

Les questions nécessitant des prises d'initiative avec élaboration d'une démarche de résolution ou d'analyse d'informations sont indiquées par la présence d'une barre verticale.

**PROBLEME 1**

*Osmose*

**La partie B de ce problème est à traiter en priorité. Elle est indépendante de la partie A.**

Les Luminlays sont des incrustations lumineuses utilisées principalement pour les guitares et basses électriques. Elles sont fabriquées à partir d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle acrylique (abrégé PMMA) dans lequel on a introduit lors de la polymérisation des molécules de coumarine fluorescentes. Cela lui permet d'être ainsi capable de stocker et d'émettre de la lumière.

Les Luminlays sont disponibles dans une variété de formes, de tailles et de couleurs (vert, bleu, rouge ou blanc). On installe généralement les Luminlays soit sur la touche de la guitare, soit sur le manche où ils servent de repères pour les doigts du guitariste. Elles sont particulièrement utiles pour les musiciens qui jouent dans des environnements sombres ou peu éclairés, en particulier les musiciens qui jouent régulièrement en live.

**A. Le polymère PMMA et sa synthèse**

Le PMMA présente de nombreuses propriétés intéressantes. Tout d'abord c'est un thermoplastique, il est plus déformable que les fibres mais moins que les élastomères. Sa température de transition vitreuse est faible mais dépend de sa tacticité (étudiée plus loin) qui décrit l'enchaînement stéréochimique des carbones asymétriques du PMMA. Même avec une épaisseur de 33 cm, il est toujours transparent ! Il est très léger avec une masse volumique de  $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Il est également résistant aux rayons UV et à la corrosion.

Le PMMA est un thermoplastique, c'est-à-dire qu'il se ramollit au-dessus d'une certaine température, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , sans se dégrader, mais qu'en-dessous il reste dur. Cette propriété lui permet donc d'être fondu puis modelé indéfiniment, et notamment d'être théoriquement recyclable.

Deux voies de synthèses sont réalisables afin d'obtenir le PMMA :

- La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne qui fait intervenir comme espèce active des radicaux.

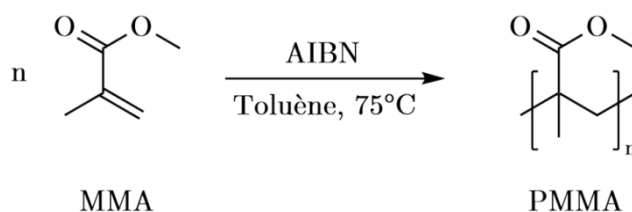


Figure 1: Synthèse radicalaire du PMMA

- La polymérisation anionique est une polymérisation dans laquelle le centre actif est de nature anionique.

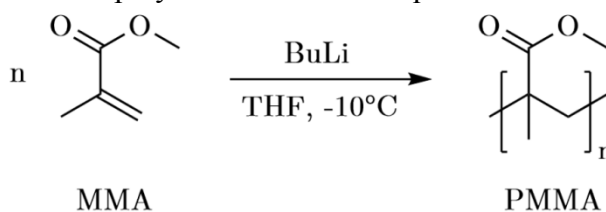


Figure 2: Synthèse anionique du PMMA

On appelle *diade* la séquence de deux unités monomères ( $n = 2$ ) et *triade* la séquence de trois unités monomères ( $n = 3$ ).

1. Représenter les deux diades stéréoisomères et les quatre triades stéréoisomères pouvant être obtenues par polymérisation.

On peut différencier des polymères par la configuration (R) ou (S) des carbones asymétriques qui s'enchaînent. Un polymère peut alors être atactique, c'est-à-dire avec un enchaînement aléatoire de configurations (R) ou (S), syndiotactique avec un enchaînement alterné (R)(S)(R)(S) ou bien encore isotactique avec un enchaînement (R)(R)(R)(R) ou (S)(S)(S)(S). Ces enchaînements peuvent donner aux polymères des propriétés distinctes. La plupart des synthèses de polymère donnent un mélange des différentes tacticités mais on peut cependant obtenir l'une d'entre elles majoritairement, ce qui permet d'orienter les propriétés du polymère obtenu. Les deux méthodes de synthèses envisagées donnent les résultats suivants :

