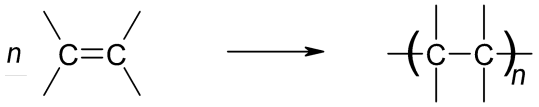
Corrigé e3a PSI 2010
PMMA ET CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION

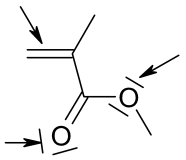
<u>Commentaire général</u> : Sujet conforme au programme, très classique…
Questions de cours assez décousues dans le A (on se demande ce que vient faire le schéma 2 au milieu, les questions qui suivent n'ayant aucun rapport).
Le B est l'exercice ultra classique de polymérisation radicalaire.
Quelques lourdeurs dans le C, mais peut servir à tester la lecture de la courbe en échelle logarithmique, la rigueur dans les unités pour les constantes de vitesse… et la connaissance de la loi d'Arrhenius.

A / POLYMÉRISATION ET MMA

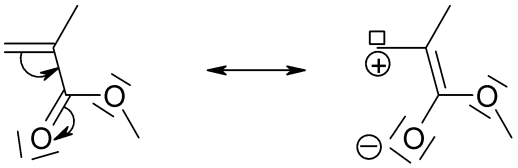
<u>A1.</u> Monomère vinylique : molécule comportant une liaison double $C = C$ susceptible de s'enchaîner par réaction de polyaddition, selon le schéma :



<u>A2.</u> Le MMA est une base de Lewis car il possède des doublets d'électrons susceptibles de se lier à un composé lacunaire : le doublet pi de la liaison $C = C$ et les doublets non liants portés par les atomes O.



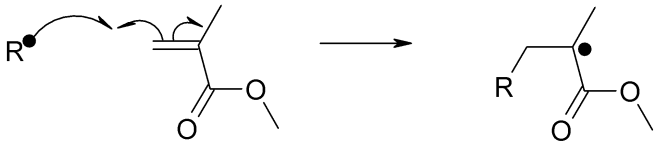
<u>A3.</u> Formes mésomères :



Le MMA peut subir l'attaque d'un électrophile, par exemple un proton, qui peut se lier soit à l'oxygène soit au doublet pi. Mais on voit sur les formes mésomères que la liaison pi est délocalisée partiellement vers l'oxygène donc a priori moins réactive.

Le MMA peut subir l'attaque d'un nucléophile sur le carbone terminal (méthylène CH_2) car celui-ci porte une charge partielle positive. Ce type d'attaque est celle qui intervient lors de la polymérisation anionique du PMMA.

<u>A4.</u> Pour des raisons de moindre encombrement stérique, l'approche d'un radical carboné R se fait préférentiellement sur le carbone terminal (méthylène CH_2), c'est un effet Kharasch :



B / CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION

<u>B1*a.</u> L'amorceur permet de générer facilement des radicaux R qui, par transfert au monomère, permettent d'initier la croissance de la chaîne polymérique.

B1*b. On ne s'intéresse dans l'étape (1) qu'aux processus conduisant à la production des radicaux R qui seront effectivement utilisés dans le transfert au monomère. On considère donc que (1) a une constante de vitesse fk_a au lieu de k_a, comme l'énoncé le suggère sur la flèche du mécanisme.

On peut alors définir la vitesse d'amorçage comme la vitesse de la réaction élémentaire (1), soit :

$$\boxed{V_a = fk_a[A]}$$

B1*c. AEQS : lorsqu'il apparaît un intermédiaire réactionnel I très réactif (consommé beaucoup plus *facilement* qu'il n'est formé) dans un mécanisme réactionnel, on peut considérer que la concentration de I reste très faible devant celle des réactifs et produits, et que I est formé et consommé sensiblement à la même vitesse.
Cette approximation est due au chimiste Max Bodenstein.

B1*d. On applique cette hypothèse aux radicaux R . La vitesse d'apparition de R dans (1) est de $2V_a$; R est consommé à la vitesse V_i dans l'étape (2), donc l'AEQS donne :

$$\boxed{V_i = 2V_a = 2fk_a[A]}$$

B2*a. Si les chaînes sont longues, la fraction de M qui réagit avec R est négligeable devant celle qui réagit avec toutes les autres chaînes en croissance. Autrement dit, la vitesse de l'étape (2) est négligeable devant la somme de toutes les vitesses de propagation.

