

Notions et contenus	Compétences exigibles
Les dérivés du pétrole	Analyser une méthode d'obtention des dérivés du pétrole à partir de l'étude de ressources documentaires
Bitumes : extraction, distillation fractionnée	Utiliser des données physico-chimiques pour expliquer la distillation fractionnée
Polymères : structure et polymérisation (polycondensation, polyaddition)	Exploiter les représentations de molécules pour expliquer la synthèse des polymères
Degré de polymérisation, macromolécule	Ecrire une équation de polymérisation et citer l'intérêt des produits de synthèse

## 1 Les dérivés du pétrole

### 1.1 Qu'est-ce que le pétrole ?

Le pétrole est un produit huileux, visqueux que l'on extrait du sol. Sa composition dépend de son lieu d'extraction. C'est un mélange complexe pouvant comporter des millions de molécules différentes. Toutes ces molécules contiennent essentiellement des atomes de carbone et d'hydrogène. D'autres atomes minoritaires (appelés hétéroatomes) sont également présents : soufre (S), azote (N), oxygène (O) et quelques métaux.

Un **hydrocarbure** est constitué exclusivement de carbone et d'hydrogène. Les hydrocarbures constituent la famille majoritaire de molécules dans les pétroles.

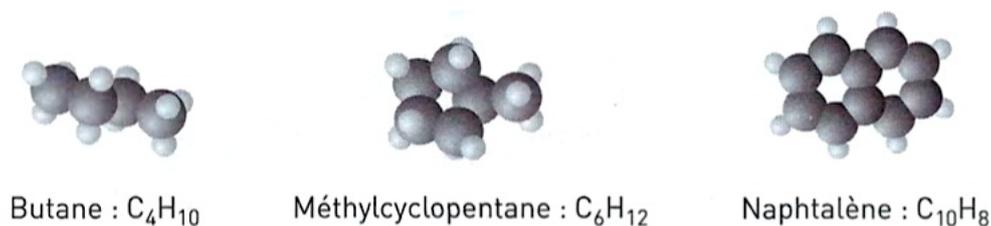


FIGURE 1 – Exemples d'hydrocarbures

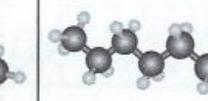
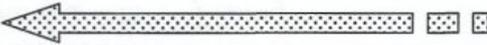
### 1.2 Rappels sur les changements d'état

Les températures d'ébullition et de fusion d'un corps pur restent constantes au cours d'un changement de phase :

Phase solide si : $\theta < \theta_{\text{fusion}}$	Mélange solide-liquide $\theta = \theta_{\text{fusion}}$	Phase liquide si : $\theta_{\text{fusion}} < \theta < \theta_{\text{ébullition}}$	Mélange liquide-gaz $\theta = \theta_{\text{ébullition}}$	Phase gazeuse si : $\theta > \theta_{\text{ébullition}}$
 <p>Solide</p>	 <p>Solide Liquide</p>	 <p>Liquide</p>	 <p>Gazeuse Liquide</p>	 <p>Gazeuse</p>

FIGURE 2 – Les changements d'état.

Un hydrocarbure s'évapore d'autant plus facilement que sa température d'ébullition est basse. On dit qu'il est volatil.

<b>Modèle moléculaire</b>				
<b>Nom</b>	pentane	hexane	heptane	octane
<b><math>\theta_{\text{ébullition}}</math> (°C)</b>	36,1	68,7	98,4	125,6
Liquides de plus en plus volatils				

### 1.3 Principe de la distillation fractionnée

La distillation fractionnée est une technique de séparation des constituants d'un mélange liquide. Elle est basée sur les différences de température d'ébullition des différents constituants du mélange.

Les éléments nécessaires à la réalisation d'une distillation fractionnée sont les suivants :

- un bouilleur : récipient dans lequel est introduit le mélange à distiller ;
- un dispositif de chauffage ;
- une colonne à distiller (en TP souvent une colonne de Vigreux) ;
- un condenseur (en TP souvent un condenseur à eau).

Après mise en route du système de chauffage, le mélange à distiller atteint une température suffisante pour se mettre en ébullition. Le composé le plus volatil est vaporisé sous l'effet de la montée en température du mélange bouillant. Plus on monte dans la colonne, plus les vapeurs sont riches en espèce la plus volatile. Les vapeurs sont ensuite isolées grâce au coude de la tête de colonne, puis condensées. Le liquide obtenu s'appelle **le distillat**.

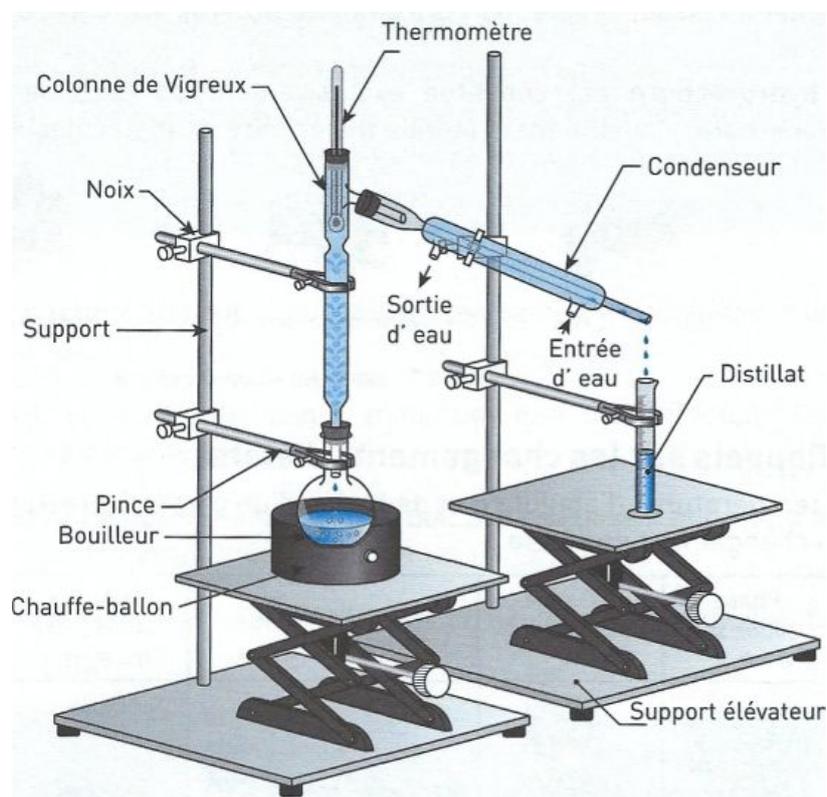


FIGURE 3 – Schéma d'une distillation

La longueur de la colonne à distiller doit être d'autant plus importante que les températures d'ébullition des produits à séparer sont voisines.