Type de polymérisation	% Syndiotactique	% Atactique	% Isotactique
Anionique	11	9,2	79,8
Anionique (2,5 % THF)	20,3	11,6	68,1
Anionique (5 % THF)	12,2	22,9	64,9
Anionique (10 % THF)	9,6	28,9	61,5
Radicalaire	55,5	28,6	15,9

L'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  pour le PMMA en fonction de sa tacticité est proposée ci-dessous :

Tacticité	Syndiotactique	Atactique	Isotactique
$T_g$ (°C)	160	105	43

2. En étudiant les interactions de Van der Waals mises en jeu, proposer une explication au fait que les polymères syndiotactiques soient généralement plus rigides que les polymères isotactiques ou atactiques. En déduire la méthode de synthèse la plus adaptée pour l'obtention d'un PMMA utilisé dans la fabrication de Luminlays. Quel est cependant l'inconvénient d'avoir une température de transition vitreuse élevée ?

On réalise la synthèse du PMMA en suivant le protocole suivant : Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, le tout préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte avec un ballon d'argon, sont ajoutés 50 mL de benzène, 5 mL de MMA ( $\rho = 0,93 \text{ g.mL}^{-1}$ ,  $M_1 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et 60,0 g d'AIBN ( $M_2 = 164 \text{ g.mol}^{-1}$ ). La solution est dégazée à l'argon pendant 30 min à l'aide d'une seringue surmontée d'un ballon d'argon qui plonge dans la solution.

Puis la solution est chauffée à 75°C pendant 41 heures. Une fois refroidi à température ambiante, le mélange est versé dans 200 mL de pentane : le polymère précipite.

Le polymère est alors filtré sur du verre fritté et lavé avec 2 fois 15 mL d'eau. Le solide obtenu est ensuite séché sous vide.

3. Pourquoi réalise-t-on la filtration avec 2 fois 15 mL d'eau et pas une fois 30 mL d'eau ?

On souhaite vérifier que la synthèse du PMMA s'est bien déroulée. On réalise pour cela les spectres RMN  $^1\text{H}$  du MMA et du PMMA ainsi que leur spectre infrarouge. Ces spectres sont disponibles en annexe (documents 1 et 2).

4. Indiquer, en justifiant précisément votre réponse, si la synthèse a bien permis l'obtention de PMMA.

## B. Détermination de la masse molaire moyenne en nombre par osmométrie

Pour un polymère constitué de  $n_i$  chaînes de masse molaire  $M_i$ , on définit :

- La masse molaire moyenne en nombre, notée  $\overline{M}_n$ , est le rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de moles de macromolécules constituant cet échantillon. C'est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction molaire :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i$$

- La masse molaire moyenne en masse, notée  $\overline{M}_w$ , est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction massique :

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

Afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA synthétisé, on réalise une expérience d'osmométrie. On place dans un compartiment A un solvant pur, ici du benzène, séparé d'un compartiment B contenant lui aussi du benzène et le soluté (le PMMA), par une membrane semi-perméable ne permettant que le passage du benzène. On observe alors un passage spontané de benzène du compartiment A vers le compartiment B. C'est ce qu'on appelle le phénomène d'osmose.

