Concours Centrale-Supélec
CHIMIE PC 2006

Monomères, polymères et polymérisations

Le sujet comporte trois parties indépendantes. À l'intérieur de chaque partie, beaucoup de questions sont également indépendantes. Le fil conducteur est l'étude des polymères, mais le sujet fait appel à beaucoup d'autres notions du cours de Chimie.
Les calculatrices sont autorisées.

Partie I - Le polystyrène

Le styrène C_6H_5- $CH = CH_2$ est un monomère qui intervient dans la synthèse de nombreux polymères.

Données :

Masses molaires en g.mol^{-1} : $H = 1$; $C = 12$; $N = 14$

Soit un échantillon de polymère constitué de macromolécules A_i.
On note :

M_0	masse molaire de l'unité de répétition
i	nombre d'unités de répétition dans une macromolécule A_i
N_i	nombre de macromolécules ayant le même nombre d'unités i

On appelle masse molaire moyenne en nombre notée $\overline{M_n}$:

$$\overline{M_n} = M_o\left(\sum_i iN_i\right)/\left(\sum_i N_i\right).$$

Données de *RMN* ^1H *:* ordre de grandeur des déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène :

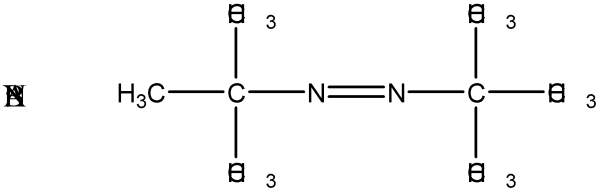
CH_3 - *C :* 0,9	*C* - CH_2 - *C :* 1,3	*C* - CH_2*COOR* :2,4
-CH_2 - *Ph :* 2,7	- *CH* - *COOR :* 2,7	-*CH* -*Ph :* 3,0
-CH_2 - *O* - *COR :* 3,8	*Ph* - *H :* 7,0	

I.A - Étude de quelques polymères formés à partir de styrène

I.A.1) *Polymérisation radicalaire du styrène*

On s'intéresse d'abord à la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'azobisisobutyronitrile noté sous le sigle *AIBN* dont la décomposition thermique

s'accompagne d'un dégagement de diazote.



a) Écrire les étapes d'amorçage et de croissance de la chaîne polymérique en justifiant la régiosélectivité. Indiquer l'unité de répétition.

b) L'analyse élémentaire d'un échantillon de polystyrène indique une teneur massique en azote égale à 0,075 % . En faisant l'hypothèse que les réactions de terminaison ont lieu uniquement par couplage de radicaux, déterminer la masse molaire moyenne en nombre de ce polymère.

I.A.2) *Polymérisation anionique du styrène*

On étudie la cinétique de la réaction de polymérisation anionique du styrène en solution dans le tétrahydrofurane *THF* anhydre à 25 °C , amorcée par le butyllithium *BuLi.* La disparition du monomère est suivie par spectrophotométrie *UV* à 291 nm (seul le styrène absorbe à cette longueur d'onde). Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

t en *s*	2,7	4,0	5,6	7,6	10,2	11,9
Absorbance notée A notée *A*	1,41	1,22	1,02	0,820	0,610	0,505

a) Montrer que le styrène est favorable à une polymérisation anionique.

b) Écrire les étapes d'amorçage et de croissance de la chaîne. Pourquoi s'agit-il d'un polymère vivant ?

c) On considère que l'amorçage est total et instantané, que la concentration totale en centres actifs est constante et que les constantes de vitesse sont identiques pour chaque étape de la croissance de la chaîne polymérique. Dans ces conditions, proposer une loi de vitesse pour la disparition du monomère.

d) En supposant la loi de Beer-Lambert vérifiée, les résultats expérimentaux confirment-ils la loi précédente ?

I.A.3) *Étude du copolymère styrène-acrylate de butyle*

Le styrène forme un copolymère statistique avec l'acrylate de butyle :
CH_2=CH-CO-O-$(CH_2)_3$-CH_3 que l'on peut analyser par *RMN* ^1H en solution dans $CDCl_3$. On distingue dans le spectre quatre massifs :

Massif	Déplacement chimique en ppm	Intensité du signal
1° massif	0,9	1,00
2° massif très large	1,2 à 3,1	4,3 1
3° massif	3,9	0,66
4° massif	7	3,30

a) Qu'appelle-t-on copolymère ? Qu'appelle-t-on copolymère statistique ?