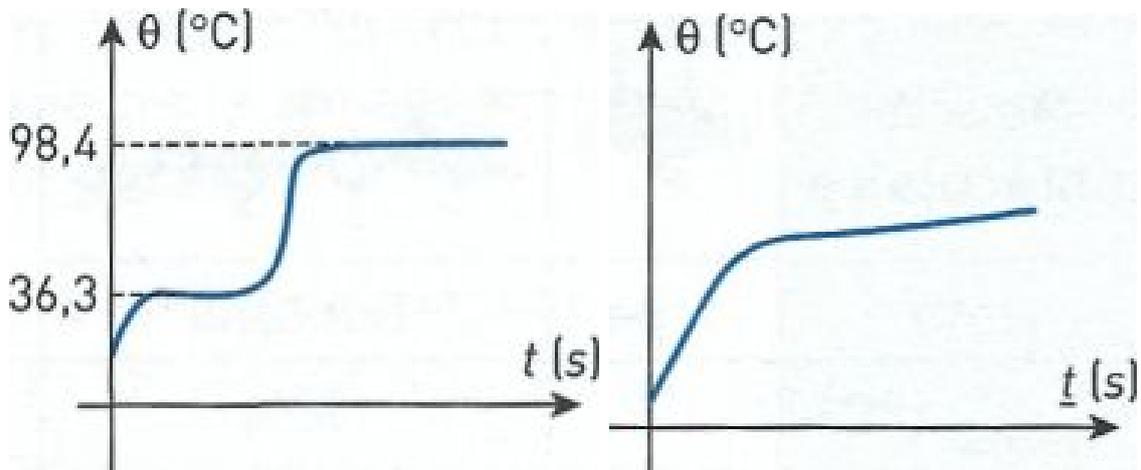


FIGURE 4 – À gauche, longueur de colonne suffisante pour séparer deux produits, à droite, longueur de colonne insuffisante pour séparer deux produits

On réalise la distillation d'un mélange octane-dodécane, dont les températures d'ébullition sont les suivantes :

Octane : $C_8H_{18}$	Dodécane : $C_{12}H_{24}$
$\theta_{éb} = 126\text{ °C}$	$\theta_{éb} = 215\text{ °C}$

Le relevé de température en fonction du temps donne la courbe d'analyse thermique (Fig. 5) :

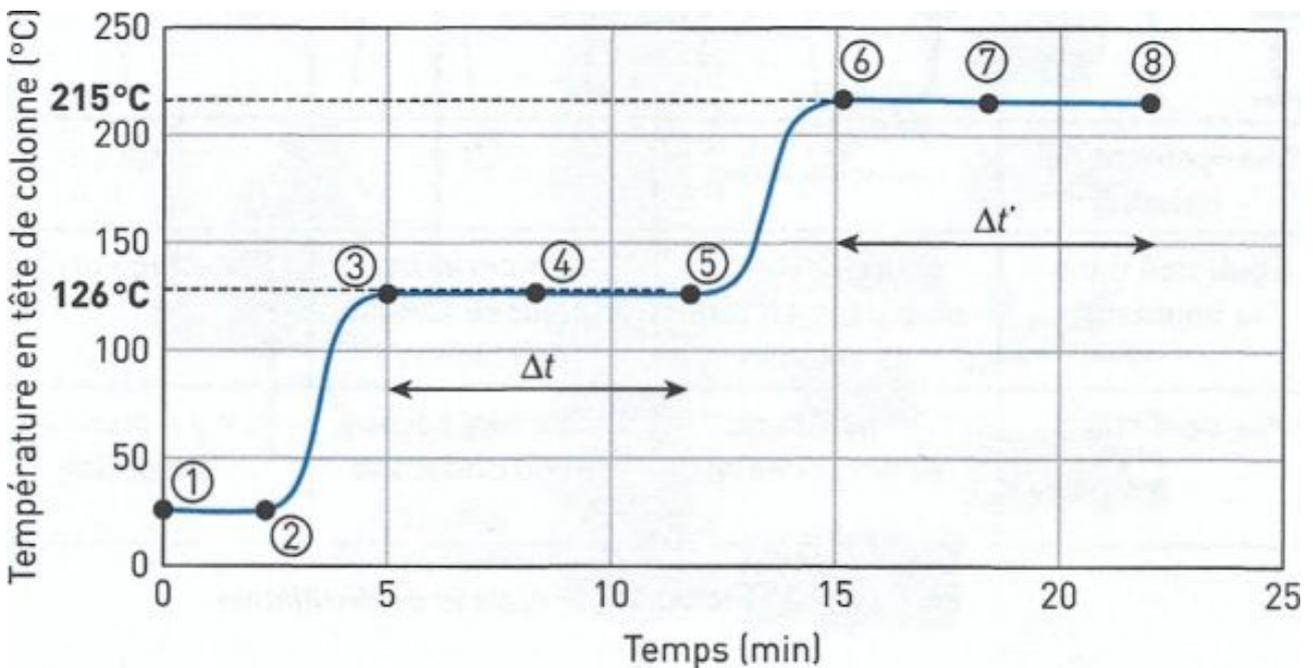


FIGURE 5 – Courbe de température de distillation en tête de colonne

Cette courbe d'analyse thermique admet :

- Un 1er plateau à température constante  $\theta = 126\text{ °C}$  pendant le temps  $\Delta t$  ;
- Un 2d plateau à température constante  $\theta = 215\text{ °C}$  pendant le temps  $\Delta t'$ .

