

## Exercices de révision du chapitre 13

### Exercice : Le PLA, un plastique bio – 9 points – Environ 25 minutes

#### Document 1 : Plastique et Polymères

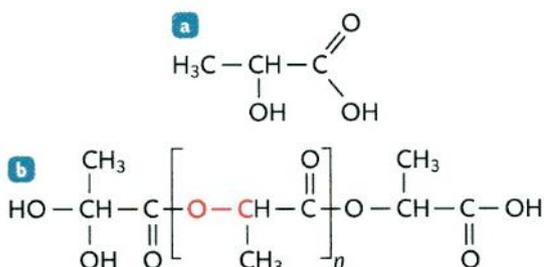
Un plastique est un matériau constitué de polymère. Un polymère est une macromolécule dont la structure présente un même motif répété un grand nombre de fois. Le nombre  $n$  de motifs est appelé indice de polymérisation ; il peut être supérieur à 1000. La structure des polymères assure souvent une grande résistance mécanique. Les matières plastiques, telles que le polystyrène (PS) (a) et le polychlorure de vinyle ou PVC (b) sont des polymères d'origine fossile, car ils sont produits essentiellement à partir du pétrole.



En revanche, l'acide polylactique ou PLA est un polymère d'origine biologique, car il est obtenu à partir d'amidon de maïs par exemple.

D'après Hachette, Manuel de Physique-Chimie – 1<sup>ère</sup> S - 2015

#### Document 2 : Acide lactique et acide polylactique



Formules semi-développées de l'acide lactique (a) et de l'acide polylactique (b).

L'acide lactique est naturellement présent dans l'organisme humain.

#### Document 3 : Défaut ou qualité du PLA ?

Le PLA est biorésorbable, il se dégrade au cours du temps, car les liaisons O-C sont lentement détruites sous l'action de l'eau, ce qui limite la durée de vie des objets en PLA. Cependant, sa résistance mécanique est élevée et il peut être facilement moulé ou étiré. Dans le domaine médical, il est souvent utilisé pour réaliser des fils de suture résorbables et des implants osseux qui se dégradent à mesure que l'os se régénère. On le retrouve aussi dans les emballages alimentaires et la vaisselle jetable. C'est aussi un des matériaux de base utilisé pour réaliser des impressions 3D.

#### Document 4 : Quelques caractéristiques du PLA, PVC et PS

	PLA	PVC	PS
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,25	1,47	1,9
Elasticité (GPa) – Mesure la capacité d'un matériau à se déformer sans casser (Si E est grand, matériau plus élastique)	3,5	2,8	2,9
Pourcentage d'élongation possible du matériau avant rupture	6%	4%	2%
« Temps de biodégradabilité »	Entre 6 mois et 4 ans	infini	1000 ans

#### En quoi le PLA est une alternative intéressante dans le domaine médical ?

Le texte rédigé (de 20 lignes maximum) devra être clair et structuré et l'argumentation reposera sur les documents proposés et vos connaissances.

Pour rédiger cette synthèse, présenter pourquoi le PLA a une structure comparable au PVC ou au PS. Vous expliquerez ensuite, l'origine du PLA. Enfin vous donnerez, en justifiant, les avantages du PLA par rapport au PVC ou au PS dans le domaine médical. Enfin vous conclurez en répondant à la problématique.

Correction :

Le PLA est un plastique tout comme le PVC ou le polystyrène. En effet, le PLA consiste en la répétition d'un motif identique à lui-même (l'acide lactique), comme le PVC (motif : chlorure de vinyl) ou le polystyrène (motif : styrène).

Le PLA est donc un polymère mais à la différence du PVC ou du PS, il est fabriqué à partir de l'acide lactique contenu dans l'amidon de maïs, un composé naturel.

En comparant les caractéristiques du PLA, du PVC et du PS, on se rend compte que le PLA est un composé fortement élastique (Capacités à se déformer et à s'étirer supérieures d'après le document 4). Il apparaît donc être un bon matériau pour réaliser des points de suture par exemple qui demandent de l'élasticité. Enfin, il est très rapidement biodégradable (Les temps de biodégradabilité sont quasiment incomparables !). Ceci est dû à une liaison CO qui va facilement se casser. Ce qui signifie que les points de suture réalisés en PLA vont se résorber tout seul, il ne sera pas nécessaire de réintervenir pour les enlever.