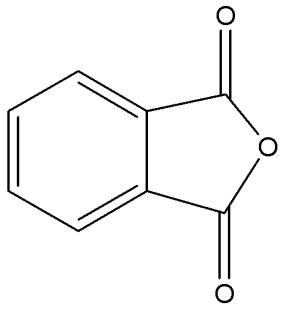
b) Analyser le spectre.

c) Déterminer le rapport : nombre moyen d'unités styrène/nombre moyen d'unités

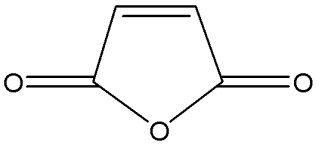
acrylate de butyle dans le copolymère.

I.A.4) *Synthèse d'une résine polyester*

Afin de synthétiser une résine polyester insaturée, on fait réagir dans une première étape à 200°C, en présence de 0,5% d'acide *para*-toluènesulfonique : 1 mole de propane-1,2-diol, 0,5 mol d'anhydride *ortho*-phtalique et 0,5 mol d'anhydride maléïque. Dans une seconde étape, le polyester obtenu est dilué dans du styrène, puis le mélange est chauffé en présence de 1 % en masse de peroxyde.



Anhydride *ortho*-phtalique



Anhydride maléique

a) Que se produit-il au cours de la 1ère étape ? On suppose que les deux anhydrides possèdent la même réactivité. Représenter le polymère obtenu.

b) Décrire ce qui se passe lorsqu'on chauffe à 140°C le mélange (polyester + styrène) en présence de peroxyde du point de vue de la réaction chimique et de l'élévation de la viscosité. Représenter un morceau du réseau macromoléculaire obtenu.

I.A.5) *Synthèse d'une résine fonctionnalisée : la résine de Merrifield*

On effectue la copolymérisation radicalaire du styrène avec environ 1% de *para*-divinylbenzène de formule : $CH_2 = CH - C_6H_4 \; C \; H = CH_2$, puis 10% des cycles aromatiques issus du styrène sont substitués en para par un groupement chlo-rométhyle $-CH_2Cl$; ce groupe est introduit par traitement du polymère avec le chlorométhyléthyléther $Cl - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$ en présence d'un acide de Lewis $ZnCl_2$.

a) Expliquer comment la réticulation est assurée par le *para*-divinylbenzène.

b) Proposer un mécanisme pour la chlorométhylation sachant qu'il y a d'abord substitution d'un hydrogène aromatique par le groupe $-CH_2 - O - CH_2 - CH_3$.

c) Expliquer pourquoi cette résine ainsi fonctionnalisée peut fixer des réactifs nucléophiles.

I.B - Synthèse peptidique avec la résine de Merrifield

Les peptides sont obtenus par condensation de plusieurs acides aminés. L'ordre d'enchaînement de ces acides aminés est fondamental. Le procédé proposé par Merrifield (prix Nobel en 1984) utilise un support polymère qui permet d'enchaîner sans ambiguïté les différents acides aminés. Le principe est de construire, acide aminé par acide aminé, la chaîne peptidique dont une extrémité est attachée au polymère insoluble. On peut ainsi se débarrasser aisément des réactifs en excès et des sous-produits par simples lavages et filtrations du solide et il n'est pas nécessaire de purifier chaque fois la chaîne peptidique en construction. Quand celle-ci est terminée, on la détache chimiquement du solide.

Dans cette partie, nous allons illustrer le principe de la synthèse peptidique sur support solide en prenant le cas de la synthèse d'un dipeptide obtenu à partir des deux acides aminés : alanine (noté Ala) et valine (noté Val).

Formule générale d'un acide α -aminé : H_2N - CHR - $COOH$; Ala : R = -CH_3 ;
Val : R = -$CH\,(\,CH_3\,)_2$.