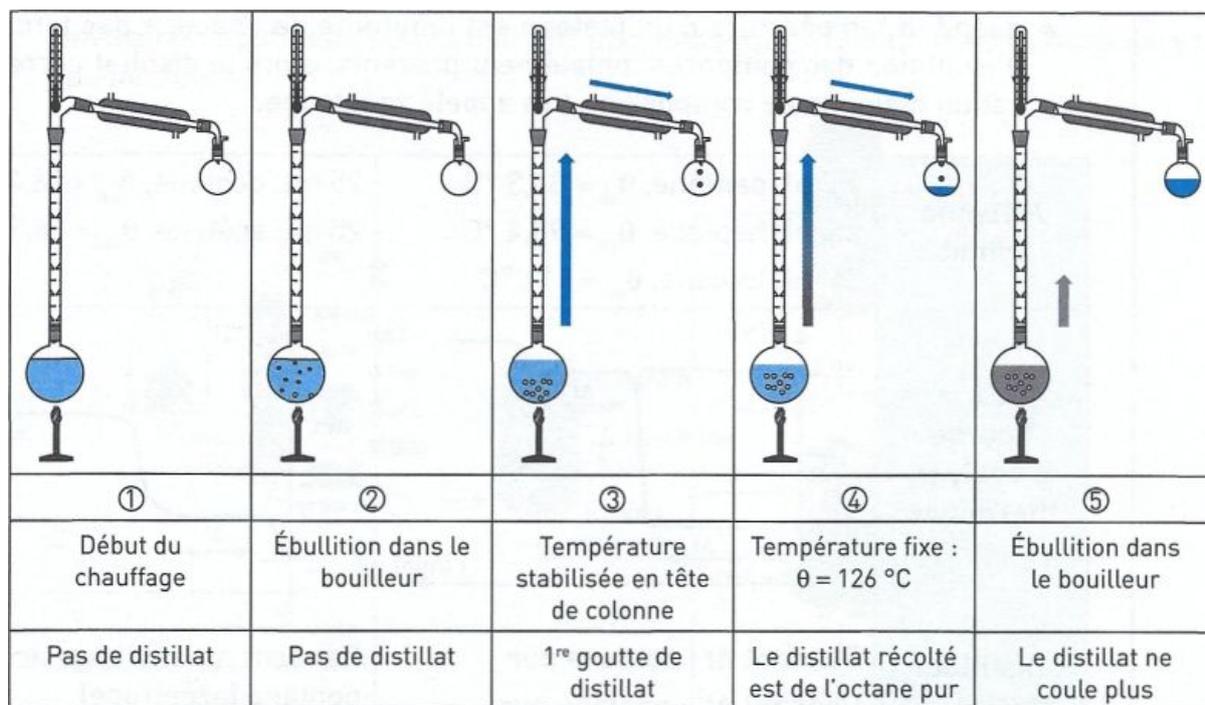


FIGURE 6 – 1er plateau de distillation

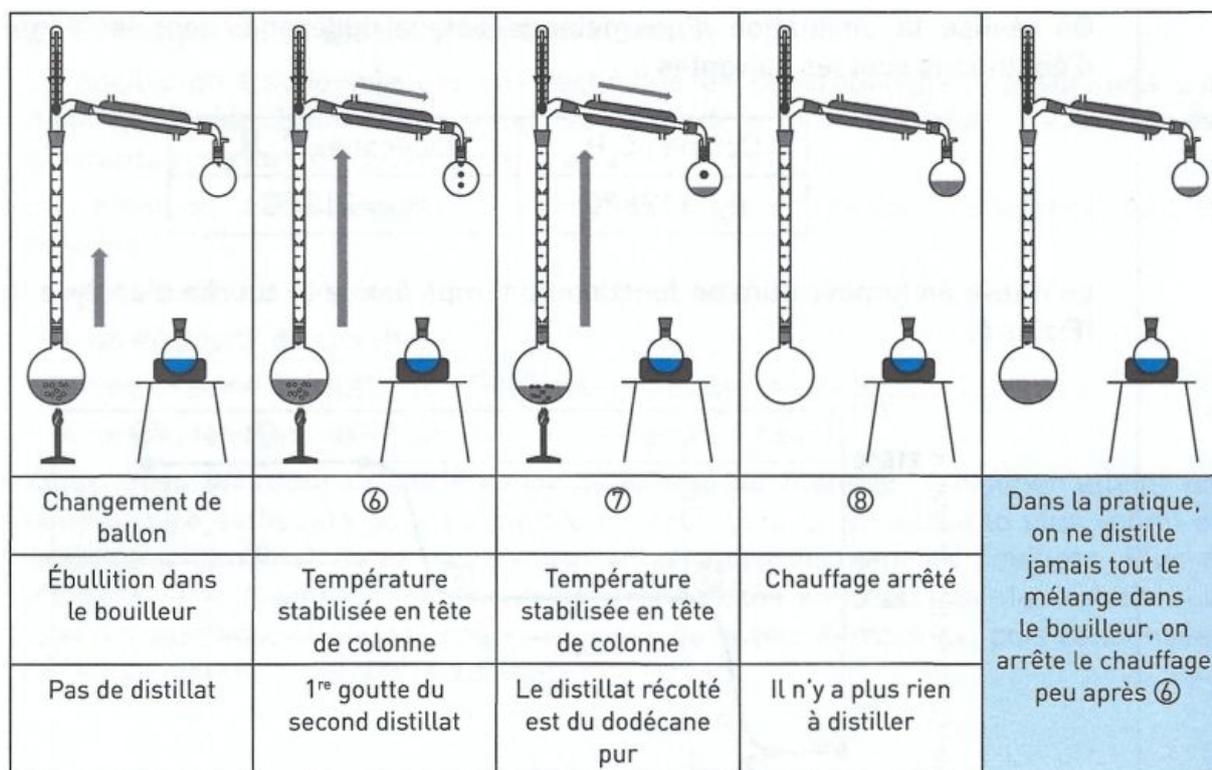


FIGURE 7 – 2d plateau de distillation

Analyse d'une courbe :

- Le nombre de plateaux correspond au nombre minimal de composés que contient le mélange initial ;
- Quand la température d'un plateau de la courbe correspond à la température d'ébullition d'un des composés présent au départ, alors le distillat contient ce composé pur ;
- Quand la température d'un plateau est différente de chacune des températures d'ébullition des composés initialement présents, alors le distillat correspondant est un mélange de composition fixe appelé **azéotrope**.