LE PLA est donc une alternative très intéressante dans le domaine médical puisque c'est un matériau plastique obtenu à partir de matières premières naturelles et renouvelables, qu'il est plus élastique et qu'il se dégrade de manière rapide et spontanée.

Compétences évaluées	Critère de réussite correspondant au niveau A	A	B	C	D
<b>S'approprier</b>	Comprendre la problématique				
	Faire le lien entre les différents documents				
<b>Analyser</b>	Trouver les grandeurs intéressantes du doc 4 à mettre en relation avec le doc 3				
	Comprendre ce qu'est un polymère et leur caractéristique commune				
<b>Réaliser</b>	Comparer les coefficients E et % d'élongation pour les propriétés physique				
	Comparer les temps de biodégradabilité				
	Faire le lien entre ces grandeurs et les affirmations du doc 3				
	Trouver l'origine du PLA				
<b>Valider</b>	Comparer la structure en motifs (polymères) pour le PLA				
	Conclure sur la problématique				
<b>Com</b>	Utiliser des connecteurs logiques				
	Faire attention à l'orthographe et à la syntaxe				
TOTAL EXERCICE 1 sur 9					

**Exercice : Synthèse de l'acide butanoïque : 11 points – environ 35 minutes**

Données : (en g.mol<sup>-1</sup>) : M(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) = 74,0      M(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 88,0

On fait réagir lors d'un chauffage à reflux une masse m = 1,3 g de butan-1-ol, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, avec un volume V = 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium, K<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, de concentration C = 0,40 mol.L<sup>-1</sup>. Les ions hydrogène, H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>, sont en excès

1. Ecrire la formule topologique du butan-1-ol. Quelle est la famille et la classe de cette molécule ?
2. Du fait, du large excès d'ions MnO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, la réaction forme une première espèce A qui est, à son tour oxydée en l'espèce B. Ecrire la formule topologique et nommer les molécules A et B.
3. Les deux demi-équations correspondant aux couples MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> et C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> / C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O sont :  

$$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$
 Ecrire l'équation de réaction de la transformation permettant d'obtenir B à partir de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O par oxydation avec l'ion permanganate.
4. Calculer la quantité initiale de butan-1-ol.
5. Calculer la quantité initiale d'ion permanganate.
6. A l'aide d'un tableau d'avancement, vérifier que cet ion est en excès.
7. Calculer la quantité de B maximale obtenue.
8. On obtient une masse m' = 1,24 g de B. Définir puis calculer le rendement de cette synthèse.
9. Schématiser le montage à reflux.

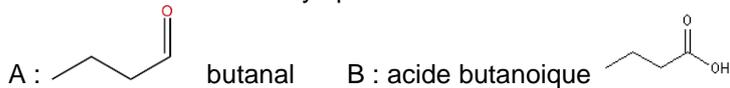
**Exercice : Oxydation**



C'est un alcool primaire

★★ (écriture topo)  
★ (famille, classe)

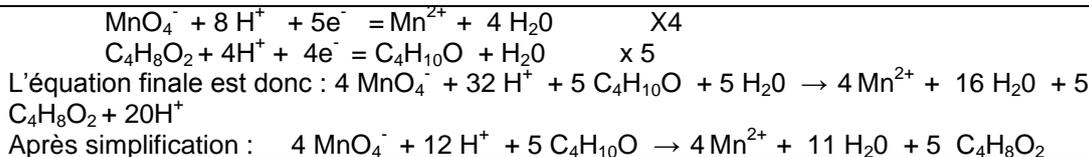
Un alcool primaire s'oxyde en aldéhyde. Lorsque l'oxydant est en excès, l'aldéhyde s'oxyde à son tour en acide carboxylique.



