

SESSION 2008

---

**2<sup>nd</sup> concours**

---

**CHIMIE**

École normale supérieure de Lyon

Durée : 3 heures

---

Ce livret comprend 11 pages numérotées de 1 à 11

*L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

---

# Polymères

---

Les **polymères** sont des macromolécules constituées de la répétition de une ou plusieurs unités nommées **motifs** provenant de la réaction chimique entre des molécules, les **monomères**.

Les propriétés des polymères sont spécifiques à ceux-ci, dépendant à la fois du type de monomère utilisé et du nombre moyen de motifs par chaîne, appelé **degré de polymérisation**.

Dans ce problème, les parties sont indépendantes entre elles et ont pour but de décrire quelques particularités de la synthèse et de la chimie des polymères puis leurs propriétés principales. Aucune connaissance préalable au sujet des polymères n'est nécessaire.

## Première partie : Synthèse de polymères

Les polymères peuvent être synthétisés selon deux types de processus : les polymérisations en chaîne et les polymérisations par étapes.

### A Polymérisation en chaîne

#### A.1 Généralités

Lors d'une polymérisation en chaîne, un premier monomère est activé par une espèce très réactive (radical, anion, cation, complexe de métal de transition) lors de l'étape d'**initiation**. L'extrémité de la chaîne se lie ensuite à un nouveau monomère, lui communiquant la réactivité chimique lors de la phase de **propagation**. Enfin, la réactivité chimique est anihilée au cours d'une réaction de **terminaison**.

##### A.1.1 Mécanisme réactionnel

Cette sous-partie consiste à déterminer les différentes réactions ayant lieu lors de la polymérisation en chaîne radicalaire. Dans ce cas particulier, la réactivité chimique est radicalaire. Nous allons nous intéresser à la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

#### Le monomère

Le méthacrylate de méthyle est nommé 2-méthylpropénoate de méthyle en nomenclature officielle.

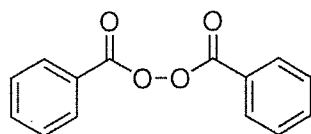
- A.1. Représenter cette molécule en formule topologique. Identifier les fonctions principales.
- A.2. Calculer la masse molaire du MMA.
- A.3. Quelle fonction chimique présente dans le MMA peut le plus facilement réagir avec un radical ?

A.4. Écrire le bilan de la réaction entre le MMA et le radical méthyle  $\text{H}_3\text{C}^\bullet$ . Discuter la régiosélectivité de cette réaction.

### Initiation

Pour commencer la réaction, on utilise du peroxyde de benzoyle (PBO) ou du 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) pour former des radicaux.

A.5. La formule du peroxyde de benzoyle étant proposée ci-dessous, quelle liaison chimique sera rompue lors d'un échauffement de ce composé ? Justifier.



A.6. Sachant que l'espèce obtenue après rupture homolytique du PBO n'est pas stable et que sa dégradation conduit notamment à la formation de  $\text{CO}_2$ , écrire le bilan globale de formation d'un radical à partir du peroxyde de benzoyle (**réaction d'amorçage**). Proposer un nom pour cette espèce radicalaire que l'on notera  $\text{R}^\bullet$  par la suite.

A.7. Écrire la réaction ayant lieu entre  $\text{R}^\bullet$  et le MMA (**étape d'initiation**).

### Propagation

L'étape de propagation a pour but d'illustrer le processus de croissance de la chaîne par transmission de l'activité radicalaire de la chaîne à un monomère.

A.8. En ne représentant que l'extrémité de la chaîne, porteuse de l'unité radicalaire, écrire le mécanisme de la réaction entre l'extrémité de la chaîne de polymère en formation et une unité monomère.

### Terminaison

Il existe plusieurs moyens de stopper un processus radicalaire. Entre autres, les extrémités de deux chaînes différentes peuvent se coupler et mettre ainsi fin à la réaction.

A.9. Écrire le bilan d'une telle réaction de terminaison.