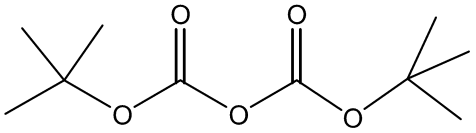
I.B.1) *Étude préliminaire*

Il s'agit d'obtenir le dipeptide : *H* - Val - Ala - *OH*. La structure des peptides est représentée de telle sorte que la fonction amine terminale (représentée par *H)* soit placée à gauche et le groupe acide carboxylique de fin de chaîne (représenté par *OH)* à droite.

a) Écrire la formule semi-développée de ce dipeptide.

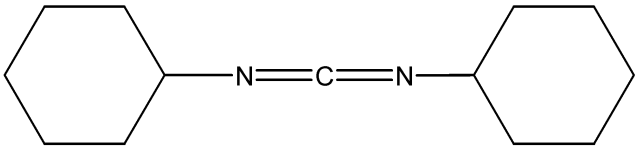
b) La synthèse nécessite la protection d'une fonction amine et l'activation d'une fonction carboxylique. Expliquer pourquoi.

c) La protection d'une fonction amine peut s'effectuer en utilisant le dicarbonate de ditertbutyle noté $(Boc)_2O$ dont la formule est donnée ci-dessous :

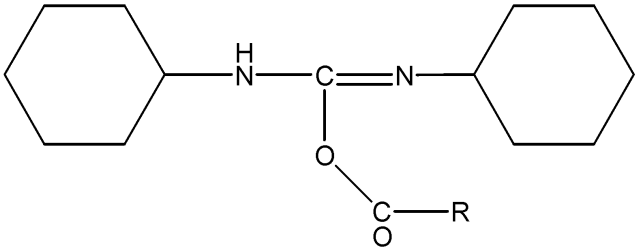


d) Écrire l'équation-bilan de la réaction et proposer un mécanisme sachant qu'on observe un dégagement de CO_2 . On note Boc - Ala - *OH* le produit formé dans le cas de l'alanine. La déprotection de la fonction amine se fait dans des conditions très douces par traitement avec CF_3CO_2H à froid.

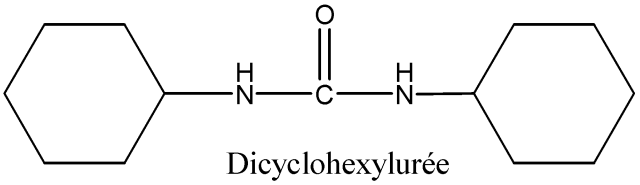
d) L'activation d'une fonction acide carboxylique peut se faire par action du dicyclohexyl-carbodiimide noté DCC dont la formule est donnée ci-dessous :



L'action du DCC sur un acide carboxylique *RCOOH* conduit à la formation du produit ci-dessous :



• Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant qu'il débute par une réaction acide-base.
• Justifier l'activation de la fonction acide carboxylique vis-à-vis d'un réactif nucléophile.
• Quand on fait réagir un acide carboxylique et une amine primaire en présence de DCC, on obtient l'amide et du dicyclohexylurée. Écrire le mécanisme.



Dicyclohexylurée

I.B.2) *Synthèse du dipeptide*

Dans une première étape, l'alanine protégée Boc - Ala - OH est mise à réagir avec le polymère en présence d'une base. Après traitement par CF_3CO_2H à froid et lavage, on ajoute la valine protégée Boc - Val- OH en présence de DCC. Après lavage, on traite à nouveau par CF_3CO_2H. On détache ensuite le dipeptide du polymère (pour cela, on traite

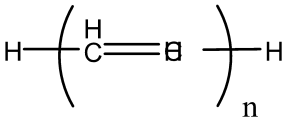
par *HBr* dans l'acide trifluoroacétique qui coupe l'ester benzylique sans hydrolyser les groupes amides du peptide).

a) Expliquer la suite des opérations et montrer qu'on obtient bien le dipeptide voulu.

b) Montrer l'efficacité de cette méthode sur support solide par rapport à la méthode en solution pour la synthèse de polypeptides.

Partie II - À propos du polyacétylène

En 1974, des chercheurs japonais et américains (J. Heeger, A.G Mac Diarmid et H. Shirakawa) découvrent le premier polymère présentant des propriétés conductrices notables : le polyacétylène obtenu par polymérisation de l'acétylène (ou éthyne), ce qui leur a vallu le prix Nobel de chimie en 2000.