La vitesse de polymérisation est la vitesse de disparition du monomère :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = V_i + \sum_{k=1}^{+\infty} k_p[M]\left[R - M_k\right] \approx \sum_{k=1}^{+\infty} k_p[M]\left[R - M_k\right]$$

$k_p[M]$ peut être factorisé dans la somme, on trouve donc bien :

$$\boxed{V_p = k_p[M][S]}$$

B2*b. Pour $j = 1$:

$$V_i = k_p\left[R - M_1\right][M] + \sum_{k=1}^{+\infty} k_t\left[R - M_1\right]\left[R - M_k\right] = k_p\left[R - M_1\right][M] + k_t\left[R - M_1\right][S]$$

Pour j quelconque :

$$k_p\left[R - M_{j-1}\right][M] = k_p\left[R - M_j\right][M] + \sum_{k=1}^{+\infty} k_t\left[R - M_j\right]\left[R - M_k\right] = k_p\left[R - M_j\right][M] + k_t\left[R - M_j\right][S]$$

$$\boxed{k_p\left[R - M_{j-1}\right][M] = k_p\left[R - M_j\right][M] + k_t\left[R -\right.}$$

On écrit toutes les égalités précédentes de $j = 1$ à $j \to +\infty$ et on les somme, ce qui fait disparaître des termes deux à deux :

$$V_i = k_p\cancel{\left[R - M_1\right]}[M] + k_t\left[R - M_1\right][S]$$
$$k_p\cancel{\left[R - M_1\right]}[M] = k_p\left[R - M_2\right][M] + k_t\left[R - M_2\right][S]$$
$$\cdots$$
$$k_p\left[R - M_{j-1}\right][M] = k_p\cancel{\left[R - M_j\right]}[M] + k_t\left[R - M_j\right][S]$$
$$k_p\cancel{\left[R - M_j\right]}[M] = k_p\left[R - M_{j+1}\right][M] + k_t\left[R - M_{j+1}\right][S]$$
$$V_i = \sum_{k=1}^{+\infty} k_t\left[R - M_k\right][S]$$

Finalement, on trouve : $V_i = k_t[S]^2$, donc :

$$\boxed{[S] = \sqrt{\frac{V_i}{k_t}}}$$

B2*c. On trouve donc, en remplaçant V_i par l'expression obtenue en B1*d : $[S] = \sqrt{\frac{2fk_a[A]}{k_t}}$

On reprend l'expression de V_p établie à la question B2*a, on remplace $[S]$ par ce que l'on vient d'établir et on trouve :

$$\boxed{V_p = k_p\sqrt{2f\frac{k_a}{k_t}} \times [M] \times \sqrt{[A]}}$$

La cinétique de polymérisation s'écrit donc $V_p = K \times [M] \times \sqrt{[A]}$, elle est d'ordre 1 par rapport au monomère, $\frac{1}{2}$ par rapport à l'amorceur, et sa constante de vitesse est $K = k_p\sqrt{2f\frac{k_a}{k_t}}$.

B3*a. La vitesse de terminaison est la vitesse de disparition des porteurs de chaîne, c'est-à-dire la somme des vitesses des réactions de terminaison (4) multipliée par 2 car chaque réaction (4) fait disparaître deux porteurs de chaîne, et divisée par 2 pour ne pas compter deux fois chaque réaction de terminaison (i avec j et j avec i).

$$V_t = 2\times\frac{1}{2} \times \sum_{i=1}^{+\infty}\left(k_t\left[R^{\bullet}_i\right]\left(\sum_{j=1}^{+\infty}\left[R^{\bullet}_j\right]\right)\right)$$

$$\boxed{V_t = k_t[S]^2}$$

B3*b. On remplace $[S]$ par l'expression de B2*b et on trouve :

$$\boxed{V_t = V_i}$$

Logiquement, en état stationnaire, il se crée autant de porteurs de chaîne par unité de temps qu'il ne s'en détruit.

C / ANALYSE DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

C1*a. Si on suppose que la polymérisation a un ordre α par rapport au monomère, alors, à $[A]$ et T fixés, on a : $V_p = k\cdot[M]^{\alpha}$.

Or la courbe fournie est en échelle logarithmique. Bien que graduée avec les valeurs de V_p et $[M]$, c'est bien $\log log\, V_p$ que l'on a tracé en fonction de $\log log\, [M]$.

Si la réaction a un ordre, alors $\log log\, V_p = \log log\, k + \alpha \log log\, [M]$.

Le fait que la figure 4 montre des points alignés prouve que **la réaction admet bien un ordre** par rapport à M (mais ne dit pas lequel).

Pour déterminer la valeur de α, il faudrait trouver la pente de la courbe, mais on ne peut pas le faire aisément à partir de la figure fournie car l'échelle fournit V_p et $[M]$ et non pas les log. On peut par contre rapidement voir que la droite passe par les points (10; 3) et (100; 30), ce qui signifie que lorsque $[M]$ est multipliée par 10, alors V_p est multipliée par 10 également.

$$\boxed{\text{On a donc } \alpha = 1 \text{ dans la relation } V_p = k\cdot[M]^{\alpha}.}$$

Ceci confirme l'ordre établi en B2*c.

