

10.12P

SESSION 2010

Filière PC (groupe PC)

Épreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

CHIMIE

Durée 5 heures

L'usage de calculatrice est interdit

- L'usage de toute calculatrice est interdit.
- Ce sujet comporte deux parties indépendantes.
 - // Une partie de chimie générale qui aborde différents aspects de la physicochimie des polymères (dans les sous-parties 1 à 5).
 - // Une partie de chimie organique portant sur la synthèse totale de la sténine (dans les sous-parties 6 à 10).
- La concision et la présentation des réponses seront prises en compte. En particulier, toute réponse non convenablement numérotée ne sera pas corrigée.

TOURNEZ LA PAGE SVP

Première partie

Modélisation Physico-Chimique des Polymères

Cette partie aborde la physico-chimie des polymères en solution, en suivant l'évolution historique de leurs modélisations. Les différentes parties constituent une progression allant de la vision naïve d'un polymère aux effets de champ moyen, fournissant une thermodynamique réaliste de ces objets. Une dernière partie s'intéresse aux interactions polymère-solvant par mesures osmométriques.

1 Description d'une chaîne de polymère en solution

(1.1) Qu'appelle-t-on une pelote statistique ? En donner une représentation.

On s'intéresse à la mise en solution de ce polymère dans le cas d'une solution diluée. On considère ainsi que la chaîne de polymère est **isolée** dans le solvant.

(1.2) Qu'appelle-t-on un "bon solvant" du polymère ? Quel terme désigne ce qu'on observe concernant la chaîne de polymère ? Donner un exemple de couple polymère/solvant produisant cet effet.

(1.3) *A contrario*, en présence de "mauvais solvant", on dit que la chaîne collapse. Donner un exemple de couple polymère/solvant produisant cet effet.

(1.4) Donner une représentation de la chaîne de polymère en "bon solvant" et en "mauvais solvant".

2 Géométrie d'une chaîne isolée en solution

Depuis les années 1930, l'enjeu des scientifiques est de dégager les lois universelles de comportement d'une chaîne isolée en solution. On considère dorénavant un polymère composé de N motifs de taille a .

2.1 Modèle de Staudinger

Staudinger représente les motifs formant un "bâton".

(2.1.1) Représenter le modèle de Staudinger en supposant également que les motifs sont sphériques de diamètre a . Quel argument peut-on avancer pour justifier cette vision très simplifiée ?

(2.1.2) Donner la longueur L d'une chaîne de polyéthylène (poly-éthène) composée de dix mille et un carbones enchaînés linéairement. On exprimera d'abord a en fonction de la

distance carbone-carbone $l_1 \simeq \frac{2\sqrt{3}}{3} \text{Å}$ en supposant que l'angle entre deux liaisons successives soit de 120° et que l'axe du "bâton" passe par le centre des liaisons.

2.2 Modèle de Kuhn

Kuhn propose alors la représentation de la chaîne comme une succession de N motifs.

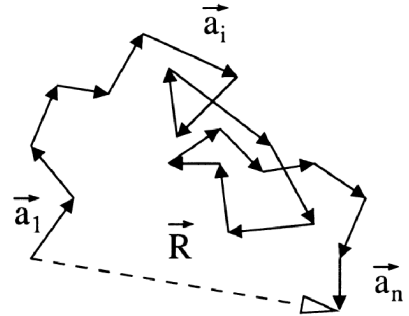
- ayant des directions **aléatoires** et **isotropes**
- et ces directions sont **non corrélées** : l'orientation d'un motif est totalement indépendante de celle d'un autre.

La chaîne peut repasser au même endroit et l'espace tout entier peut ainsi être décrit.

On note $\vec{R}$ le vecteur extension défini par

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i \text{ et } \forall i, |\vec{a}_i| = a$$

et qui est représenté sur la figure ci-contre :



(2.2.1) Sous ces hypothèses, calculer $\langle \vec{R} \rangle$, la moyenne de $\vec{R}$ pour les différentes configurations possibles de la chaîne.

(2.2.2) Toujours sous ces hypothèses, calculer l'extension quadratique moyenne $\langle R^2 \rangle$ en fonction de N et a , pour les différentes configurations possibles de la chaîne.

(2.2.3) En déduire le rayon de Kuhn du polymère $R_K = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$.
Calculer ce rayon pour le polyéthylène de deux mille et un carbones enchaînés linéairement et ayant la même taille de motif a que dans le modèle de Staudinger (cf question 2.1.2). Commenter.

