

Problème de spécialité 2 (thème « matériaux »)

Autour du sujet « ça farte ? » :

- Présentation du sujet, mise en avant des difficultés, ...
- Compléments sur les polymères (synthèses prof)
- Compléments sur les tensioactifs (inclus détermination d'une CMC)
- Compléments sur l'adhérence (révisions interactions intermoléculaires + TP colle)

Le sujet (centres étrangers 2013), commentaires en bleu :

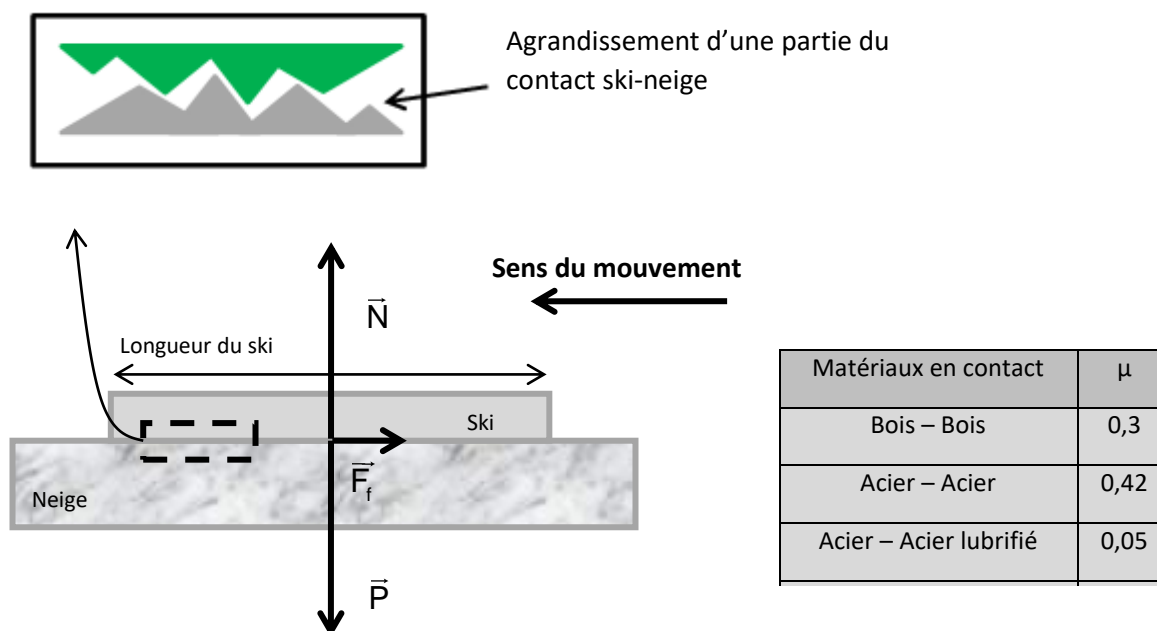
Le **fart** est un revêtement spécifique appliqué sous les skis ou les planches à neige avant usage. Il permet d'améliorer soit le glissement, soit l'adhérence sur la neige et de protéger la semelle (partie en contact avec la neige). [...] La branche de la physico-chimie, nommée tribologie, a contribué à introduire l'art du fartage dans le domaine de la haute technologie.

D'après <http://fr.wikipedia.org/wiki/Fart>

Les documents suivants apportent quelques informations relatives à la technique du fartage.