### A.1.2 Étude cinétique

Le mécanisme réactionnel proposé, bien qu'assez réaliste, doit encore être vérifié expérimentalement pour être validé. La méthode la plus couramment utilisée est la méthode cinétique.

On considère la réaction de polymérisation de l'éthène et de ses dérivés tels le chlorure de vinyle (chloroéthène), le styrène (phényléthène) ou le méthacrylate de méthyle (MMA) en présence d'un amorceur, le peroxyde de benzoyle.

On note A l'amorceur, M le monomère,  $\text{R}^\bullet$  les radicaux formés par décomposition de l'amorceur et

$R_i^\bullet$  les radicaux formés après couplage de  $i$  monomères sur  $R$  au cours de la formation des chaînes.  
On suppose que tous les radicaux  $R_i^\bullet$  ont même réactivité et que la totalité des radicaux  $R^\bullet$  est utilisée pour commencer les chaînes.

**A.10.** Rappeler, en utilisant les notations ci-dessus, l'une en-dessous de l'autre, les étapes d'amorçage (constante de vitesse  $k_a$ ), d'initiation (constante de vitesse  $k_i$ ), de propagation (écrire les réactions de formation de  $R_i^\bullet$  pour  $i = 1, 2, 3, n$  et  $n+1$ ,  $n$  étant un entier naturel quelconque supérieur à 3; les constantes de vitesse sont supposées toutes égales à  $k_p$ ) et de terminaison (de constante de vitesse  $k_t$  entre brins  $R_i^\bullet$  et  $R_j^\bullet$ ,  $k_t'$  entre brins  $R_i^\bullet$  et  $R_i^\bullet$ ).

**A.11.** Exprimer la vitesse globale de réaction  $v$  définie comme étant la vitesse de disparition du monomère  $M$  :  $v = -\frac{d[M]}{dt}$

**A.12.** Les radicaux sont des espèces réactives. Quelle approximation peut-on appliquer aux radicaux intermédiaires ? Justifier.

**A.13.** En déduire une relation entre les vitesses des réactions d'amorçage et d'initiation, respectivement  $v_a$  et  $v_i$ .

**A.14.** Quelle approximation peut-on faire au sujet des constantes de vitesse  $k_t$  et  $k_t'$  ? En déduire les relations vérifiées par les concentrations en chaque radical intermédiaire formé  $R_i^\bullet$  en fonction des constantes de vitesse et de la somme des concentrations des radicaux  $\sum_{i=1}^{+\infty} [R_i^\bullet]$ .

**A.15.** Sommer ces expressions et, à l'aide d'hypothèses simplificatrices justifiées, établir la relation :  $v = K \cdot [M] \cdot [A]^{1/2}$ . Donner l'expression de  $K$ .

### A.1.3 Polymère obtenu

Le polymère obtenu est nommé polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ce polymère transparent, auquel on mélange des additifs permettant de modifier ses propriétés (couleur, souplesse, résistance mécanique, etc.), est largement utilisé en plasturgie pour former des pièces plastiques d'utilisation courante.

De nombreuses propriétés du matériau final dépendent des conditions chimiques mises en oeuvre lors de sa synthèse, en particulier le degré de polymérisation (DP) obtenu.

**A.16.** On définit la longueur de chaîne,  $\ell$ , comme le nombre moyen de molécules de monomère polymérisées par chaque radical formé lors de l'étape d'amorçage  $R^\bullet$ . Exprimer  $\ell$  en fonction de  $v$  et de  $v_a$  (vitesse de dissociation de l'amorceur).

On note  $DP_n$  le degré moyen de polymérisation en nombre, c'est-à-dire le nombre moyen de monomères par chaîne de polymère formé.

A.17. Dédurre de la question précédente l'expression de  $DP_n$  en fonction de  $[M]$ ,  $[A]$  et des constantes  $k_a$ ,  $k_p$  et  $k_t$ .

A.18. Quel est l'effet d'une augmentation de la concentration en amorceur sur la vitesse de réaction et sur le degré de polymérisation moyen ?