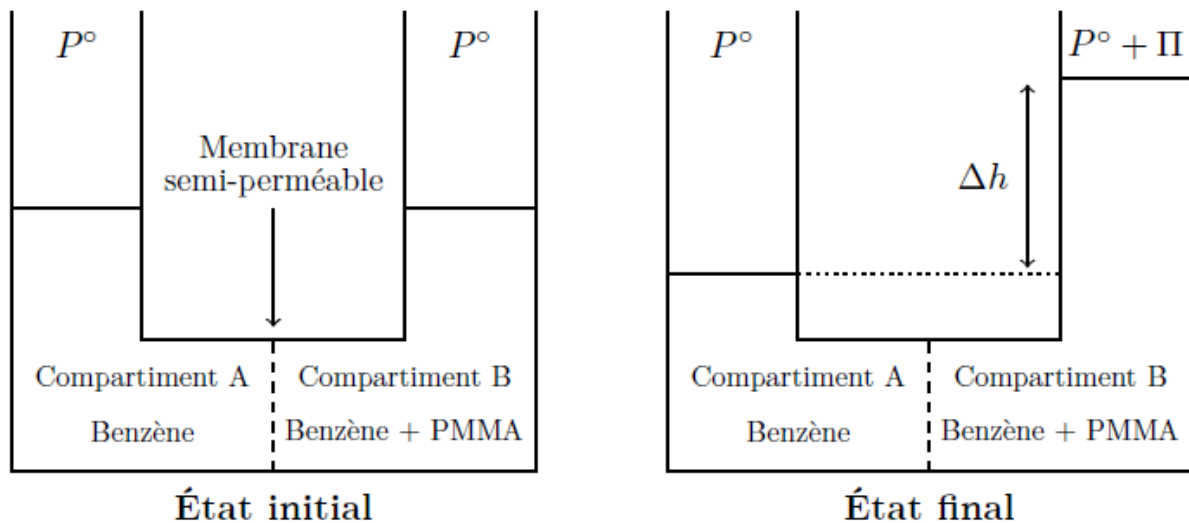


Figure 3 : Expérience d'osmométrie

On appelle pression osmotique  $\Pi$  la pression qu'il faut appliquer à la solution du compartiment B afin d'empêcher le flux de benzène du compartiment A vers le compartiment B. On note la fraction molaire du benzène  $x_1$  et  $x_2$  la fraction molaire du PMMA.  $P^\circ$  est la pression standard égale à 1 bar.

Dans le cas d'un mélange idéal, on admettra que le potentiel chimique  $\mu_i$  de l'espèce  $i$  se déduit de son potentiel chimique  $\mu_i^*$  lorsqu'elle est pure, par la relation :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

5. Expliquer pourquoi à l'état initial, le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant du compartiment A vers le compartiment B.

6. Établir que le volume molaire  $V_{mi}$  du constituant  $i$  s'exprime par la dérivée partielle :

$$V_{m_i} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j}$$

7. Montrer alors, en utilisant quelques hypothèses que l'on précisera, que la pression osmotique vérifie la loi de Van't Hoff suivante :

$$\Pi = RT \times C$$

où  $C$  est la concentration molaire en polymère PMMA dans la solution.

8. En déduire alors la relation suivante :

$$\Pi = \frac{RT}{\overline{M}_n} \times C_m$$

Expliquer pourquoi cette expérience permet de mesurer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA et non sa masse molaire en masse.

L'analyse par osmométrie du PMMA synthétisé dans le benzène ont conduit aux résultats suivants en fonction de la concentration massique  $C_m$  en PMMA :

$C_m$ (g.L <sup>-1</sup> )	5	10	20	30
$\Pi$ ( $\times 10^{-4}$ Pa)	1,09	2,49	6,02	10,7

9. Expliquer si ces résultats expérimentaux sont en accord avec la formule déterminée à la question précédente.

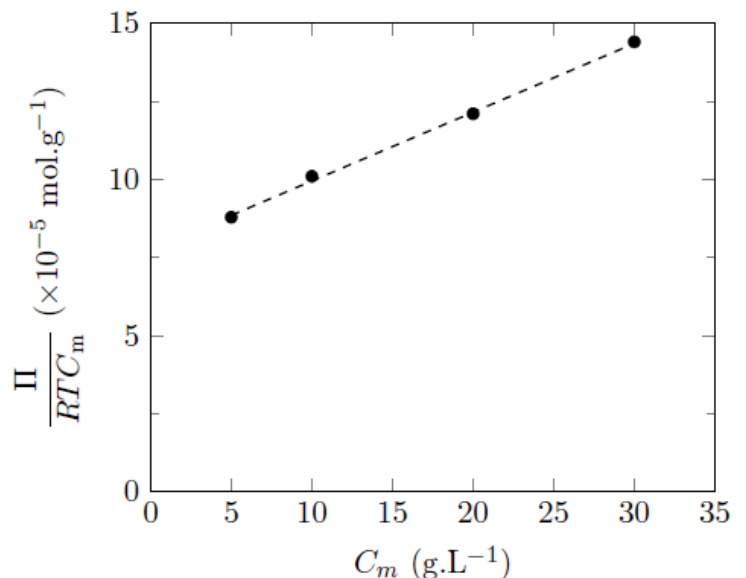
Afin d'exploiter ces résultats, on utilise une expression corrigée de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{\overline{M}_n} + A \times C_m$$

où  $A$  est un coefficient de correction permettant de prendre en compte l'écart à l'idéalité de la solution.