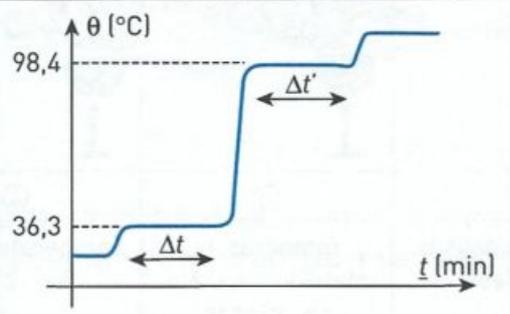
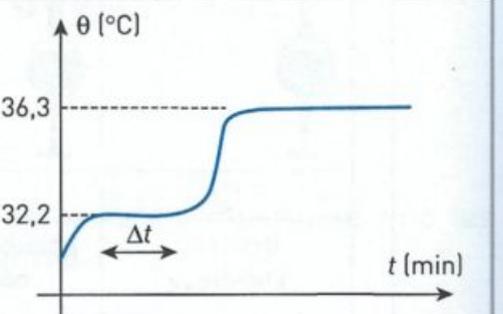
<b>Mélange initial</b>	25 mL pentane, $\theta_{eb} = 36,3 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 mL heptane, $\theta_{eb} = 98,4 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 mL toluène, $\theta_{eb} = 111 \text{ }^\circ\text{C}$	25 mL pentane, $\theta_{eb} = 36,3 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 mL acétone, $\theta_{eb} = 56,5 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Courbe d'analyse thermique</b>		
<b>Distillats obtenus</b>	Pendant $\Delta t$ : pentane pur Pendant $\Delta t'$ : heptane pur	Pendant $\Delta t$ : mélange acétone-pentane (azéotrope)

FIGURE 8 – Différence entre corps pur et azéotrope (plateau de température fixe ne correspondant à aucune température d'ébullition des composés initialement présents)

### 1.4 Dérivés du pétrole

L'ensemble des opérations de traitement du pétrole brut s'appelle le **raffinage**. La distillation fractionnée est une étape du raffinage des pétroles.

- Une première distillation sous pression atmosphérique permet de séparer le pétrole brut en différentes coupes ;
- La coupe de plus haute température d'ébullition constitue la matière première permettant l'obtention des fiouls lourds et bitumes ;
- De nombreuses autres étapes du raffinage sont simplement ici mentionnées : craquage, reformage, désulfuration, viscoréduction...

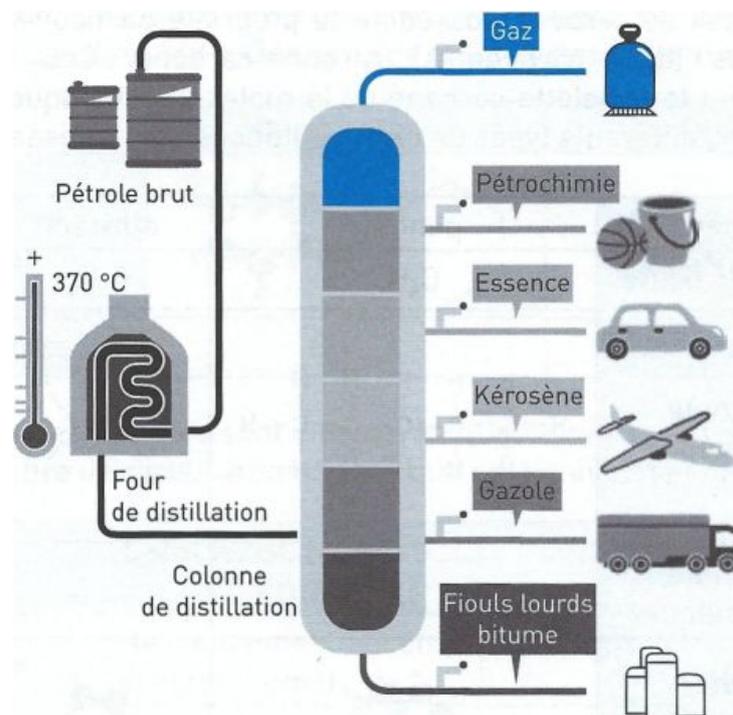
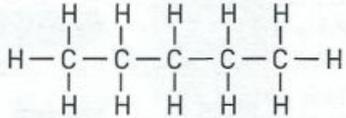
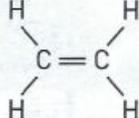
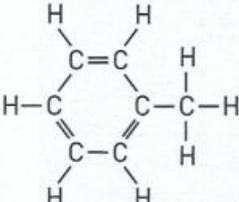
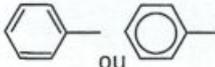


FIGURE 9 – Distillation atmosphérique du pétrole

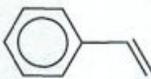
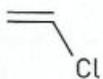
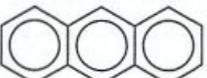
## 1.5 Représenter les molécules

Les atomes de carbone possèdent la propriété particulière de réaliser des liaisons chimiques (dites covalentes) carbone-carbone. Ces liaisons carbone-carbone constituent le squelette carboné de la molécule. Les squelettes possibles étant très nombreux, différents types de représentations sont utilisées.

Nom	pentane	éthylène	toluène
Formule brute	$C_5H_{12}$	$C_2H_4$	$C_7H_8$
Formule développée			
Formule topologique			
Modèle moléculaire			

- La **formule brute** donne la composition en atomes de la molécule.
- La **formule développée** fait apparaître tous les atomes.
- La **formule topologique** indique les liaisons carbone-carbone, les atomes d'hydrogène sont sous-entendus (chaque atome de carbone engage toujours 4 liaisons covalentes avec d'autres atomes).