Document 1

Contact ski-neige



Pour comprendre la fonction du fart, il faut commencer par étudier les phénomènes qui entrent en jeu quand le ski est en contact avec la neige. Lorsqu'un corps glisse sur un plan, il se crée une **force de frottement dite force de glissement**. Cette force dépend des aspérités des deux surfaces en contact (figure ci-dessus), mais aussi du type de lien chimique existant entre les atomes des deux surfaces (**il s'agira donc de liaisons intermoléculaires telles que vues en classe de 1^{ère} S : liaisons hydrogène ou liaisons de Van der Waals**). La force de frottement s'exerce dans le sens opposé à la vitesse du corps. **Son intensité dépend du poids du corps, de l'inclinaison du plan et de la nature des corps en contact.** Cet effet est traduit par un paramètre μ , appelé coefficient de frottement. Il varie en fonction des matériaux (voir tableau « Quelques valeurs de μ ») et de la rugosité de la superficie. **Cette donnée d'une grandeur que vous découvrez ne doit pas poser problème. Elle sera utilisée de manière assez simple, comme souvent dans les problèmes de spécialité.**

Pendant la durée du glissement, la force de frottement dissipe de l'énergie cinétique en la transformant en chaleur, comme nous le constatons lorsque nous frottons les mains pour se réchauffer. Dans le cas du ski, cet effet a une conséquence très importante : la chaleur fait fondre la neige et une pellicule d'eau s'interpose entre le ski et la neige (**modifiant ainsi la nature des interactions entre le ski et la surface sur laquelle il glisse**).

Document 2

Le fart s'interpose entre le ski et la neige et a pour fonction d'optimiser les conditions de l'interface. Pour atteindre cet objectif, on utilise principalement des substances qui appartiennent à deux familles de composés : les hydrocarbures et les fluorocarbures.

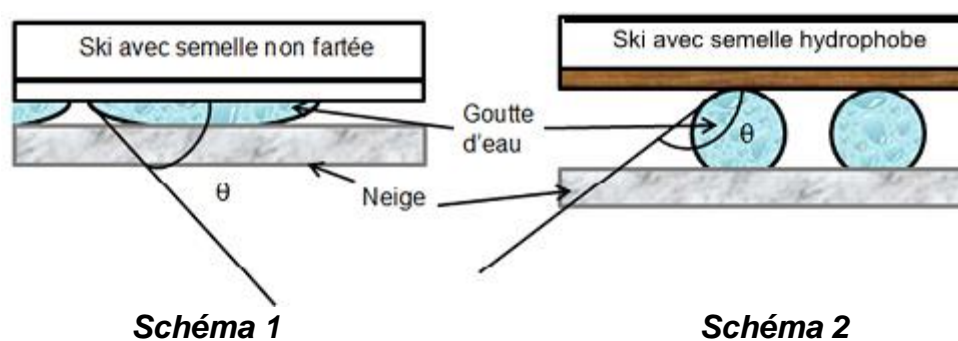
[...] Les fluorocarbures sont des substances fortement hydrophobes, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour le fartage. [...]

Toutefois les fluorocarbures présentent des inconvénients. Ils peuvent être nocifs pour la santé et pour l'environnement et coûtent très cher. C'est la raison pour laquelle on les associe généralement à de la paraffine ainsi qu'à d'autres hydrocarbures solides à longue chaîne carbonée.

Document 3

Les schémas ci-dessous montrent une représentation modélisant un contact ski-neige.

Lors de la glisse, des gouttes d'eau se forment à l'interface ski-neige. Lorsqu'une goutte s'établit au contact d'un solide, elle adopte une configuration particulière qui traduit les interactions entre le solide et le liquide. L'angle θ , représenté sur les schémas ci-dessous, caractérise ces interactions. (voir compléments à la suite du sujet, partie 3))



1. La figure du **document 1** est schématisée partiellement en **annexe**, mais cette fois le contact ski-neige se fait sur une pente, inclinée d'un angle α par rapport à l'horizontale.

1.1. Représenter sur l'**annexe**, à rendre avec la copie, les forces extérieures appliquées au centre d'inertie G du système considéré, en supposant le mouvement rectiligne uniformément accéléré (**dans la direction de la pente et vers le bas bien entendu !**). On apportera un soin particulier à la longueur relative des vecteurs, sans toutefois choisir d'échelle particulière. L'action due à l'air ne sera pas prise en compte.

