvant

Solvant	Eau	Ethanol	Cyclohexane	Tétrachlorométhane
Solubilité de l'huile de colza	Insoluble	Insoluble	Très soluble	Très soluble
Densité	1	0,79	0,78	1,33
Miscibilité avec l'eau		Miscible	Non miscible	Non miscible
Sécurité			  	 

Annexe 5 : Batteries des avions

Représentation formelle d'une pile.

La représentation formelle d'une pile est obtenue en plaçant la borne négative à gauche et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin est représenté par une double barre.



Exemple de la pile Cu / Zn

Principales caractéristiques d'un accumulateur (d'après dossier de presse CEA 2010).

- **La charge électrique**, Q , est la quantité d'électrons que peut contenir l'accumulateur, elle s'exprime en Coulomb (C) dans le système international des unités (SI), mais on utilise couramment l'ampère-heure ($1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$).
- On rappelle que $Q = I \times \Delta t$ avec I intensité du courant supposé constant, qui circule dans la pile pendant le temps Δt . Q s'exprime en Coulomb (C), I en Ampère (A) et Δt en seconde (s).
- **La capacité** d'une pile correspond à la charge électrique maximale fournie par l'accumulateur lors de sa décharge ; pour certaines technologies employées, cette capacité diminue progressivement au fur et à mesure des cycles de l'accumulateur (vieillessement).

- Alors que la charge électrique n'est comparable que pour des tensions égales, la notion **d'énergie stockée** permet de comparer différents types d'accumulateurs de tensions différentes ; elle se mesure en wattheure (Wh).
- La **densité d'énergie massique (ou volumique)**, en wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure par litre, Wh/L), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur. Elle va définir son autonomie.
- La **cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, (nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale).

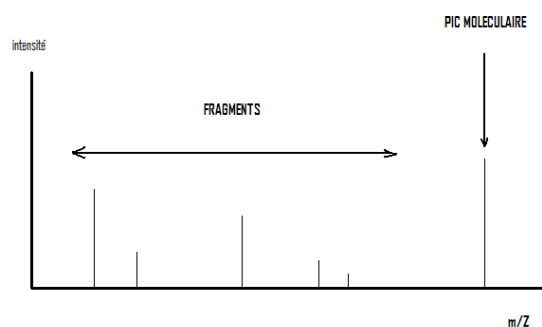
Caractéristiques de quelques piles

Technologie	Tension nominale (V)	Densité d'énergie massique Wh/kg	Nombre de cycles	Avantages	Inconvénients
Plomb/acide	2,2	30 – 40	500 – 800	Bas prix	Lourd
Nickel/cadmium	1,2	40 - 60	1000 - 1500	Charge rapide, durée de vie	Autodécharge (de moins en moins)
Lithium/ion (Li/ion)	3,7	160 -200	1200	Faible autodécharge, léger.	Charge problématique, instable.

Annexe 6

Document 1 : principe de la spectrométrie de masse.

- La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet de déterminer la masse molaire moléculaire d'une espèce chimique et d'analyser sa structure.
- Par ionisation, on crée des fragments moléculaires ionisés obtenus par rupture de certaines liaisons de la molécule.
- Le spectre représente, en ordonnée, l'abondance relative des différents ions en fonction du rapport m/Z des ions formés où Z représente la charge des ions. Le pic moléculaire correspond à M/Z , avec M , la masse molaire moléculaire de la molécule (en général $Z = 1$).



Document 2 : Chromatographie.

- La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation d'espèces d'un mélange basée sur les différences d'affinités des substances à analyser pour deux phases, l'une fixe, l'autre mobile.
- La phase mobile se déplace à travers la phase stationnaire. Elle peut être constituée par un gaz (gaz vecteur) ou un liquide (éluant). La phase stationnaire retient plus ou moins fortement les substances contenues dans l'échantillon en raison des interactions faibles entre les différentes espèces et la phase fixe.
- Chaque composé possède une vitesse caractéristique de migration qui permet de le séparer et de l'identifier. Elle dépend fortement de la nature de chacune des phases.

Document 3 : chromatographie HPLC

La colonne est remplie à l'aide de la phase stationnaire. La phase mobile est un gaz de faible viscosité (Hélium en général).