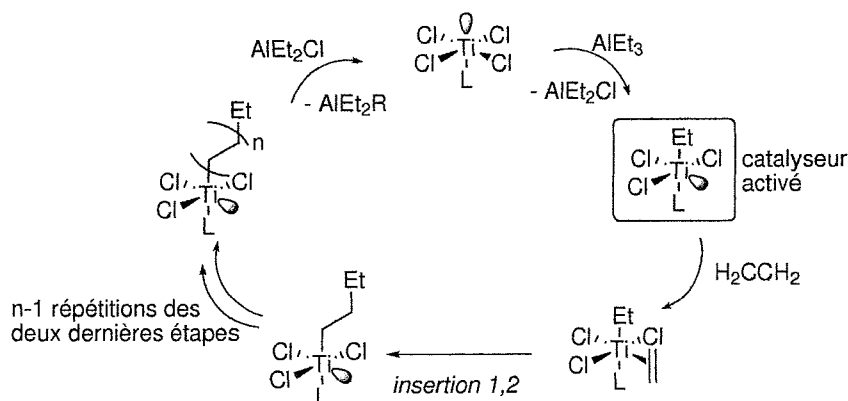
On donne les énergies d'activation relatives aux trois stades de la réaction (amorçage, propagation, terminaison) :

$$E_{a,a} = 123 \text{ kJ.mol}^{-1}; E_{a,p} = 26 \text{ kJ.mol}^{-1}; E_{a,t} = 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A.19. Étudier l'effet d'une élévation de la température sur la vitesse de réaction et sur  $DP_n$ .

## A.2 Polymérisation en chaîne de type Ziegler-Natta

Le procédé mis au point par Ziegler et Natta en 1953 fut décisif (prix Nobel de chimie en 1963), tant pour le contrôle du degré de polymérisation que pour la stéréorégularité des chaînes polymériques obtenues. Basé sur l'utilisation de complexes de métaux de transition, le mécanisme général de ce procédé catalytique est décrit dans la figure ci-dessous pour la polymérisation de l'éthène :



On compte le nombre d'électrons de valence d'un complexe de métal de transition (NE) en dénombrant le nombre d'électrons de valence portés par le métal (à son nombre d'oxydation 0) et le nombre d'électrons apportés par chaque ligand.

Selon le formalisme de Green, on distingue :

- les ligands de type X, donnant un électron (halogènes, alkyles, etc. ; représentation générale X-);
- les ligands de type L, donnant deux électrons (liaisons doubles,  $H_2$ , etc. ; représentation générale  $L \rightarrow$  où la flèche représente une liaison dative).

Le nombre d'oxydation (NO) est, quand à lui, le nombre d'oxydation du métal. Il est égal au nombre de ligands de type X du complexe.

A.20. Donner la configuration électronique du titane dans son état fondamental et en déduire le nombre d'électrons de valence de ce métal.

**A.21.** Recopier le mécanisme général et calculer le nombre d'électrons de valence (NE) et le nombre d'oxydation du métal (NO) pour chaque complexe intervenant dans ce mécanisme..

**A.22.** De combien varient le NE et le NO lors de la seconde étape ? S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ?

**A.23.** Même question pour l'étape d'insertion 1,2 (troisième étape).

*La répétition de ces étapes conduit à la formation d'une chaîne polymérique, obtenue par dégradation du complexe métallique. Le contrôle de cette étape permet l'obtention de degrés de polymérisation connus.*

*En outre, dans le cas de l'utilisation de monomères ayant des groupements latéraux, ce procédé permet de synthétiser des chaînes stéréorégulières, c'est-à-dire que les groupement latéraux successifs sont organisés :*

- du même côté de la chaîne carbonée principale ; on parle de polymère isotactique ;*
- successivement de part et d'autre de la chaîne carbonée principale ; on parle de polymère syndiotactique.*

*L'exemple du polypropylène, obtenu à partir du monomère propène, est particulièrement illustratif car les propriétés mécaniques de ce polymère ne sont intéressantes que dans le cas d'une chaîne stéréorégulière (tactique).*

**A.24.** Représenter en formule topologique le propène (ou propylène), puis le motif du polypropylène.

**A.25.** Illustrer à l'aide de cet exemple, en représentation de *Cram*, les notions de syndiotacticité, isotacticité et d'atacticité (aucune stéréorégularité).