1.2. Rédiger une légende explicative du schéma proposé. **Question assez mal venue : il aurait été préférable de l'intégrer à la question précédente sous la forme : « on justifiera... ». Il faut justifier le bilan des forces proposé, dans la mesure où ce bilan doit respecter la deuxième loi de Newton. Si l'accélération est modélisée par un vecteur dans la direction de la pente et pointant vers le bas, la somme (vectorielle) des forces qui s'exercent, c'est-à-dire la force résultante (force qui est le résultat de toutes les actions exercées) doit aussi être un vecteur selon la pente et vers le bas.**

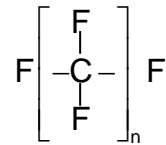
2. Décrire en quelques lignes, les transferts d'énergie mis en jeu dans la situation évoquée à la question 1. **Informations au dernier paragraphe du document 1.**

3. Expliquer pourquoi les fluorocarbures sont particulièrement intéressants pour le fartage.

4. Les électronégativités des éléments hydrogène, carbone et fluor sont respectivement 2,1 ; 2,6 et 4,0.

4.1. Les hydrocarbures solides à longue chaîne carbonée utilisés pour le fartage des skis, ont pour formule générale C_nH_{2n+2} (avec $n \geq 18$). En quoi ces hydrocarbures sont-ils également intéressants pour le fartage ?

4.2. Les fluorocarbures sont des polymères de formule semi-développée suivante :



C'est ainsi que l'on présente la formule d'un polymère, ce n'est pas au programme de terminale S mais cela peut être vu en cours de spécialité. La formule, donnée sans aucune explication, va pourtant s'avérer très utile pour répondre à la dernière question : la fin du sujet est blâcée...

4.2.1. Mettre en évidence le caractère polaire d'une liaison C – F. **Une pure question de 1^{ère} S ! Toutefois, ce domaine (électronégativité, polarisation des liaisons, ...) est obligatoirement évoqué et utilisé au cours de l'année de terminale.**

4.2.2. Pourquoi, selon vous, les molécules de fluorocarbures sont cependant hydrophobes ? **Questions assez délicate qui sera traitée en détails (bien entendu nous décrirons aussi une réponse plausible correspondant à la situation d'un candidat le jour de l'épreuve).**

Annexe de l'exercice III à rendre avec la copie

Document 1

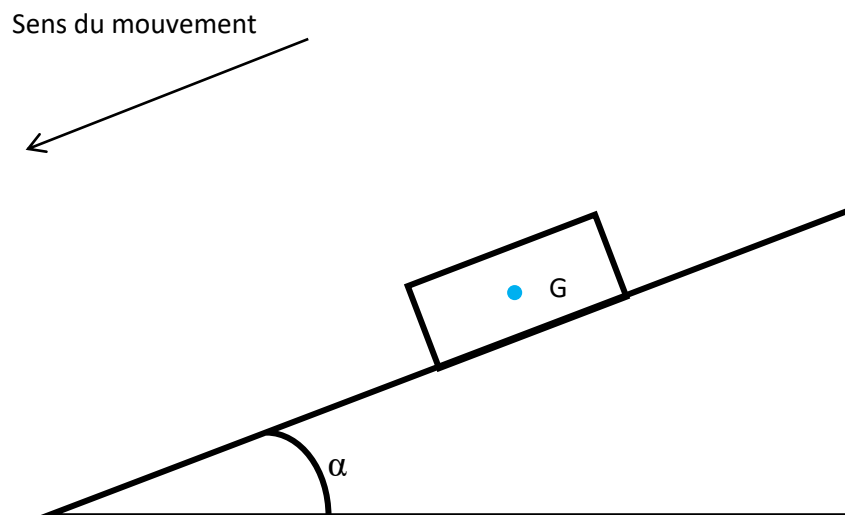


Schéma du contact ski-neige sur une pente, inclinée d'un angle α par rapport à l'horizontale