L'échantillon étudié est introduit à l'aide d'une seringue dans l'injecteur et entraîné par le gaz vecteur après un préchauffage.

Sur le chromatogramme obtenu apparaît, en abscisse le temps de rétention noté t_R en minutes (temps mis par le soluté pour sortir de la colonne c'est à dire le temps écoulé entre l'injection et le maximum du pic du composé élué). Ce temps varie en fonction du débit, de la température d'élution, de la composition de la phase mobile.

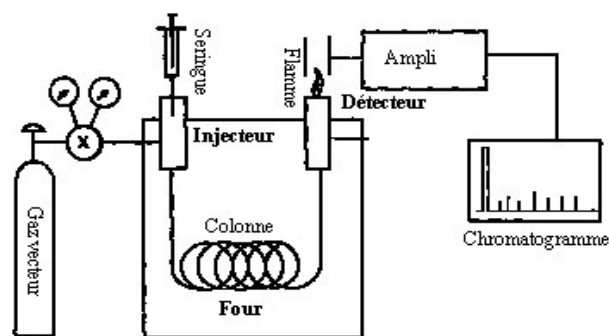


Schéma simplifié du chromatographe en phase gazeuse

Document 4 : IR - Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation

- En spectroscopie infrarouge on définit le **nombre d'onde** : $\sigma = 1/\lambda$ exprimé en général en cm^{-1} .
- Le spectre IR représente en ordonnée la transmittance (T exprimée en %) en fonction du nombre d'onde σ (en cm^{-1}). Par conséquent si $T = 100\%$ alors l'absorbance est nulle.
- Un spectre infrarouge renseigne sur la **nature des liaisons** présentes dans une molécule et donc sur ses **groupes caractéristiques**.

Table de données

Liaison + environnement	Nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
N-H amine	3100-3500	m
N-H amide	3100-350	F
C _{tri} -H	3030-3100	m
C _{tét} -H	2800-3000	F
C _{tri} -H aromatique	3000-3100	
C _{tri} -H aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	F à m ; large
C=O ester	1700-1740	F
C=O amide	1650-1740	
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
C=O acide	1680-1710	F
N-H amine ou amide	1560-1640	F ou m

C_{tet} signifie C_{tétragonal} ; C_{tri} signifie C_{trigonal} ($>C=$) ; C_{di} signifie C_{digonal}

Document 5 : Chromatogrammes de quelques carburants.

Figure 1. Kérosène I

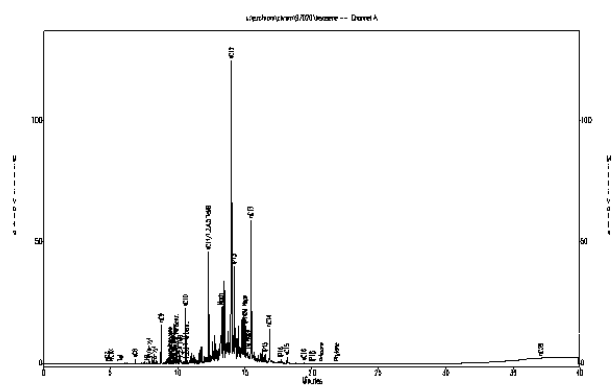


Figure 2. Diesel fuel

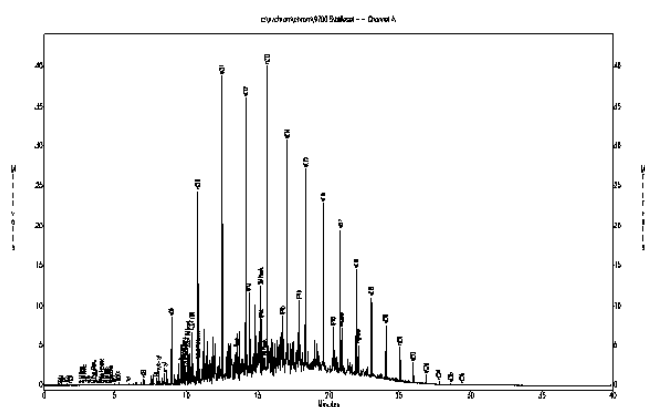


Figure 3. JP-8 Jet fuel