## **B Polymérisation par étapes**

*Lors d'une polymérisation par étapes, la chaîne se forme selon des réactions chimiques simples ne nécessitant aucune activation particulière. Ces réactions sont des réactions d'addition nucléophile ou d'addition-élimination. Lorsque le processus de polymérisation conduit à la formation d'un sous-produit, on parle de **polycondensation** ; dans le cas contraire, on parle de **polyaddition**.*

### **B.1 Synthèse du PolyEthylène Téréphtalate (PET)**

*Le PET est notamment utilisé dans la fabrication des bouteilles plastiques et des vêtements polaires. Sa synthèse consiste à mélanger de l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique) et d'éthylène glycol (éthane-1,2-diol). Après chauffage, on obtient le polymère sous forme d'une liquide blanc visqueux qui se solidifie en un plastique opaque.*

**B.1.** Donner le bilan de la réaction entre les deux réactifs. Quel est le nom de cette réaction ?

*Cette réaction peut à nouveau se reproduire aux deux extrémités de la molécule obtenue et ainsi de suite. On obtient au final un polymère.*

**B.2.** Cette polymérisation est-elle une polyaddition ou une polycondensation ? Justifier.

**B.3.** Représenter le motif (plus simple unité se répétant le long de la chaîne polymérique) du polymère obtenu.

**B.4.** Quelles différences principales attend-on entre les spectres infrarouge du PET et des réactifs ?

*Pour laver un récipient contenant du PET, on utilise généralement une solution de soude ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{HO}^-$ ) concentrée.*

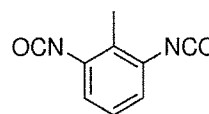
**B.5.** Nommer la réaction qui se produit alors. Utiliser la représentation du motif de la question B.3 pour écrire le bilan de cette réaction.

## **B.2 Polymérisation d'une mousse polyuréthane**

*La fabrication des mousses de polyuréthanes (PUR) repose sur la chimie des isocyanates, composés contenant la fonction chimique isocyanate  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ .*

**B.6.** Écrire le mécanisme de la réaction entre un isocyanate ( $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) et un alcool  $\text{R}'-\text{OH}$  conduisant à la formation d'un uréthane (contenant la fonction  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ).

*Un des isocyanates les plus utilisés pour la fabrication des mousses de polyuréthanes est le TDI 2,6 (Toluène-2,6-Diisocyanate), dont la structure est proposée ci-contre.*



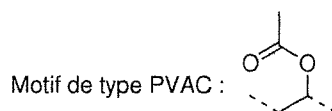
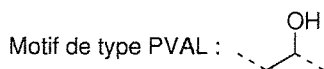
**B.8.** Une mousse de PUR est obtenue à partir de  $n = 3,0$  mol de TDI 2,6, de  $n' = 2,0$  mol de polyéthéri-triol (polyéther à trois fonctions alcool terminales par molécule) de masse molaire  $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et d'un agent gonflant. Montrer que la réaction se fait dans les proportions stoechiométriques.

**B.9.** Calculer la masse de mousse obtenue en fin de réaction (on néglige la masse de l'agent gonflant) et la masse volumique de la mousse obtenue en fin de réaction si l'on obtient  $V = 0,10 \text{ m}^3$  de mousse.

## Seconde partie : Étude de polymères

### C Indice d'ester d'un PVAL/PVAc

On étudie un copolymère (polymère constitué de plusieurs types de motifs) PVAL/PVAc, le Rhodoviol 25/140. Les homopolymères (polymères constitués d'un seul type de motif) correspondants sont le PVAc (polyacétate de vinyle) et le PVAL (polyalcool vinylique).