Annexe : progression (recherches, discussions et expériences) permettant d'aborder les notions suivantes :

- **Macromolécule**
- **Matière plastique**
- **Polymère**
- colle
- **plastique bio**

1) Préliminaires (macromolécules et polymères)

Procéder à des recherches (web, cdi, ...) permettant de répondre aux questions suivantes :

- a) Définir les mots « macromolécule » et « polymère »
- b) Présenter les réactions chimiques décrivant la formation des matières plastiques suivantes :

- Polyéthylène
- PVC
- PET
- Polystyrène
- Plexiglas
- Nylon 6,6
- Glyptal
- Bakélite (résine formol-phénol) (*)
- Résine urée –formol (*)
- Résine époxy (*)

(*) : difficile

(on veillera à présenter clairement les formules du *monomère*, du *motif* du polymère, ainsi que de la petite molécule éventuellement expulsé lors de la formation de la chaîne de polymère)

- c) Pourquoi les matériaux polymères précédents sont-ils communément appelés « matières plastiques » (le terme « plastique » devra être défini...)?

2) Réalisation de deux polymères (professeur)

A partir de nos recherches préliminaires sur les polymères, notre choix s'est porté sur l'obtention en laboratoire de deux polymères :

- Le nylon-6,6.
- Le glyptal (résine glycérophtalique)

Compte-rendu.

- *Présenter les expériences réalisées.*
- *Signaler les problèmes de sécurité qui se sont posés.*
- *Indiquer les problèmes que peuvent poser les synthèses de certains polymères à l'échelle industrielle.*
- *Parmi les polymères réalisés, certains sont-ils recyclables partiellement ou totalement ?*
- *Existe-t-il des procédés « verts » de fabrication industrielle de polymères ?*
- *Répondre à la question : Pourquoi le glyptal est-il plus rigide que le nylon 6,6 ?*

3) Pourquoi la colle colle-t-elle ?

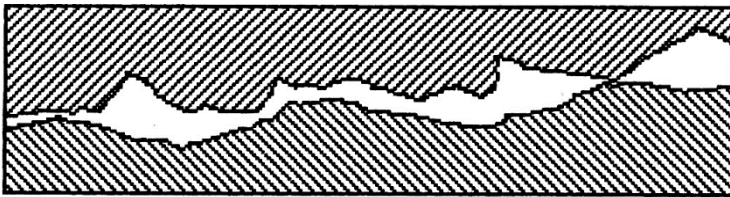
a) Principe

Quand deux substrats tiennent ensemble par des forces interfaciales, on dit qu'ils sont collés.

On expliquera les termes « substrats » et « interfaciales »

Même si macroscopiquement nous pouvons avoir une autre impression, la surface de contact entre deux parties que nous souhaitons faire adhérer est très faible.

En effet, sur une surface que l'on croit lisse, les irrégularités sont de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ de profondeur. Or, les interactions intermoléculaires que nous connaissons (forces de Van der Waals et liaisons hydrogène, étudiées en classe de 1^{ère} S) ne sont effectives qu'à moins de $0,1$ ou $0,2 \text{ nm}$!,



surface de « contact » entre deux parties adhérentes

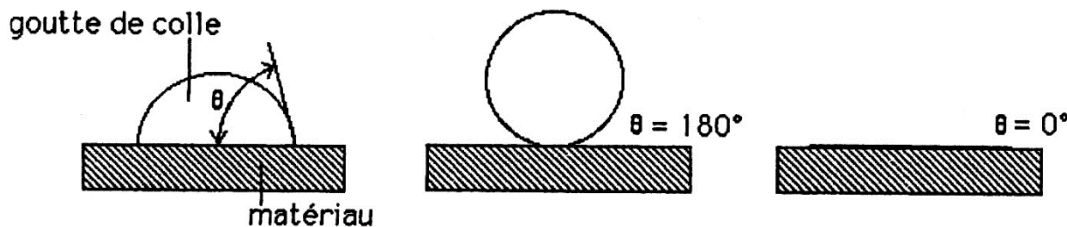
L'adhésif que l'on va étaler entre les deux parties à coller va être capable d'établir de nombreuses interactions attractives avec les substrats, il constituera en quelque sorte un pont entre les deux parties.