★ (formule topo A)  
★ nom A

★ (formule topo B)  
★ nom B

★★



Butan-1-ol :  $n_1 = m/M = 1,3/74 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

★ (relation) ★ AN

Ion  $\text{MnO}_4^-$  :  $n_2 = CV = 50 \cdot 10^{-3} \times 0,40 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

★ (relation) ★ AN

Equation	$4 \text{MnO}_4^- + 12 \text{H}^+ + 5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \rightarrow 4 \text{Mn}^{2+} + 11 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$					
EI	$n_2$	Excès	$n_1$	0	Solvant	0
EF	$n_2 - 4x_{\text{max}}$	Excès	$n_1 - 5x_{\text{max}}$	$4x_{\text{max}}$	Solvant	$5x_{\text{max}}$

★ (tableau)  
★★ 2 hypothèses

Hyp :  $\text{MnO}_4^-$  limitant :  $n_2 - 4x_{\text{max}} = 0$  Soit  $x_{\text{max}} = n_2/4 = 2,0 \cdot 10^{-2}/4 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Hyp :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  limitant :  $n_1 - 5x_{\text{max}} = 0$  Soit  $x_{\text{max}} = n_1/5 = 1,8 \cdot 10^{-2}/5 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Donc  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  limitant et  $\text{MnO}_4^-$  est en excès

A la fin de la réaction  $n_B = 5x_{\text{max}} = 5 \times 3,6 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

★

$m_B = nxM = 1,8 \cdot 10^{-2} \times 88 = 1,6 \text{ g}$

Rendement =  $m_{\text{exp}}/m_{\text{théo}} \times 100 = 1,24/1,6 \times 100 = 78 \%$

★ calcul de m  
★ rendement def  
★ rendement AN

Montage de chauffage à reflux

★★

Résultats sans unité ou avec une unité incorrecte

- 0,5

Nombres de chiffres significatifs non respectés

- 0,5

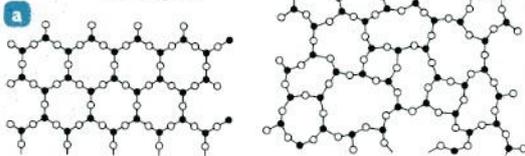
TOTAL EXERCICE 1 sur 11 points

**Les vitres autonettoyantes :**

**Doc. 1 Le verre : un matériau amorphe**

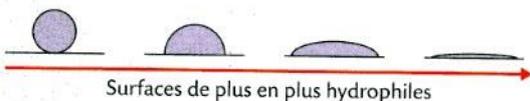
D'un point de vue microscopique, un verre est un réseau tridimensionnel, dans lequel un atome de silicium, Si, est lié à quatre atomes d'oxygène, O. Dans un verre, les atomes sont placés les uns par rapport aux autres sans respecter une structure régulière, comme dans la silice cristalline (a), mais restent immobiles les uns par rapport aux autres : le verre est un matériau amorphe (b). Même si sa structure est désordonnée, un verre est un matériau homogène. Sa transparence est due à sa structure microscopique : s'il ne comporte pas d'impureté de taille supérieure à 0,1 µm, il est transparent pour la lumière visible.

- : Atome de silicium
- : Atome d'oxygène



**Doc. 2 Une surface super-hydrophile**

Déposée sur une surface, une goutte d'eau s'étale. Elle s'étale d'autant plus que la surface est hydrophile. Ainsi, l'eau s'étale sur la totalité d'une surface super-hydrophile et s'écoule sans laisser de traces.



**Doc. 3 Un procédé d'oxydation avancée**

Les « procédés d'oxydation avancée » utilisent des radicaux hydroxyle comme agents oxydants. Ces radicaux ont un électron célibataire à la place d'un doublet d'électrons non liants. Ils sont notés HO• : le point « • » représente l'électron célibataire. Les radicaux hydroxyle sont des agents oxydants très puissants, capables d'oxyder la plupart des composés organiques.

**Doc. 4 Les composés organiques semi-volatils**

Parmi les polluants atmosphériques, certains composés organiques sont dits semi-volatils (COSV). Peu volatils à température ambiante, ils deviennent gazeux en présence d'une source de chaleur. Ils sont présents dans les gaz d'échappement et de combustion (hydrocarbures partiellement brûlés, etc.). Ils peuvent se déplacer dans l'atmosphère à l'état de gaz et se déposer, à l'état solide, sur des surfaces et les salir. Par oxydation, il est possible de transformer les COSV issus d'hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau.