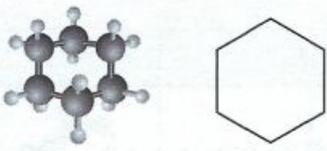
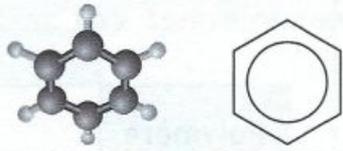
Les hétéroatomes sont représentés explicitement avec leurs atomes d'hydrogène.

Modèle moléculaire	Formule topologique	Formule brute
		$C_6H_8N_2$
		$C_8H_8$
		$C_3H_6O$
		$C_2H_3Cl$
		$C_{14}H_{10}$

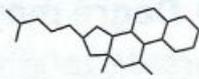
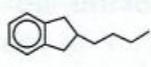
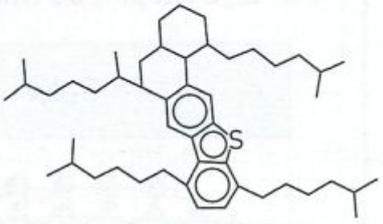
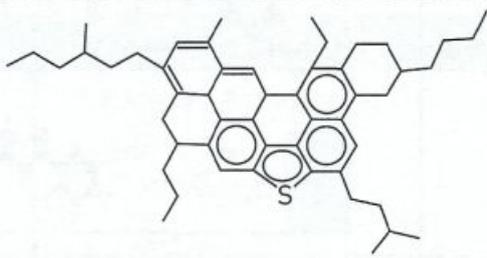
## 2 Bitumes : extraction, distillation fractionnée

### 2.1 Principaux constituants des bitumes

Les cycles présents dans les molécules qui composent les bitumes peuvent être scindés en deux familles : les cycles saturés et les cycles aromatiques.

	Cycle saturé	Cycle aromatique
Exemples de molécules		
Formule brute	$C_6H_{12}$	$C_6H_6$

Les constituants des bitumes sont classés en quatre catégories en fonction de leurs tailles et du nombre de cycles aromatiques que contiennent les molécules.

Catégorie	Caractéristiques des molécules	Exemple
Huiles saturés	Ne contiennent aucun cycle aromatique	
Huiles aromatiques	Contiennent peu de cycles aromatiques	
Résines	Contiennent plusieurs cycles aromatiques + hétéroatomes	
Asphaltènes	Contiennent de nombreux cycles aromatiques + hétéroatomes	

### 2.2 Principales propriétés des bitumes

Les bitumes sont caractérisés par :

- Leur température de ramollissement ;
- Leur pénétrabilité ;
- Leur élasticité ;
- Leur cohésivité ;
- Ils sont hydrophobes (non miscibles avec l'eau) ;
- Ils ont un comportement thermoplastique (ils se ramolissent quand on les chauffe).

### 2.3 Distillation à basse pression pour séparer les produits lourds

Les fiouls lourds et bitumes subissent une seconde distillation sous vide permettant de diminuer les températures d'ébullition des composés encore présents dans le mélange de cette coupe ; Différents traitements complémentaires des bitumes peuvent ensuite être envisagés : soufflage, désasphaltage, puis mélange en fonction des caractéristiques recherchées.

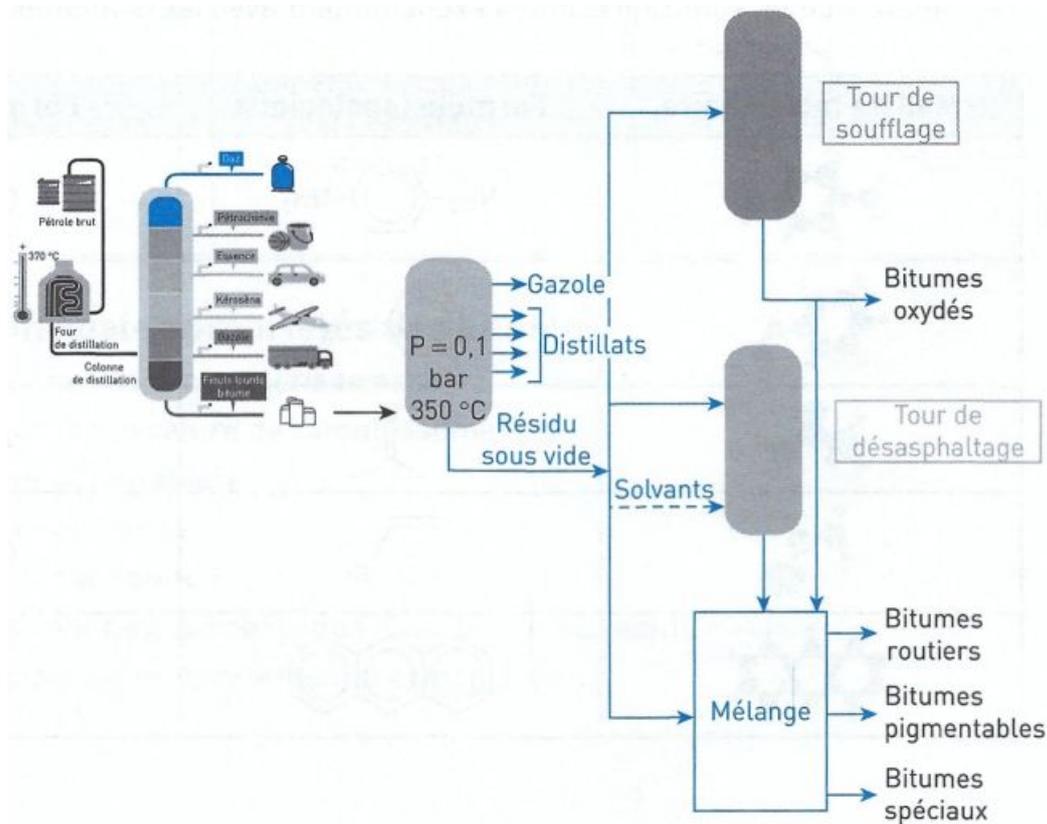


FIGURE 10 – Traitement des bitumes

## 3 Polymères : structure et polymérisation (polycondensation, polyaddition)

### 3.1 Présentation générale des polymères

Un polymère est une macromolécule, c'est-à-dire une grande molécule pouvant contenir plusieurs milliers, voire des dizaines de millions d'atomes ! Ces molécules sont constituées d'un enchaînement de motifs, elles peuvent être naturelles ou de synthèse.