(2.2.4) En s'aidant de l'analogie avec la thermodynamique des gaz, détailler quelles sont les hypothèses et limites de ce modèle en terme d'interactions.

(2.2.5) On qualifie cette chaîne de « chaîne idéale ». Justifier cette appellation.

Conclusion

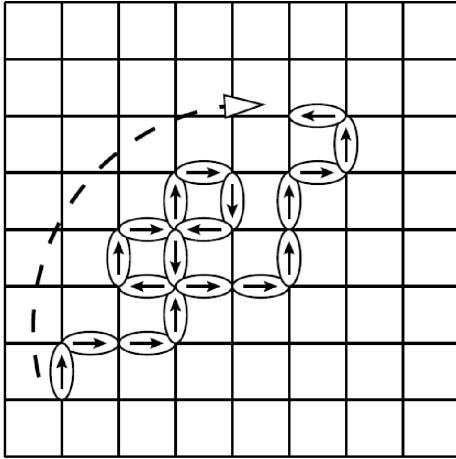
Lorsque la chaîne d'un polymère en solution est qualifiée de « **chaîne idéale** », on nomme les conditions de solvatation par le terme « **solvant théta** ».

TOURNEZ LA PAGE SVP

3 Statistique d'une chaîne isolée en solution

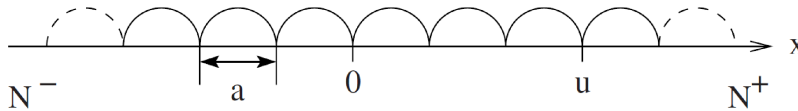
Rapidement les scientifiques se sont tournés vers des modèles statistiques afin de rendre compte de la configuration adoptée par une chaîne isolée en solution. Ces modèles ont permis de dégager les grandeurs énergétiques essentielles à la compréhension du phénomène.

3.1 Modèle de marche aléatoire (ou chaîne fantôme) à une dimension



Le modèle de Kuhn présenté en 2.2 est en fait équivalent au modèle statistique de marche aléatoire d'une particule brownienne sur réseau. On place les monomères sur un réseau cubique de pas a , tous les enchaînements sont possibles. La chaîne est dite fantôme car elle peut se recouper et les motifs peuvent se superposer. La figure ci-contre montre l'extension du polymère (flèche en tirets) pour une configuration donnée.

La trajectoire moyenne d'une telle marche aléatoire et sa distribution statistique ont été calculées par Chandrashekar. Il l'a résolue à **une dimension** en considérant le mouvement d'une particule qui ferait N pas de longueur a le long d'un axe x soit vers la droite (N^+), soit vers la gauche (N^-) avec une même probabilité. On appelle u le nombre de pas algébriques séparant le point de départ de la particule et sa position après N pas, comme indiqué sur ce schéma :



(3.1.1) Exprimer N^+ et N^- en fonction de N et u .

(3.1.2) Exprimer $P(N,u)$ la probabilité d'avoir parcouru la distance $u \times a$ après N pas. On donne les coefficients binomiaux :

$$\forall 1 \leq i \leq n, C_n^i = \frac{n!}{i!(n-i)!} \text{ et } \sum_{i=1}^n C_n^i = 2^n$$

(3.1.3) En utilisant la formule de Stirling :

$$\ln(n!) \simeq \ln(\sqrt{2\pi}) + \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln(n) - n$$

exprimer $\ln P(N, u)$.

(3.1.4) Montrer que pour $|u| \ll N$ et $N \gg 1$, et en posant $x = a \times u$, la fonction $Q(N, x) = P(N, x/a)$ est une gaussienne.

On pourra utiliser l'approximation $\ln(1+Z) \approx Z - Z^2/2$ pour $|Z| \ll 1$.

La gaussienne de paramètre λ est définie par $G_\lambda(x) = \exp(-\lambda^2 x^2)$.

Conclusion

Dans la limite $u \ll N$, la probabilité infinitésimale à **une dimension** $df_u^{[1D]}$ que la particule soit entre u et $u+du$ est donc donnée par

$$df_u^{[1D]}(N, u) = P(N, u)du$$

En posant $u=x/a$, on obtient la probabilité (infinitésimale) que la particule soit entre x et $x+dx$ notée

$$df_x^{[1D]}(N, x) = \frac{1}{a} Q(N, x)dx$$

3.2 Extrapolation de la marche aléatoire à trois dimensions

Par isotropie, on considère que la particule parcourt toujours N pas au total, mais qu'elle passe un tiers de son temps à parcourir l'axe x , un tiers de son temps à parcourir l'axe y , et le dernier tiers à parcourir l'axe z . On se place bien sûr dans le cas où $|u| \ll N$ quelle que soit la dimension considérée.