**Doc. 5 Une action du dioxyde de titane**



Surface recouverte d'une couche de nanoparticules de dioxyde de titane

Une couche de quelques dizaines de nanomètres de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est transparente. Sous l'effet d'un rayonnement UV, la couche de dioxyde de titane devient « active » en transformant des molécules d'eau, présentes dans la vapeur d'eau ou la pluie, en radicaux hydroxyle. Par ailleurs, l'activation de la surface la rend super-hydrophile.

rédiger  
un paragraphe argumenté de 20 lignes maximum exposant le lien entre la structure du verre et l'une de ses propriétés, et expliquant le principe du traitement de surface réalisé pour le rendre autonettoyant.

**Proposition de correction**

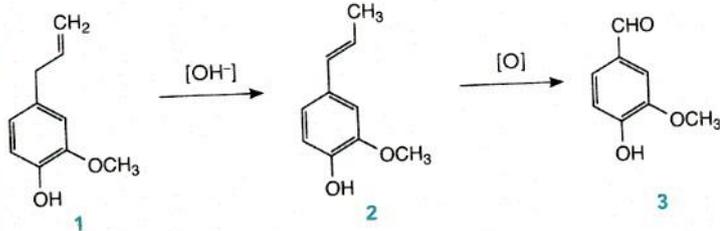
Le verre est une structure amorphe, autrement dit, les atomes ne respectent pas une structure ordonnée. Ceci induit que le verre est faiblement un bon isolant thermique et électrique. En effet, le manque de structure ne permet pas une bonne circulation des électrons ou de l'énergie thermique. Il y a donc un lien évident entre la structure de ce matériau et ses propriétés physiques.

Il existe, actuellement, des verres autonettoyants. Ces verres sont recouverts d'une couche de dioxyde de titane. Celui-ci, sous l'action des rayons UV, transforme l'eau (de la pluie ou présente dans l'air sous forme de vapeurs) en radicaux HO•. Ces radicaux sont des espèces très oxydantes.

Les taches formées sur les vitres sont souvent dues à des composés volatils issus d'hydrocarbures, les COSV. En présence des radicaux libres, il y a alors une réaction d'oxydo-réduction qui transforme ces COSV en CO<sub>2</sub> et en eau. Il y a donc disparition des COSV et donc des taches !

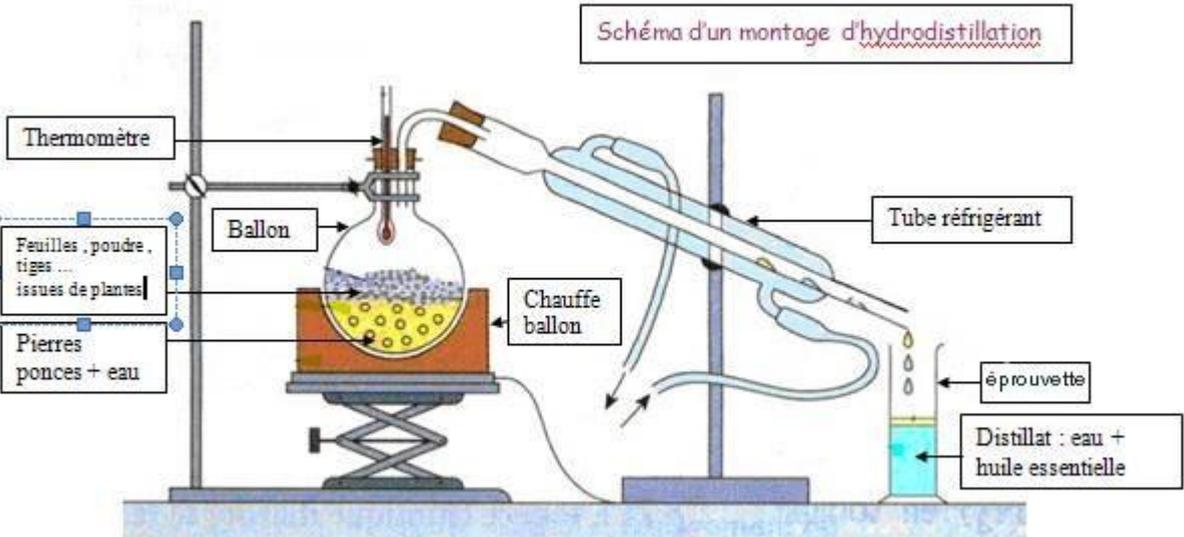
## Exercice : La vanille : 11,5 points – environ 35 minutes