Ces motifs sont obtenus de la façon suivante :

- PVAc : polymérisation de l'acétate de vinyle ( $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ );
- PVAL : saponification totale du PVAc.
- Copolymères PVAc/PVAL : obtenus par saponification partielle du PVAc.

On définit l'**indice d'ester** d'un polymère comme étant la masse d'hydroxyde de potassium KOH (en mg) nécessaire pour hydrolyser totalement les fonctions ester d'un gramme du polymère.

Dans cette partie, on cherche à déterminer l'indice d'ester du copolymère.

La séquence réactionnelle est la suivante :

- Introduire une masse  $m = 2,0$  g de polymère dans un ballon;
- Ajouter dans le ballon  $V_b = 40,0$  mL d'une solution de KOH dans l'éthanol à  $c_b = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- Adapter un réfrigérant à eau, faire circuler l'eau et chauffer à ébullition légère pendant environ 45 minutes ;
- Cesser le chauffage, ajouter environ 40 mL d'éthanol froid par le haut du réfrigérant et, si le reflux a cessé, refroidir le ballon sous l'eau froide, puis le démonter.

**C.1.** A l'aide de quelle verrerie effectue-t-on l'ajout de la solution d'hydroxyde de potassium ? Justifier.

**C.2.** Quelle est la température du mélange dans le ballon pendant la réaction ? On ne demande pas une valeur numérique.

**C.3.** L'ajout de 40,0 mL d'éthanol froid perturbe-t-il l'issue de l'étape suivante ? Justifier.

Un titrage est ensuite mené de la façon suivante :

- Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine dans le ballon ;
- Remplir une burette avec une solution d'acide chlorhydrique à  $c_a = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . Placer le ballon sous la burette ;
- Introduire les électrodes reliées à un pH-mètre. Doser en notant le pH tous les millilitres pour  $V_a$  inférieur à 9 mL puis tous les demi-millilitres. Après le virage de la phénolphtaléine, ajouter de l'héliantine et continuer le dosage.



C.4. Dessiner un morceau de la chaîne du copolymère PVAc/PVAL (quatre motifs). Indiquer les liaisons qui seront cassées lors du traitement par la soude).

C.5. Écrire le mécanisme de la réaction de la soude sur un motif de type PVAc.

C.6. Le dosage comporte deux phases. Écrire les réactions des deux phases du dosage.

C.7. On détermine les deux équivalences  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$  comme étant égales à 12 mL et 20 mL respectivement. La zone de virage de la phénolphthaléine est  $\text{pH} = 8 - 10$  ; pour l'héliantine  $\text{pH} = 2 - 4$ . Représenter l'allure de la courbe de dosage et placer les zones de virage sur celle-ci.

C.8. Répondre aux questions suivantes par une expression littérale (reprenant les notations de l'énoncé), puis faire le calcul numérique :

a. Calculer la quantité d'ions hydroxyde ayant réagit lors de la saponification.

b. En déduire l'indice d'ester de ce polymère  $I_e$ .

c. Dans la masse prélevée, calculer les quantités a et b de motifs de type PVAc et PVAL respectivement.

d. En déduire le taux d'hydrolyse  $\eta$  du polymère étudié, sachant que  $\eta = \frac{b}{a+b}$ .

e. Que peut-on en déduire sur l'état de cet échantillon de Rhodoviol 25/140 ?

f. Comment peut-on expliquer cela ?

## D Calcul de la masse molaire par osmométrie

Le contact entre deux solutions d'un même solvant, l'une contenant un soluté, l'autre contenant le solvant pur, à travers une membrane perméable au solvant, imperméable au soluté, engendre une différence de pression  $\Pi = P_2 - P_1$  (figure 1). Ce phénomène est appelé *osmose*. La mesure de la différence de pression (pression osmotique) ainsi occasionnée, permet de déterminer la masse molaire moléculaire du soluté.

Nous allons expliciter le calcul de la masse molaire d'un polychlorure de vinyle (PVC) en solution dans la cyclohexanone grâce à cette méthode.