II.A - Une approche de la conduction du polyacétylène

La théorie de Hückel permet une approche de la conduction du polyacétylène.

II.A.1) Préciser les approximations de la méthode de Hückel ; donner la définition d'une intégrale coulombienne a, d'une intégrale d'échange β (appelée aussi intégrale de résonance).

II.A.2) Pour un polyène linéaire conjugué à *n* carbones (*n* pair), les énergies des orbitales moléculaires (numérotées par ordre d'énergies croissantes) sont données, dans le modèle de Hückel, par la formule :

$E_p = \alpha + 2\beta\cos [\, p\pi/(n+1)]$, p est un entier variant de 1 à n .

a) Déterminer les énergies de la plus haute orbitale moléculaire occupée (*HO*) et de la plus basse orbitale moléculaire vacante (*BV)* du buta-1,3-diène et de l'hexa-1,3,5-triène. Comparer les écarts énergétiques *HO – B V.*

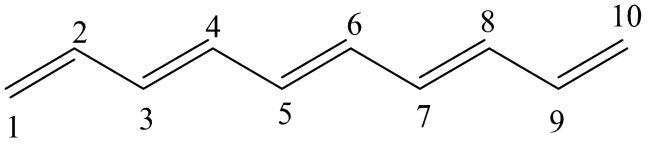
b) Le tableau, ci-dessous, donne les valeurs des coefficients sur les carbones dans la *HO* et la *BV* de l'hexa-1,3,5-triène (la numérotation des carbones est celle de la nomenclature) :

Atome n°	1	2	3	4	5	6
HO	0,52	0,23	– 0,42	– 0,42	0,23	0,52
BV	0,52	– 0,23	– 0,42	0,42	0,23	– 0,52

Représenter schématiquement ces deux orbitales.

c) Montrer que, quand *n* tend vers l'infini, les énergies des orbitales varient dans l'intervalle $[\alpha - 2\beta, \alpha + 2\beta]$ et que l'écart énergétique *HO – B V* tend vers zéro. L'ensemble des niveaux d'énergie est alors qualifié de bande d'énergie. Que peut-on dire du remplissage de cette bande d'énergie dans l'état fondamental ? En déduire que ce modèle prévoit un caractère conducteur pour le polyacétylène.

II.A.3) Pour améliorer le modèle, on modifie les intégrales d'échange entre deux atomes *r* et *s* des liaisons simples telles que $\beta rs = k\beta$ avec $k < 1$ pour $r = 2m$ et $s = 2m + 1$ (m entier non nul).



a) Prévoir l'évolution de l'énergie de la *HO* de l'hexa-1,3,5-triène si on effectue cette modification. On pourra s'aider de la question II.A.2-b.

b) Prévoir de même l'évolution de l'énergie de la *BV.* Que peut-on dire de l'écart énergétique *HO – B V ?*

c) Extrapoler au polyène infini ; montrer qu'il y éclatement de l'ensemble des niveaux d'énergie en deux bandes. On obtient alors un diagramme énergétique comparable à celui du silicium ce qui est plus conforme à la réalité.

II.A.4) Le polyacétylène voit sa conductivité nettement augmentée suite à l'exposition du matériau à des agents oxydants ou réducteurs pour atteindre des valeurs proches de 10^3 $S.cm^{-1}$ à 20°C.

a) Proposer une explication.

b) Comparer cette valeur à la conductivité du cuivre que l'on peut calculer avec les données ci-dessous. Le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées dont

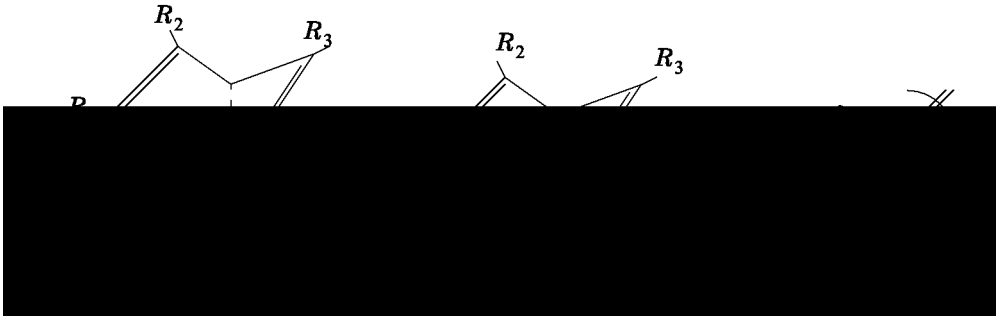
le paramètre de maille vaut : a = 361 pm. Il y a un électron libre par atome de cuivre.