L'adhésif doit donc posséder quelques propriétés essentielles :

- **moiller** (attention à ce terme) la surface ;
- ne pas rester liquide trop longtemps sinon il va s'écouler d'entre les deux surfaces de substrats à assembler.
- se solidifier pour avoir une bonne résistance mécanique ;
- posséder assez de déformabilité pour supporter les tensions et contraintes.

Le mouillage des surfaces à coller :

D'une part l'adhésif doit être liquide. D'autre part il doit bien s'étaler, c'est à dire que l'angle de contact θ entre le solide et la goutte de liquide doit être faible. On dit alors qu'il y a un bon mouillage.



l'aspect de la goutte, c'est à dire la valeur de θ , dépend de la nature et de la valeur des forces entre les phases solide (S, le substrat) et liquide (L, la goutte de colle).

S'il y a répulsion, le liquide se rassemble en sphère ($\theta = 180^\circ$), car les interactions L-L sont beaucoup plus favorables que les interactions S-L (ce qui est plus précis et rigoureux que de juste dire : « il y a répulsion »).

S'il y a adhérence, le liquide s'étale, une partie des interfaces liquide/air et solide/air est remplacée par une interface solide/liquide plus favorable.

On peut raisonner en considérant la cohésion $C = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$

Avec : γ_{LV} : tension interfaciale liquide / air ;

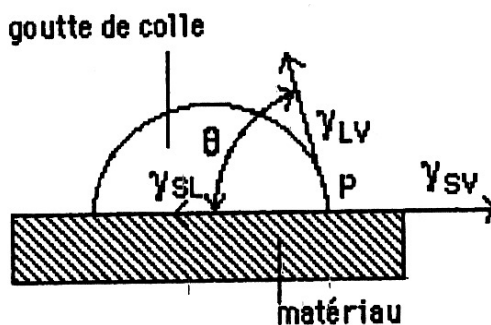
γ_{SV} : tension interfaciale solide/air ;

γ_{SL} : tension interfaciale solide/ liquide.

Plus C est grande, meilleure est l'adhésion colle-substrat

Le mot « tension » est ici à considérer avec le sens du mot « force » Un point de la goutte immobile pourra donner lieu à une relation de compensation entre ses trois valeurs de tension (voir figure ci-dessous).

Au point P nous avons : $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$.



Cette relation va être discutée avec soin pendant la séance.

L'étalement sera maximum pour $\cos\theta = 1$, lorsque les forces attractives L-S sont égales ou supérieures aux forces attractives L-L.

L'avantage du collage sur d'autres techniques d'assemblage (soudure, vissage, clouage, agrafage, couture, ...) est qu'il est léger est souple, que c'est une bonne barrière à l'humidité et à la corrosion, qu'il peut compenser des dilatations différentielles.

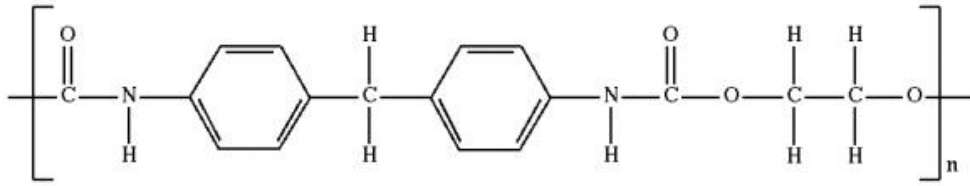
Son principal défaut : sa durée parfois limitée.