Pour cela, nous allons considérer le potentiel chimique de la solution de solvant pur  $\mu_S^*(P)$  et le potentiel chimique de la solution de PVC, de fraction molaire  $x_S$  en solvant, dans le même solvant  $\mu_S(x_S, P + \Pi)$ .

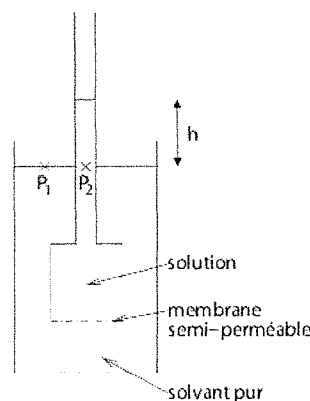


FIG. 1 — Mesure de pression osmotique

On rappelle qu'à la pression  $P$ , le potentiel chimique  $\mu_S(x_S, P)$  d'une solution pour laquelle le solvant est à la fraction molaire  $x_S$  est lié au potentiel chimique du solvant pur  $\mu_S^*(P)$  par la relation :

$$\mu_S(x_S, P) = \mu_S^*(P) + RT \cdot \ln x_S \quad (1)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T$  la température ( $K$ ).

On rappelle également que la relation entre le potentiel chimique d'un solvant pur à deux pressions  $P$  et  $P'$  différentes est :

$$\mu_S^*(P') = \mu_S^*(P) + \int_P^{P'} V_m \cdot dP \quad (2)$$

où  $V_m$  est le volume molaire du solvant pur.

- D.1.** Quelle relation lie  $\mu_S^*(P)$  et  $\mu_S(x_S, P + \Pi)$  ? Justifier.
- D.2.** A l'aide des équations (1) et (2), donner la relation liant le volume molaire du solvant  $V_m$ , la différence de pression  $\Pi$  et la fraction molaire en solvant  $x_S$  dans la solution diluée.
- D.3.** En supposant  $x_{PVC}$  très petite devant  $x_S$ , faire un développement limité du second ordre de  $\ln x_S$  en fonction de  $x_{PVC}$ .
- D.4.** En déduire une relation entre  $x_{PVC}$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $V_m$  et  $\Pi$ .
- D.5.** Exprimer alors  $\Pi$  en fonction de la concentration en soluté  $c_{PVC}$ .

Cette formule va être utilisée pour la mesure de la masse molaire d'un PVC en solution dans la cyclohexanone à 298 K.

Une série de mesures donne la hauteur d'élévation de la solution  $h$  en fonction de la concentration en PVC de la solution (voir figure 1) :

$c_{PVC}$ ( $g \cdot L^{-1}$ )	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h$ (cm)	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

- D.6.** Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $\rho$ ,  $g$  et  $h$ ,  $g$  étant la constante de pesanteur.
- D.7.** En déduire l'expression du rapport  $\frac{h}{c_{PVC}}$  en fonction, entre autres, de la masse molaire du soluté  $M_{PVC}$ .
- D.8.** Comment peut-on obtenir  $M_{PVC}$  à partir des données fournies ?
- D.9.** Déduire, en justifiant précisément, la valeur de  $M_{PVC}$  dans ce cas.

## Annexe

### Données numériques

Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ )

H	C	N	O	K
1,01	12,0	14,0	16,0	39,1

- Constante de pesanteur :  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
- Densité de la cyclohexanone :  $\rho = 0,980 \text{ g.cm}^{-3}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Numéro atomique du titane : 22

### Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption infrarouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
C-H	alcanes	2850-2960	forte
C-H	alcènes	3010-3100	moyenne
C-H	alcynes	3300	forte
C-C	alcanes	600-1500	faible
C=C	alcènes	1620-1680	forte à très faible
C $\equiv$ C	alcynes	2100-2260	variable
C $\equiv$ N	nitriles	2200-2300	variable
C-O	alcools, acides carboxyliques esters, éthers,	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques	1700-1725	forte
C=O	esters	1735-1750	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, fine
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large