La mobilité à 20°C de l'électron est de 4,4 10^{-3} $m^2.s^{-1}.V^{-1}$.

Donnée : Charge de l'électron e = 1,6 10^{-19} C.

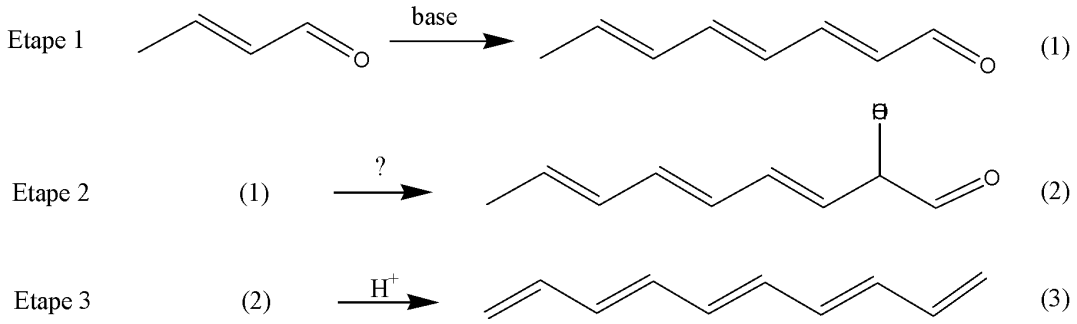
II.B - Une voie de synthèse du polyacétylène et d'un polyène à faible degré de polymérisation

II.B.1) La synthèse la plus répandue est la polymérisation de l'acétylène (ou éthyne) en présence de catalyseurs métalliques. Une autre méthode a été proposée afin de fournir des matériaux non pollués par ces catalyseurs métalliques. Elle se fait en deux étapes : préparation d'un polyène par polymérisation d'un cyclobutène substitué en 3, 4 par un substituant cyclique insaturé (cette réaction - une métathèse d'oléfines - n'est pas étudiée), suivie d'une réaction thermique.



Proposer un mécanisme pour cette réaction thermique. Quel est le produit d'élimination obtenu en même temps que le polyacétylène ? Comment peut-on nommer cette réaction ? Comment justifier sa facilité ?

II.B.2) On propose ci-dessous une voie de synthèse d'un polyène conjugué à 10 atomes de carbone.



a) Écrire les formes mésomères de l'anion énolate associé à l'aldéhyde de départ. Proposer un schéma réactionnel qui rende compte de l'obtention de (1).

b) Proposer une voie de synthèse pour l'obtention de (2).

c) Proposer un mécanisme pour l'étape (3).

Partie III - Synthèse industrielle de deux monomères

III.A - Synthèse industrielle du chlorure de vinyle

La synthèse industrielle du chlorure de vinyle est réalisée en trois étapes à partir de l'éthène.

Premier réacteur : chloration

L'addition du dichlore sur l'éthène en phase gazeuse à 90°C sous une pression de 30 bars en présence de chlorure de fer (*III)* qui joue le rôle de catalyseur conduit à la réaction d'équation-bilan (1) :

$$CH_2 = CH_2\ (g\ ) + Cl_2\ (g\ ) = \quad - CH_2Cl\ CH_2Cl\ (g\ )$$

(1) ***Deuxième réacteur : pyrolyse du* 1 , 2 *-dichloroéthane***

Le 1,2-dichloroéthane est pyrolysé à 500°C et sous une pression de 30 bars selon l'équation-bilan (2) :

$$CH_2Cl - CH_2Cl\ (g\ ) = \quad = CH_2\ CH - Cl\ (g\ ) + HCl\ (g\ )$$

(2) ***Troisième réacteur : oxychloration***

Le chlorure d'hydrogène récupéré est envoyé avec de l'air et de l'éthène dans un réacteur à 230 °C et sous 5 bar en présence d'un catalyseur, le chlorure de cuivre *(II)* . Il se forme du 1,2 -dichloroéthane qui est ensuite recyclé dans le deuxième réacteur.