(3.2.1) Exprimer $df_x^{[3D]}(N, x)$ la probabilité (infinitésimale) à **trois dimensions** de trouver une particule entre x et $x+dx$ en fonction de Q , N , x et a .

(3.2.2) Montrer que $df_x^{[3D]}(N, x)$ est proportionnelle à $\frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{x^2}{R_0^2}\right)$ en explicitant R_0 et le préfacteur.

(3.2.3) En déduire la probabilité $\psi_{R_0}(x, y, z)dxdydz$ que la particule soit dans le volume délimité par (x, y, z) et $(x+dx, y+dy, z+dz)$. Montrer que ψ_{R_0} est isotrope (ne dépend que de la distance à l'origine).

(3.2.4) Par isotropie, on peut intégrer l'élément de volume $dxdydz$ compris entre r et $r+dr$ sur ses parties angulaires. On donne $dxdydz \equiv 4\pi r^2 dr$

En déduire la probabilité $df_r(N, r)$ qu'une particule soit comprise entre un rayon r et $r+dr$

(3.2.5) Calculer l'extension quadratique moyenne

$$\overline{R^2} = \int_0^{+\infty} r^2 f_r(N, r) dr$$

Commenter sa valeur par rapport au rayon de Kuhn, en faisant le lien entre cette particule brownienne et la description du polymère.

On donne $\forall \lambda > 0$:

$$\int_0^{+\infty} v^2 e^{-\lambda^2 v^2} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4\lambda^3}; \quad \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\lambda^2 v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^4}; \quad \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\lambda^2 v^2} dv = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\lambda^5}$$

TOURNEZ LA PAGE SVP

4 Thermodynamique d'une chaîne de polymère en solution

4.1. Entropie de la chaîne fantôme tridimensionnelle

À partir des lois statistiques déterminées précédemment, on peut en déduire l'expression de l'entropie de configuration de la chaîne statistique ainsi modélisée. Cette entropie est donnée par la relation de Boltzmann :

$$S(R) = k \ln \Omega(R)$$

Où $\Omega(R)$ est le nombre de configurations correspondant à un vecteur d'extension défini en 2.2 et k la constante de Boltzmann.

On peut montrer que par isotropie Ω ne dépend que de la norme de R et son expression est

$$\Omega(R) = R_0^3 \psi_{R_0}(R) \Lambda_N$$

où R_0 et ψ_{R_0} ont été calculés à la partie 3.2. Ici, Λ_N est le nombre total de configurations que N motifs peuvent adopter sur un réseau cubique : on l'assimilera au nombre total de configurations à une dimension utilisé pour calculer $P(N,u)$ dans la partie 3.1.

(4.1.1) Donner l'expression de $S(R)$ sous la forme

$$S(R) = S_0 + \beta R^2$$

Où S_0 dépend de N et β dépend du rayon de Kuhn R_K .

Commenter la valeur de S_0 sachant que $(1,5 \ln \pi) / \ln 2 \approx 2,5$

(4.1.2) Commenter la variation de l'entropie avec R

On note U l'énergie interne de ce polymère, vu sous la forme d'une pelote statistique d'extension R . Supposons que nous voulions le déformer au moyen d'une force externe F , l'application du premier et du second principe nous donne :

$$dU = TdS + FdR$$

(4.1.3) Sachant que dans le cas de la chaîne fantôme, l'énergie interne ne dépend pas de la conformation du polymère, calculer la force isotherme nécessaire à la déformation. Pourquoi qualifie-t-on alors la chaîne fantôme d'« **élastomère entropique** » ?

4.2 Modèle de Champ Moyen

Afin d'accroître la précision du modèle de chaîne fantôme, Flory propose, en 1949, de tenir compte d'interactions supplémentaires. Flory ajoute, en première approximation, un terme énergétique à la description précédente. Ce modèle permet d'écrire l'énergie interne de la chaîne sous la forme

$$U = kT \frac{v}{R^3} N^2$$

(4.2.1) Par analyse dimensionnelle, expliquer l'origine physique de v . On détaillera la réponse par analogie avec des modèles thermodynamiques connus. Justifier également la présence du terme en N^2 .