L'arôme de vanille est présent dans de nombreuses préparations alimentaires et dans divers médicaments. Cet arôme est principalement dû à la vanilline (3), espèce chimique qu'il est possible d'extraire des gousses de vanille. Les extraits de vanille naturelle étant très chers, on utilise essentiellement de la vanilline de synthèse. Celle-ci peut être réalisée à partir de l'isoeugénol (2), espèce dérivée de l'eugénol (1). L'eugénol peut-être extrait des clous de girofle ou des feuilles de laurier de Californie par hydrodistillation. La synthèse de la vanilline à partir de l'eugénol est schématisée ci-dessous : par chauffage en milieu basique l'eugénol est transformé en isoeugénol qui est ensuite oxydé en vanilline ( $\theta_{\text{fus}} = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



### Questions

1. a. Rappeler ce qu'est une hydrodistillation.  
b. Faire un schéma légendé d'un montage d'hydrodistillation.
2. a. L'eugénol (1) et l'isoeugénol (2) sont-ils isomères ?  
b. L'isoeugénol présente-t-il l'isomérisation Z / E ? Si oui, l'isomère représenté est-il l'isomère E ou l'isomère Z ?  
c. L'eugénol a-t-il plus ou moins de liaisons conjuguées que l'isoeugénol ?
3. La synthèse de la vanilline à partir de l'eugénol est une hémisynthèse. Justifier.
4. Lors de l'oxydation de l'isoeugénol, effectuée à 15°C, il se forme également de l'éthanal ( $\theta_{\text{éb}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).  
a. Quelle est la formule semi-développée de l'éthanal ?  
b. Comment séparer la vanilline de l'éthanal en fin de synthèse ?  
c. Faire un schéma légende du dispositif utilisé.
5. Quels groupes caractéristiques sont présents dans la vanilline ?
6. a. Comment vérifier que la vanilline est un aldéhyde ?  
b. Proposer deux techniques permettant de vérifier que le produit formé est la vanilline.

1. L'hydrodistillation (programme 2nde) est un procédé permettant d'extraire une molécule naturelle de son milieu. On plonge les feuilles de laurier ou les clous de girofle dans l'eau. On fait chauffer. L'eau s'évapore et entraîne avec elle les molécules odorantes, ici l'eugénol.	★ ★
1b. 	★ ★ ★
2a. Les formules brutes de l'eugénol et de l'isoeugénol sont les mêmes. Par contre la succession des liaisons est différente. Les deux molécules sont isomères	★ (def) ★ (réponse)
2b. Les substituants sur chaque carbone de la double liaison C=C sont différents. Il y a donc	★ (def)

isomérisme Z/E. Dans l'exemple, les plus gros substituants sont de part et d'autre de la double liaison. Il s'agit de l'isomère E.	★ (réponse)
2c. L'eugénol possède 3 doubles liaisons conjuguées (doubles liaisons séparées par une seule liaison simple). L'isoéugénol en possède 4.	★ (def) ★ (réponse)
3. La synthèse de la vanilline se fait à partir de l'eugénol, qui est une molécule naturelle. Il s'agit bien d'une hémisynthèse.	★ (def)
4. a.	★
4b. A température ambiante, l'éthanal est liquide (voire gazeux) et la vanilline est solide. Il faut donc les séparer par filtration sous buchner pour gagner en efficacité et en rapidité.	★★
4c.	★★
5. La vanilline compte un groupement hydroxyle (alcool) et un groupement carbonyle (aldéhyde)	★★
6a. Il faut mettre la vanilline avec un peu de liqueur de fehling et faire chauffer. S'il y a formation d'un précipité rouge, on vérifie la présence d'un aldéhyde.	★★
6b. Pour vérifier que l'on a bien de la vanilline, on peut mesurer sa température de fusion (banc de Kofler) ou faire une chromatographie sur couche mince avec de la vanilline commerciale.	★★
TOTAL EXERCICE sur 11,5 points	