Les grandeurs thermodynamiques standard, supposées indépendantes de la température, relatives aux différents composés intervenant dans ces réactions sont données ci-dessous :

• $\Delta_f H°$: enthalpie standard de formation ; $S°_m$: entropie molaire standard

Composé	$CH_2{=}CH_2$ (g)	$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$ (g)	$CH_2{=}CH\text{-}Cl$ (g)	Cl_2 (g)	HCl (g)
$\Delta_f H°$(kJ.mol^{-1})	52,2	– 129,7	35,5	0	– 92,2
$S°_m$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	219,2	308,0	263,6	222,7	186,6

R = 8 ,31 J.mol^{-1} .K^{-1} .

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

III.A.1) Étudier l'influence de la température sur les réactions (1) et (2).

III.A.2) Calculer les constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) à 90°C et à 500 °C. Commenter le choix des températures des deux premiers réacteurs.

III.A.3) Étudier l'influence de la pression sur les réactions (1) et (2). Pourquoi avoir choisi d'effectuer la réaction (1) sous une pression de 30 bar ? Pourquoi avoir choisi tout de même

d'effectuer la réaction (2) sous 30 bar ?

III.A.4) Initialement le premier réacteur renferme un mélange équimolaire d'éthylène et de dichlore.

a) Montrer, sans calcul supplémentaire, que l'on peut considérer la réaction (1) quantitative et négliger la formation de chlorure de vinyle.

b) Calculer $\Delta G = Gf - Gi$, $\Delta H = Hf - Hi$ et $\Delta S = Sf - Si$ pour la transformation suivante :

- État initial : 1 mole d'éthylène et 1 mole de dichlore à 90°C et 30 bar
- État final (état d'équilibre atteint) : 1 mole de dichloroéthane à 90°C et 30 bar.

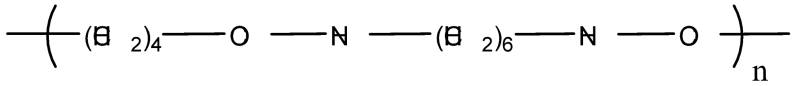
III.A.5) Calculer le taux de transformation du dichloroéthane dans le deuxième réacteur.

III.A.6) Proposer une équation-bilan pour l'oxychloration.

III.A.7) Quelle est la principale utilisation du chlorure de vinyle ?

III.B - Synthèse électrochimique de l'adiponitrile

La synthèse du polyamide-6,6 :



passe par l'intermédiaire de l'adiponitrile (ou hexadinitrile)

$NC-(CH_2)_4-CN$.

L'un des procédés de synthèse de l'adiponitrile, le procédé Monsanto, consiste à réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acrylonitrile $CH_2 = CH - CN$. Les électrodes (inattaquables) sont en acier pour l'anode et en cadmium pour la cathode. La solution électrolytique est une émulsion d'acrylonitrile à 20% dans l'eau, contenant un sel d'ammonium quaternaire électro-inactif.

III.B.1) À quelle électrode a lieu la formation d'adiponitrile ? Quelle réaction a lieu à l'autre électrode ? Faire un schéma de la cellule d'électrolyse en indiquant le sens de circulation des porteurs de charges.

III.B.2) On note $E_{1éq}$ et $E_{2éq}$ les potentiels de Nernst des deux couples mis en jeu dans cette électrolyse. Dans des conditions données $E_{1éq} - E_{2éq} = 2{,}5$ V. La tension réellement appliquée aux bornes des électrodes est de 3,8 V. À quels phénomènes correspond la différence entre ces deux valeurs ? Donner l'allure de la courbe intensité-potentiel.

III.B.3) On effectue l'électrolyse pendant une heure avec un courant d'intensité constante égale à 25 A. Quelle quantité de matière d'adiponitrile peut-on espérer obtenir dans ces conditions ? La quantité obtenue est plus faible. Quelle explication peut-on donner ?

Donnée : Constante de Faraday $F = 96500$ C.mol^{-1}

III.B.4) Comment obtenir le polyamide-6,6 à partir d'adiponitrile ?

••• FIN •••