	Motif	Polymère
Polymère naturel : cellulose		
Polymère artificiel : kevlar®		

### 3.2 Comportement des polymères vis à vis de la température

- Les **thermoplastiques** ramollissent avec la température, les techniques de moulage permettent donc de réaliser une grande variété de formes. Ce processus est réversible, un thermoplastique peut donc être refondu.
- Les thermoplastiques peuvent être des **élastomères**, ils ont alors des propriétés similaires au caoutchouc.
- Les **thermodurcissables** résistent bien aux élévations de température, contrairement aux thermoplastiques. Si cette dernière devient trop importante, ils finissent par se décomposer, mais ils ne fondent pas contrairement aux thermoplastiques.

### 3.3 Différence entre plastique et polymère

La matière plastique est faite de polymères mais elle contient en plus des additifs (adjuvants) qui permettent d'améliorer les qualités initiales du polymère (plastifiants, colorants, pigments, protection anti UV, etc.).

Ces adjuvants peuvent présenter des risques pour la santé. Par exemple, les plastifiants utilisés pour rendre les plastiques plus flexibles, plus résistants, plus résilients ou plus faciles à manipuler sont des perturbateurs endocriniens - phtalates, bisphénol A - qui ressemblent à des hormones sexuelles femelles type œstrogènes et qui provoquent le cancer du sein ou/et de l'utérus chez la femme et le cancer de la prostate chez les hommes.

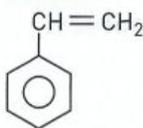
Il ne faut pas perdre de vue que quand on brûle du plastique, des substances toxiques sont émises, surtout à cause des adjuvants. Cependant le polymère lui-même, lorsqu'il contient des atomes de chlore émet des produits toxiques en brûlant (type chlorure d'hydrogène, responsable des pluies acides et dioxine très toxique et cancérigène), c'est le cas par exemple du polychlorure de vinyle qui sert à faire des bouteilles d'eau en France, c'est pour cela que les américains préfèrent utiliser le polypropylène et le polyéthylène, qui eux, ne contiennent pas de chlore.

### 3.4 Molécules pour réaliser des polymères

Il existe deux grandes voies pour réaliser des polymères :

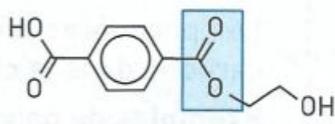
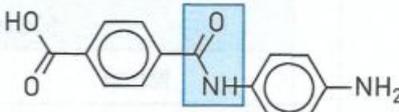
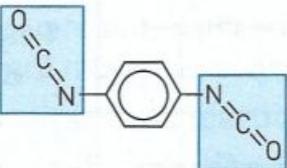
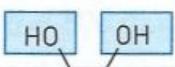
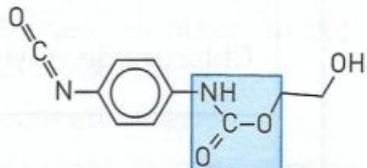
- La polyaddition ;
- La polycondensation.

Dans le cas de la polyaddition, il s'agit d'une addition entre molécules identiques comportant une double liaison carbone-carbone. Les molécules de départ sont appelées monomères. La plus simple de ces molécule est l'éthylène. Les monomères utilisés sont souvent des dérivés de l'éthylène.

Exemples de monomères			
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ <b>éthylène</b>		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$

Dans le cas de la polymérisation par polycondensation, la réaction chimique se fait entre des molécules comportant des fonctions chimiques complémentaires (c'est à dire pouvant réagir ensemble) à leurs extrémités dont voici quelques exemples :

- Fonction **acide** + Fonction **alcool** → Fonction **ester** (polyesters type tergal)
- Fonction **acide** + Fonction **amine** → Fonction **amide** (polyamides type nylon)
- Fonction **isocyanate** + Fonction **alcool** → Fonction **uréthane** (polyuréthane utilisé pour faire les roues des planche à roulettes)

Fonction 1	Fonction 2	Produit et fonction obtenue
Acide carboxylique : fonction -COOH 	Alcool : fonction -OH 	Ester : fonction -COO- 
Acide carboxylique : fonction -COOH 	Amine : fonction -NH <sub>2</sub> 	Amide : fonction -CONH- 
Isocyanate : fonction -NCO 	Alcool : fonction -OH 	Fonction uréthane : -NHCOO- 

### 3.5 Polymérisation par polyaddition

Il s'agit d'une addition entre de petites molécules comportant une double liaison carbone-carbone que l'on appelle **monomère**. La rupture de l'une des deux liaisons carbone-carbone permet au monomère de créer une liaison avec une autre molécule à chacune de ses extrémités. De façon simplifiée, tout se passe comme si chaque monomère, après rupture, engageait une «  $\frac{1}{2}$  liaison » à chacune de ses extrémités. La réunion de deux «  $\frac{1}{2}$  liaisons » issues de molécules voisines expliquant l'addition des molécules, donc la formation du polymère.

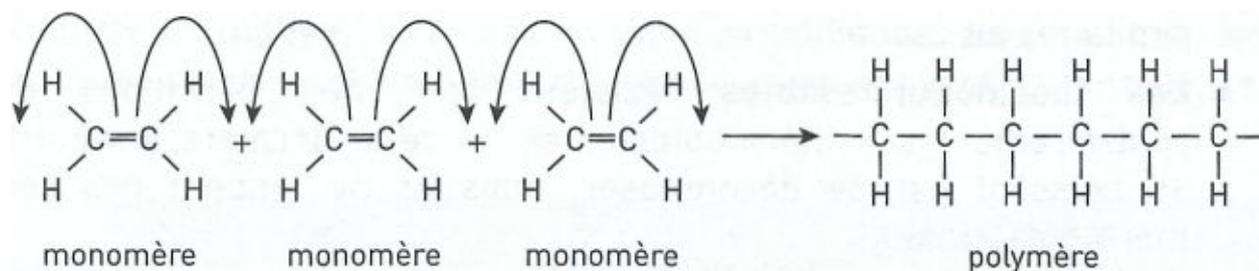


FIGURE 11 – Formation de polymère

Pour réagir, il faut rendre certaines molécules actives. Il est ainsi nécessaire d'ajouter un initiateur ou un catalyseur (c'est l'un des facteurs qui détermine le degré moyen de polymérisation) permettant le démarrage de la réaction.