b) Exemples de colles à mécanisme chimique

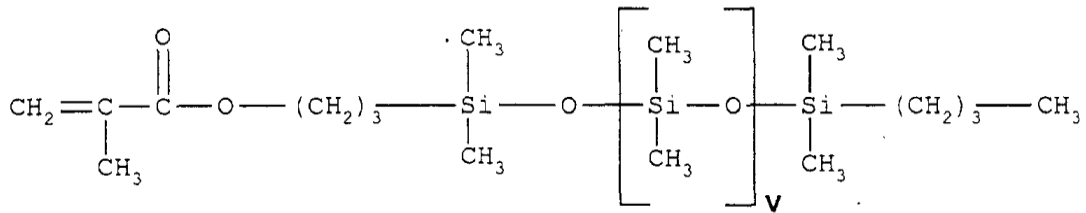
Les colles modernes sont des polymères dont les motifs contiennent un ou plusieurs groupes caractéristiques susceptibles de réaliser une interaction attractive (par exemple une liaison hydrogène) avec des groupes présent au niveau du substrat. Le motif se répétant de nombreuses fois, c'est donc aussi le cas de l'interaction, ce qui a pour résultat macroscopique une adhésion forte entre le polymère (la colle) et le matériau sur lequel doit se réaliser l'adhésion.

- Colles qui durcissent grâce à l'humidité de l'air ambiant (bien pour coller les petites surfaces de métaux, matières plastiques ou élastomères) :

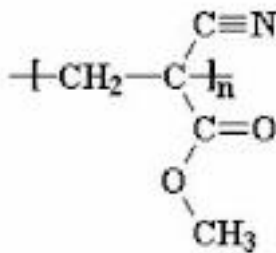
Polyuréthanes :



polysiloxanes (colles et joints silicones) :



Polyesters de l'acide cyanoacrylique (le plus célèbre étant le polycyanoacrylate de méthyle) :



- Colles radiosensibles (qui durcissent sous exposition à, par exemple, une radiation UV), un des deux éléments à assembler doit donc être transparent aux rayonnements (bien pour coller verres, céramiques, métaux et matières plastiques, très utilisés en chirurgie dentaire) :

Polyesters et polyuréthanes à doubles liaisons

- Adhésifs anaérobies (souvent à base de di-acrylate), qui durcissent par effet catalytique au contact des métaux en absence d'oxygène ou d'air (on doit donc appuyer fortement sur la zone à coller). Ils conviennent donc parfaitement au collage des... métaux :
- Colles formées par mélange de deux composants, une résine et un durcisseur (industries aéronautique, métallurgique, collages de métaux, de céramiques, de plastiques, ...)

Résines époxydes, acryliques, polyester

c) Synthèse d'une colle à la caséine

Introduction

La caséine est la protéine principale du lait. Isolée, c'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, les acides, l'éthanol et l'éther. Elle est soluble dans les solutions basiques en formant des caséinates.

On utilise la caséine comme protéine alimentaire tandis que les caséinates servent d'émulsifiants dans de nombreuses préparations culinaires (plats cuisinés, sauces, potages, crèmes glacées, ...) mais aussi dans les industries de la colle et de la peinture, par exemple.

La colle à la caséine est utilisée dans la fabrication des bouchons de liège, dans l'élaboration du contreplaqué, dans les charpentes lamellées-collées, dans les cloisons « placoplatre- nid d'abeille carton », dans certains emballages alimentaires, etc.

On pourra aussi discuter de l'utilisation de la caséine dans le vin.

1^{ère} partie : extraction de la caséine du lait ;

2^{ème} partie : préparation de la colle à la caséine.

1^{ère} PARTIE : extraction de la caséine du lait

Attention, le mode opératoire n'est pas détaillé, vous devez l'établir, le réaliser et le présenter par écrit.