(4.2.2) Donner une approximation de v pour un modèle sur réseau cubique (cf description en 3.1).

(4.2.3) Calculer le rayon de Flory R_F du polymère correspondant à son équilibre thermodynamique.

(4.2.4) En 1972, Pierre-Gilles de Gennes, via des techniques modernes, obtient la taille caractéristique suivante pour une chaîne isolée de polymère

$$R_F = N^{0.58} a$$

Quelle(s) correction(s) peut-on apporter au modèle de Flory présenté qui rendrait compte de cette loi d'échelle ?

5 Polymère en solution et qualité de solvation

La connaissance de la pression osmotique de différents mélanges solvant-polymère renseigne sur la qualité de la solvation des chaînes du polymère étudié. Il suffit de préparer différents échantillons à des concentrations différentes en polymère et d'utiliser un appareil mesurant cette pression osmotique : l'osmomètre.

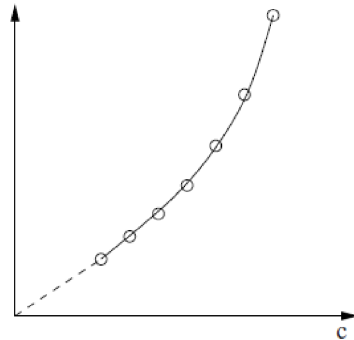
5.1 Osmométrie différentielle

(5.1.1) Proposer un mode opératoire permettant de mesurer la pression osmotique, notée Π , d'un mélange solvant-polymère en équilibre avec le solvant pur.

(5.1.2) En supposant le mélange idéal, établir la relation entre Π et la concentration molaire c du polymère, quand la fraction molaire du polymère est faible. C'est l'équation de **Van't Hoff**.

TOURNEZ LA PAGE SVP

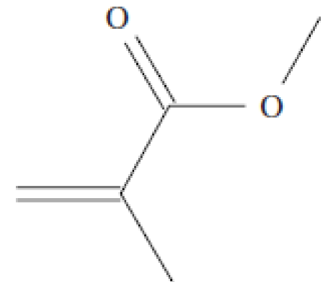
Pour un polymère en solution, on obtient typiquement Π on se situe dans des gammes de concentration c respectée. Les données sont ici enregistrées à terre



(5.1.3) Est-ce conforme à l'équation de Van't Hoff ? Expliquer.

5.2 Solvation du PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle (souvent abrégé en PMMA, de l'anglais Polymethyl Methacrylate) est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MMA) représenté ci-contre.



En fait, le polymère est composé d'une distribution de longueurs de chaînes : si on suppose qu'il y a n_i chaînes de masse molaire M_i , alors on définit :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

○ la masse molaire moyenne en nombre :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

○ la masse molaire moyenne en masse :

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

○ et on pose l'indice de polydispersité

(5.2.1) Dessiner le polymère à trois motifs du MMA.

(5.2.2) Proposer une méthode de synthèse du PMMA, en détaillant les avantages et inconvénients de votre choix. Pourquoi $IP > 1$ au cours des synthèses de polymères ?

L'analyse par osmométrie à 25°C d'un polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans le benzène et dans l'acétone ont conduit aux résultats suivants en fonction de la concentration massique $\underline{c}$ en PMMA.

$\underline{c}$ (g.L ⁻¹)	$\Pi \times 10^4$ (atm)	
	benzène	acétone
5	10,9	13,4

10	24,9	32,5
20	60,2	93,0
30	107	183

Dans les conditions étudiées, la pression osmotique Π est reliée à la concentration massique $\underline{c}$ par la relation