#### Écriture de l'équation bilan :

- Côté réactif, il n'y a que le monomère ;
- le coefficient stœchiométrique correspond au degré moyen de polymérisation ( $\bar{n} = 1\ 000$  dans l'exemple Figure 12) ;
- Côté produit, on ne représente que le motif mis entre parenthèses, on place en indice le degré moyen de polymérisation ;
- Les extrémités des chaînes sont ignorées.

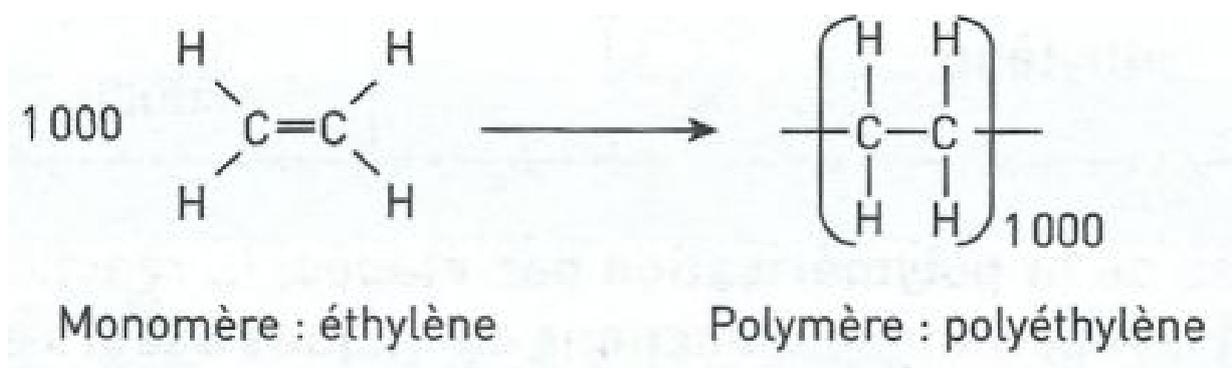


FIGURE 12 – Réaction de polymérisation de l'éthylène

C'est avec ce type de polymérisation qu'on obtient les plus hauts indices de polymérisation qui peuvent alors aller jusqu'à  $10^7$ .

Les polymères préparés de cette façon ne présentent en général que des atomes de carbone dans la chaîne principale.

**Exemples** de polymères très courants obtenus par polyaddition :

Monomère		Polymère	
Nom	Formule chimique	Formule chimique	Nom
Éthylène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2\right]_n$	Polyéthylène (PE)
Chlorure de vinyle	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}\right]_n$	Polychlorure de vinyle (PVC)
Styrène	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right]_n$	Polystyrène (PS)
Monomère		Polymère	
Propène ou propylène	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n$	Polypropylène (PP)
Méthacrylate de méthyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}\right]_n$	Polyméthacrylate de méthyle (PPMA)

### 3.6 Polymérisation par polycondensation

L'obtention de macromolécules par cette méthode nécessite l'utilisation de molécules comportant deux fonctions différentes. C'est la réaction chimique entre ces deux types de fonctions qui va permettre d'accrocher les molécules les unes aux autres, formant ainsi la macromolécule.

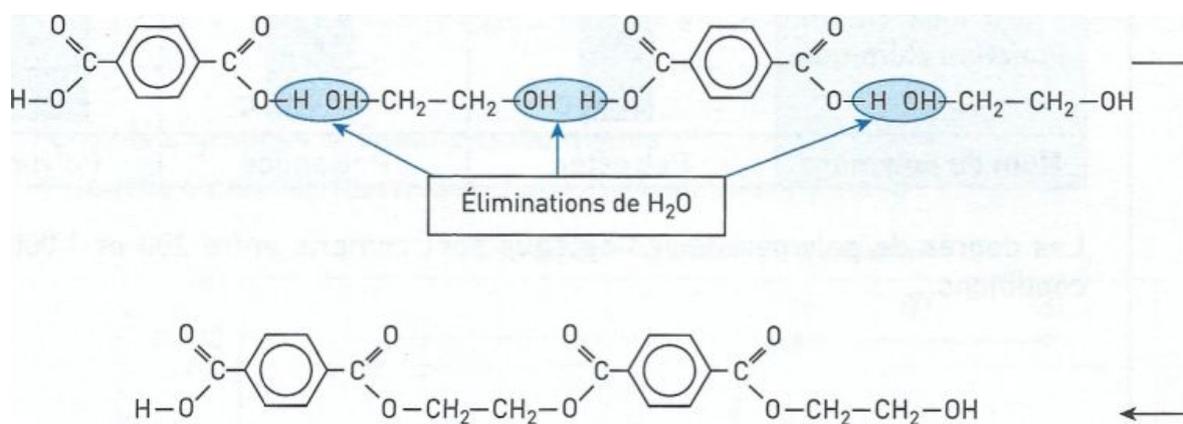


FIGURE 13 – Réaction entre deux fonctions chimiques différentes

Au cours de la réaction entre les deux fonctions, il n'est pas rare que de petites molécules ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ...) soient éliminées, mais ce n'est pas toujours le cas. Si la molécule éliminée est de l'eau, on parle alors de **polycondensation**.