Principe

Les micelles de caséine se déstructurent à pH = 4,6 à 20°C. On observe alors le caillage du lait. Deux phases sont obtenues : d'un côté le caillé qui contient la caséine et les matières grasses, et de l'autre, le petit lait (lactosérum). La matière grasse est soluble dans les solvants organiques comme l'acétone, la caséine y est insoluble. On peut donc éliminer les lipides du caillé par dissolution dans l'acétone et ne garder que la caséine.

Instructions générales

- Réaliser l'extraction de la caséine contenue dans 100 mL de lait écrémé.
- Essorer et sécher le mieux possible la caséine extraite.
- Laisser la caséine obtenue dans un endroit sec pour séchage prolongé jusqu'à la séance suivante.

Indications

Les produits disponibles (en plus du lait) sont :

- une solution d'acide acétique à 10% en volume ;
- de l'acétone.

Il est conseillé de chauffer légèrement pour accélérer le caillage une fois le pH souhaité atteint.

Des dispositifs de filtration, des grandes feuilles de papier filtre et du papier pH sont disponibles.

Attention à ne pas descendre trop en pH, nous cherchons juste à déstructurer les micelles, pas à casser, par hydrolyse acide, les molécules de caséine (lorsque l'on hydrolyse une protéine, on la coupe en morceaux de manière à retrouver les différents acides aminés qui la constituent).

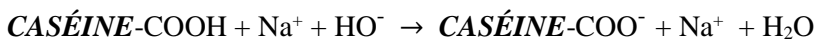
Présenter par écrit le mode opératoire réalisé.

Questions :

- La caséine est-elle un polymère ? Une macromolécule ? Les deux ?
- Quelle structure macroscopique caractéristique du lait est liée à l'existence de micelles ?
- Quel est l'intérêt d'avoir utilisé de l'acétone ?
- Le pH de 4,6 correspond au point isoélectrique de la caséine. Quel est l'intérêt de se placer à cette valeur de pH ? (très difficile : pour les plus motivés après quelques recherches...)

2^{ème} PARTIE : préparation de la colle à la caséine.

Il s'agit juste de transformer la caséine en caséinate de sodium selon la réaction :



Dans la formulation proposée aujourd'hui, nous fabriquerons plutôt un caséinate de calcium qui formera plus facilement un gel, c'est à dire un réseau solide au sein duquel le solvant est dispersé. Sur le matériau adhérent, la caséine mouille bien la surface, mais ne s'écoule pas (elle reste sur le substrat). L'évaporation de l'eau du gel amènera la solidification de l'adhésif.

Mode opératoire :

- Dans un erlenmeyer sécurisé, introduire 5 g de caséine sèche réduite en poudre fine, 1,5 g d'hydroxyde de calcium $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ et 0,7 g de carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$.
- Ajouter 4 mL d'eau déminéralisée.
- Agiter jusqu'à obtention d'une pâte homogène.
- Faire un essai de collage de deux morceaux de carton.

Questions :

- Proposer une formule du caséinate de calcium.

Supplément : la galalithe

La galalithe, mélange de caséine et de formol, aussi appelée pierre de lait, est dure et soyeuse et se travaille manuellement. Elle ne se moule pas, elle se présente en plaques de différentes épaisseurs, en bâtons, ou en tubes. Elle requiert un travail de polissage mécanique ou manuel pour arriver à un aspect brillant. De plus, il s'agit d'un polymère biodégradable qui fut beaucoup utilisée dans les années 1920/1930 pour réaliser des bijoux.

Nous pouvons tenter d'en fabriquer à partir de caséine selon un procédé dit « à sec » :

Récupérer un peu de caséine en poudre, verser dessus un tout petit peu d'eau et homogénéiser de manière à obtenir une pâte bien épaisse (pas trop d'eau, donc, attention).

Donner à la pâte la forme voulue et l'envoyer au séchage...

Un fois séché, l'objet peut être poli afin d'être rendu plus brillant.