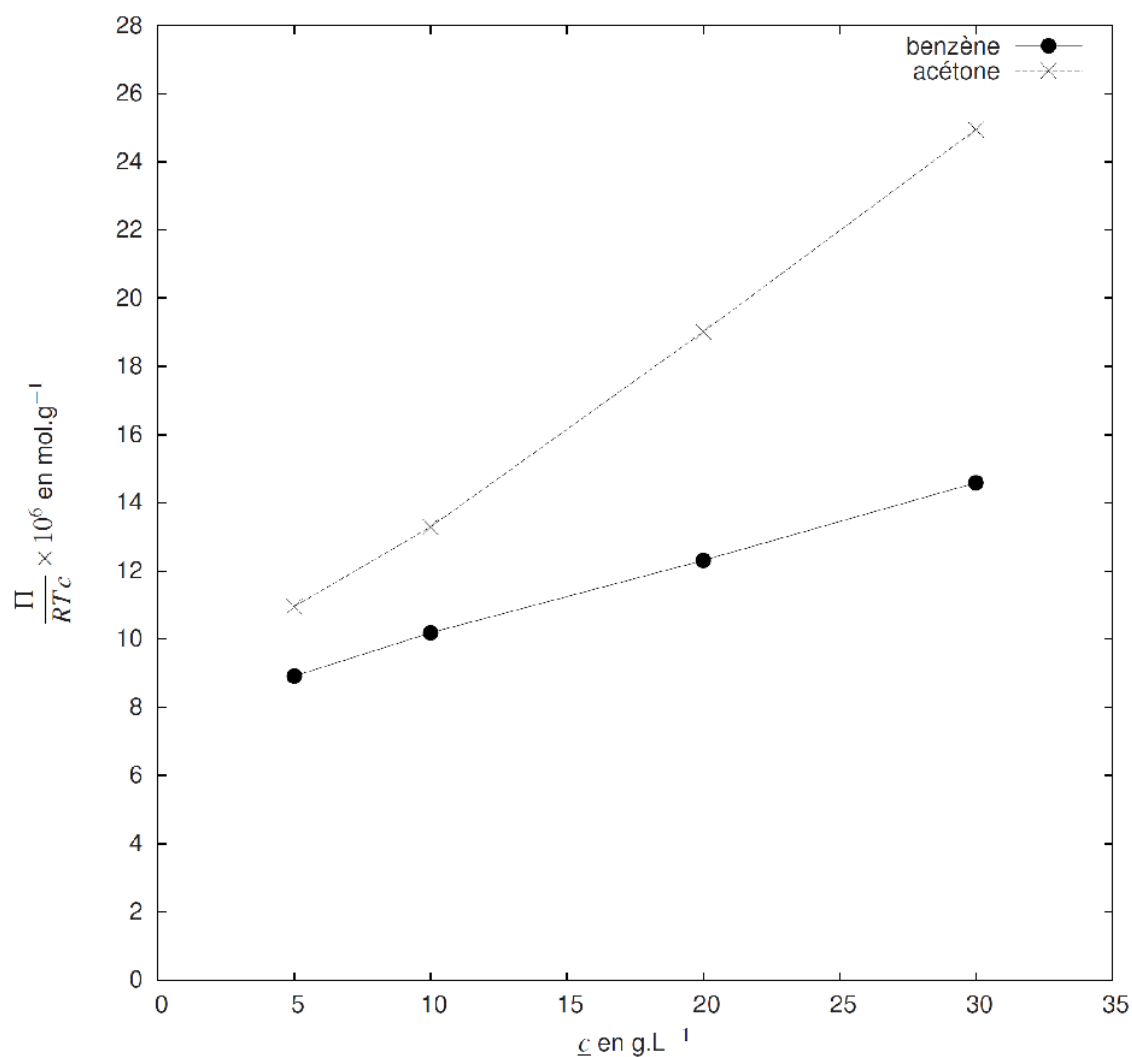
$$\frac{\Pi}{RT\underline{c}} = \frac{1}{\overline{M}} + A_2\underline{c}$$

où $\overline{M}$ est une masse molaire moyenne du polymère.

(5.2.3) De quelle masse molaire moyenne s'agit-il ? Justifier. Connaissez-vous une technique qui pourrait donner accès à l'autre masse molaire moyenne ?

(5.2.4) Que caractérise le coefficient A_2 ?

5.3 Exploitation des résultats expérimentaux



TOURNEZ LA PAGE SVP

(5.3.1) En utilisant les courbes ci-avant, estimer $\overline{M}$. On justifiera soigneusement la procédure.

(5.3.2) On trouve également le résultat suivant :

$$A_2(\text{acétone}) \approx 2,5 \times A_2(\text{benzène}) > 0$$

Dans lequel de ces deux solvants la solubilité du PMMA est-elle la meilleure ?

(5.3.3) Ce résultat est-il attendu ? Expliquer.

5.4 Effet de solvant

On s'intéresse enfin à l'étude qualitative des autres cas limites du coefficient A_2 .

(5.4.1) Que signifie $A_2 < 0$? Peut-on facilement trouver un solvant exhibant cette propriété pour le PMMA ?

(5.4.2) Comment qualifie-t-on le cas où $A_2 = 0$?

Fin de la Partie de Chimie Générale