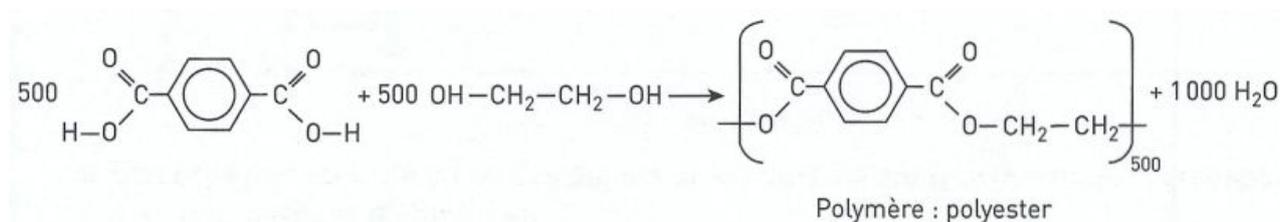


FIGURE 14 – Réaction de polycondensation

### Écriture de l'équation bilan :

- Côté réactif, on place les composés bifonctionnels ;
- Côté produit, on représente le motif mis entre parenthèses, on place en indice le degré moyen de polymérisation ( $\bar{n} = 500$  dans l'exemple Figure 15) ;
- L'analyse de la réaction permet de déterminer la molécule éliminée ;
- Les coefficients stœchiométriques sont ajustés en assurant la conservation des éléments chimiques ;
- Les extrémités des chaînes sont ignorées.

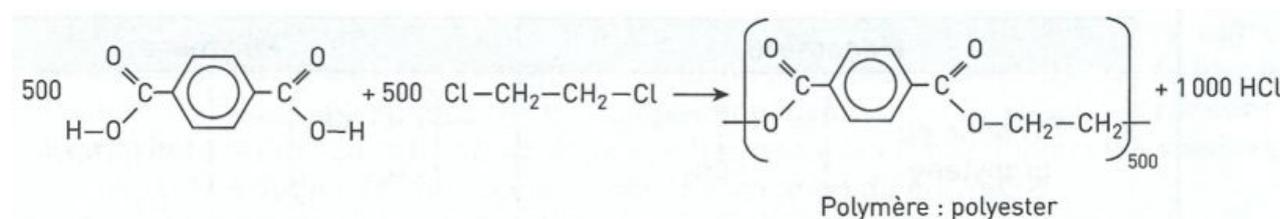


FIGURE 15 – Réaction de la formation d'un polyester

Chaque étape se déroulant indépendamment, deux composés bifonctionnels peuvent s'additionner sur une macromolécule ou deux macromolécules peuvent réagir ensemble.

Les polymères préparés de cette façon présentent des hétéroéléments (O et N le plus souvent) à la jonction entre deux motifs.

La nature de la fonction chimique, présente dans la chaîne carbonée de la macromolécule finale, détermine le nom générique du polymère.

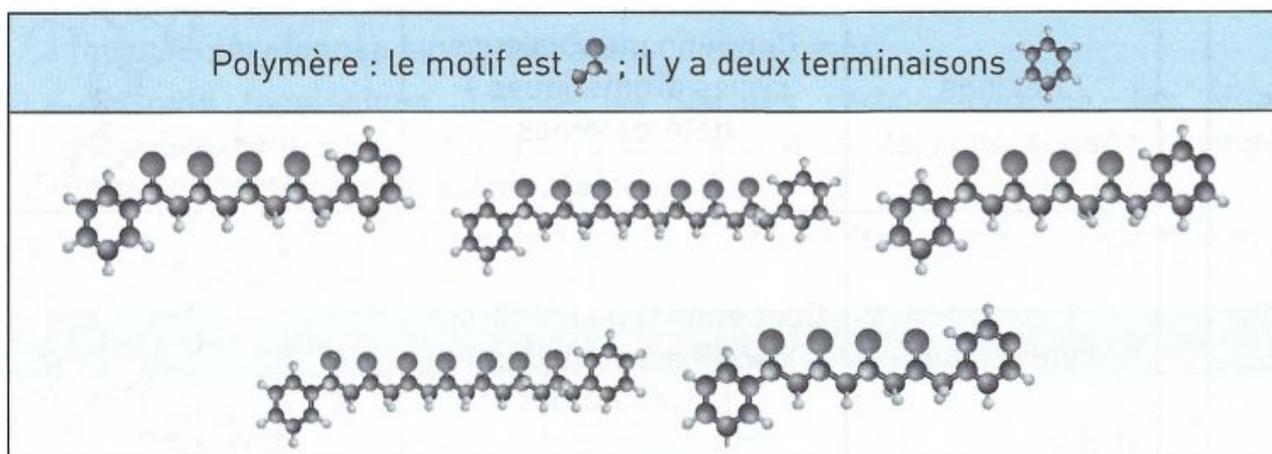
Fonction chimique	Ester 	Amide 	Uréthane 
	Nom du polymère	Polyester	Polyamide

Les degrés de polymérisations obtenus sont compris entre 200 et 1 000, selon les conditions.

## 4 Degré de polymérisation, macromolécule

### 4.1 Degré moyen de polymérisation

Lors de la synthèse d'un polymère, il est impossible de préparer un ensemble uniforme de macromolécules. On utilise donc des grandeurs statistiques pour décrire le matériau formé. On définit le degré moyen de polymérisation comme le nombre moyen de motifs dans une macromolécule.



Dans cet exemple simplifié : il y a 3 molécules à 4 motifs et 2 molécules à 7 motifs.

Le degré moyen de polymérisation vaudra donc :  $\bar{n} = \frac{3 \times 4 + 2 \times 7}{3 + 2} = 5,2$ .

Le degré moyen de polymérisation lie la masse molaire du polymère à celle du motif :

$$M_{\text{poly}} = \bar{n} M_{\text{mono}}$$

$M_{\text{mono}}$  : masse molaire du motif (en g.mol<sup>-1</sup>).

$\bar{n}$  : degré moyen de polymérisation (sans unité).

$M_{\text{poly}}$  : masse molaire moyenne du polymère (en g.mol<sup>-1</sup>).

### 4.2 Macromolécule, haut polymère

Pour qu'un matériau soit appelé polymère (soit fait de macromolécules), il faut que son degré moyen de polymérisation soit supérieur à 100. Pour les hauts polymères, cette valeur peut atteindre 10<sup>7</sup>.