4) Une matière plastique peut-elle être « bio » ?

a) Préliminaire :

- Définir le terme « bio », en particulier lorsqu'il est associé au mot « matériau ».
- Définir le terme « bio-sourcé »

b) Synthèse d'une enveloppe plastique à partir de maïs (« Le maïs, c'est du plastique ! »)

Mode opératoire

Version 1

1a) Préparez un bain-marie en introduisant 50 mL d'eau dans un bécher de 250 mL

2a) Mettez le bécher sur une plaque chauffante et commencez à chauffer (plaque chauffante réglée sur 190 °C).

Version 2

1b+2b) Vous disposez d'un véritable bain-marie réglé fort (95°C) et qui doit être soigneusement installé sur un agitateur magnétique.

3) Le milieu réactionnel : introduisez dans un erlenmeyer de 100 ml et dans l'ordre énoncé :

- 2,4 g d'amidon (pesée)
- 2,2 mL de solution de glycérol (pipette graduée, solution aqueuse à 50% volumique)
- 0,2 à 1 ml de solution de colorant (quelques gouttes)
- 3 ml d'acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹ (pipette graduée)
- 15 mL d'eau distillée (éprouvette)
- un barreau magnétique + 1 thermomètre

4) Sécurisez l'erlenmeyer dans le bain-marie et enclenchez l'agitation. Lorsque la température du mélange atteint env. 95 °C, continuez d'agiter encore 15 min jusqu'à formation d'un mélange homogène. Pendant ces 15 min, ajoutez progressivement 1 à 3 ml d'une solution de soude à 0,1 mol/L pour diminuer la viscosité.

5) Sans vous brûler, versez ensuite le mélange sur une vitre en verre mise à votre disposition. Etalez à l'aide d'un agitateur en verre (utilisé comme un rouleau à pâtisserie) et laissez sécher à l'étuve entre 80 °C et 90°C pendant env. 15 min selon l'épaisseur du film pour éliminer l'excès d'eau et gélifier les polysaccharides. Attention ! : retirez la plaque de l'étuve lorsque les bords sont secs mais que le centre est encore gélatineux (là, c'est au feeling...)

6) À l'aide d'un grattoir, séparez le film plastique coloré de la plaque de verre et laissez sécher à l'air libre.

L'aspect quand c'est réussi : un film plastique transparent (teinté selon le colorant choisi)

S'il est un peu épais cela évoque les protège-cahiers.

Notes :

- Le glycérol est le propane-1,2,3-triol.
- Le glycérol va servir de **plastifiant**. Il n'interagit pas chimiquement avec la matrice dans laquelle il est dispersé. Il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre. La présence de ce plastifiant permet de diminuer le chauffage car le plastifiant a déjà introduit du volume libre entre les chaînes. On passe donc d'un matériau rigide à un plastique. Le film fabriqué sera ainsi plus résistant à la tension et à la flexion. De plus, l'ajout de glycérol rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique au notamment dans le domaine de l'emballage.
- L'acide chlorhydrique sert à favoriser la déstructuration du grain d'amidon par un phénomène d'hydrolyse ménagée. On favorise alors la séparation amylose/amylopectine et le passage de l'amylose en solution. Un amidon déstructuré est tout simplement un amidon qui ne se trouve plus sous sa forme originelle de grain: les polymères le constituant (amylose et amylopectine) sont dispersés. Chimiquement, il n'y a aucune différence (les chaînes de glucose sont juste un peu plus courtes à cause de l'acide).

Questions :

- *Présenter la formule de l'amidon, ou plutôt de chacun de ses principaux constituants, l'amylose et l'amylopectine.*
- *L'amylose est-elle un polymère ? Une macromolécule ? Les deux ?*
- *Présenter les interactions intermoléculaires entre chaînes d'amylose ou d'amylopectine.*
- *Expliquer, à l'aide de formules la formation du bioplastique synthétisé.*

Activités et résolution de problèmes scientifiques :