C1*b. On utilise le point le plus facile à lire précisément sur la courbe de la figure 4, c'est-à-dire le point (10; 3).

Pour $[M] = 1,0\ mol{\cdot}L^{-1}$, la vitesse vaut $V_p = 3,0{\cdot}10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$, donc d'après B2*c :

$$\left(3,0{\cdot}10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}\right) = k_p\sqrt{2f\frac{k_a}{k_t}[A]} \times \left(1,0\ mol\cdot L^{-1}\right)$$

$$\left(3,0{\cdot}10^{-6}\ s^{-1}\right)^2 = \left(\frac{k_p^2}{k_t}\right)\times(2fk_a[A])$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{\left(3,0{\cdot}10^{-6}\ s^{-1}\right)^2}{2\times0,8\times4,7{\cdot}10^{-5}\ s^{-1}\times6,6{\cdot}10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}}$$

$$\boxed{\frac{k_p^2}{k_t} = 0,018\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}}$$

C2*a. On sait en B3*a. que $V_t = k_t[S]^2$, on trouve donc : $\tau_S = \frac{1}{k_t[S]}$

On remplace $[S]$ par son expression issue de l'AEQS, déjà utilisée en B2*c, $[S] = \sqrt{\frac{2fk_a[A]}{k_t}}$, pour trouver :

$$\tau_S = \frac{1}{\sqrt{2fk_ak_t[A]}}$$

L'énoncé demande de réintroduire la constante $K = k_p\sqrt{2f\frac{k_a}{k_t}}$ et d'éliminer k_a, on trouve :

$$\boxed{\tau_S = \frac{k_p}{K{\cdot}k_t{\cdot}\sqrt{[A]}}}$$

D'où le rapport demandé…

$$\boxed{\frac{k_p}{k_t} = \tau_S{\cdot}K{\cdot}\sqrt{[A]}}$$

C2*b. On trouve la constante K directement à partir du point (10; 3) déjà utilisé au C1*b :

$$\left(3,0{\cdot}10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}\right) = K\times\left(1,0\ mol{\cdot}L^{-1}\right)\times\sqrt{6,6{\cdot}10^{-6}\ mol{\cdot}L^{-1}}$$

$$\boxed{K = 1,2{\cdot}10^{-3}\left(L{\cdot}mol^{-1}\right)^{\frac{1}{2}}{\cdot}s^{-1}}$$

On peut donc maintenant calculer $\frac{k_p}{k_t} = \tau_S{\cdot}K{\cdot}\sqrt{[A]} = 2,3{\cdot}10^{-5}$, et en utilisant $\frac{k_p^2}{k_t} = 0,018\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$ de C1*b, on trouve :

$$\boxed{k_p = 7,8{\cdot}10^{+2}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1} \text{ et } k_t = 3,4{\cdot}10^{+7}\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}}$$

C3*a. On applique la loi d'Arrhenius à chaque constante de vitesse :

$$k_a = A_a\exp exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\ ;\ k_p = A_p\exp exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \text{ et } k_t = A_t\exp exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right)$$

Comme $K = k_p\sqrt{2f\frac{k_a}{k_t}}$, on en déduit :

$$\boxed{K = A_p\sqrt{2f\frac{A_a}{A_t}}\times\exp exp\left(\frac{\frac{E_t}{2}-\frac{E_a}{2}-E_p}{RT}\right)}$$

K suit donc une loi d'Arrhenius $K = A_{app} \exp exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right)$, avec :

$$\boxed{E_{app} = E_p + \frac{E_a}{2} - \frac{E_t}{2}}$$

C3*b. $\Delta V_p = V_p(T + \Delta T) - V_p(T)$, soit :

$$\boxed{\Delta V_p = A_{app}[M]\sqrt{[A]} \times \left(\exp exp\left(-\frac{E_{app}}{R(T+\Delta T)}\right) - \exp exp\left(-\frac{E}{}\right.}$$

D'où la variation relative :

$$\boxed{\frac{\Delta V_p}{V_p} = \exp exp\left(-\frac{E_{app}}{R}\left(\frac{1}{T+\Delta T} - \frac{1}{T}\right)\right) -}$$

L'application numérique donne $E_{app} = E_p + \frac{E_a}{2} - \frac{E_t}{2} = 162\ kJ{\cdot}mol^{-1}$, $T = 333\ K$ et $\Delta T = 10\ K$, donc $\frac{\Delta V_p}{V_p} = 4,5 = 450\%$.

La vitesse augmente de 450% (est multipliée par 5,5) quant la température augmente de 10°C.

Comme la polymérisation est très exothermique, il faut prévoir un système de refroidissement efficace pour éviter l'emballement de la réaction.