On obtient alors un tracé plus exploitable présenté sur la figure ci-contre :

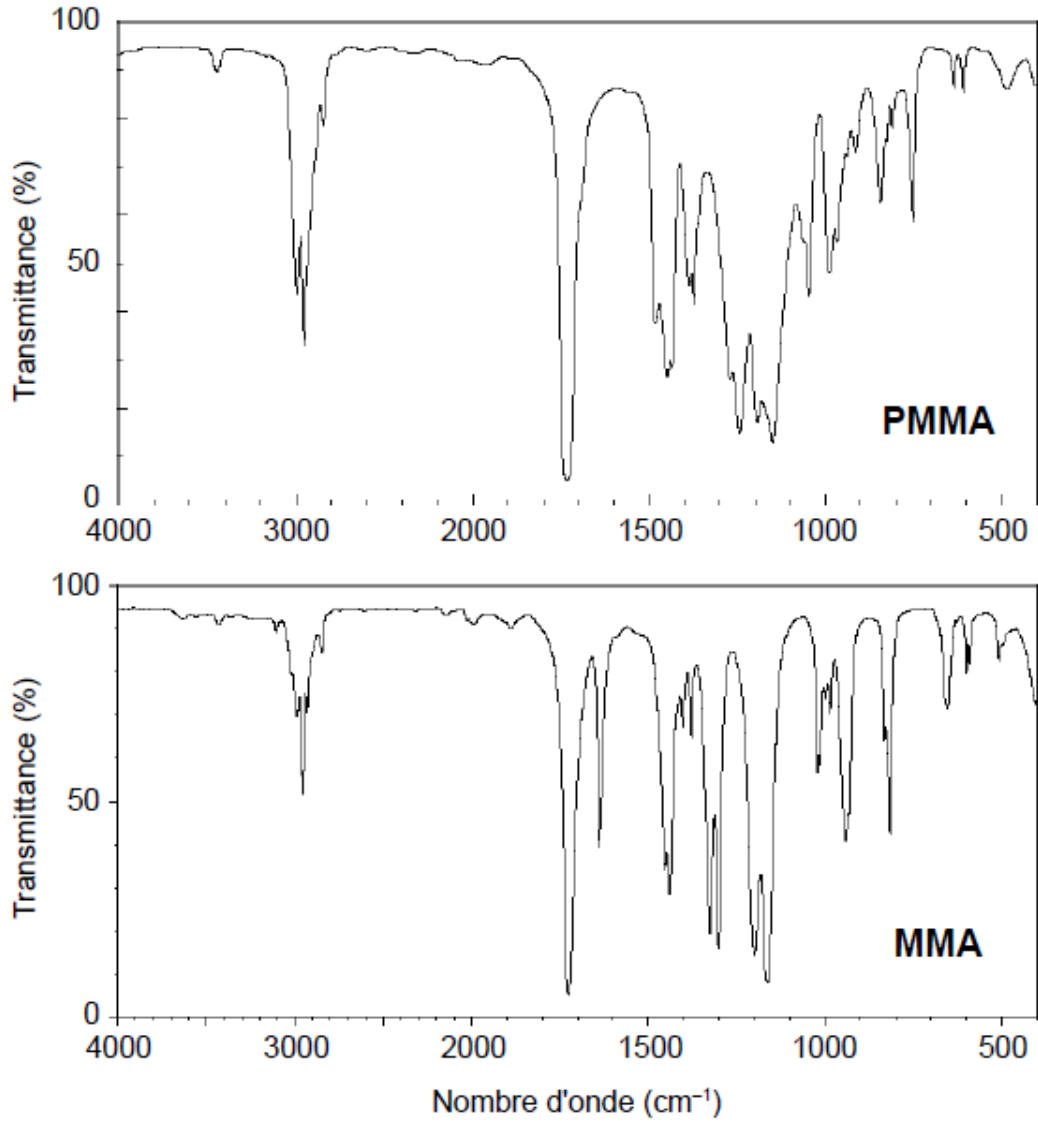
10. Déterminer la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  du PMMA synthétisé. En déduire le degré de polymérisation moyen  $\overline{DP}_n$  du PMMA, c'est-à-dire le nombre moyen de monomère constituant chaque polymère.



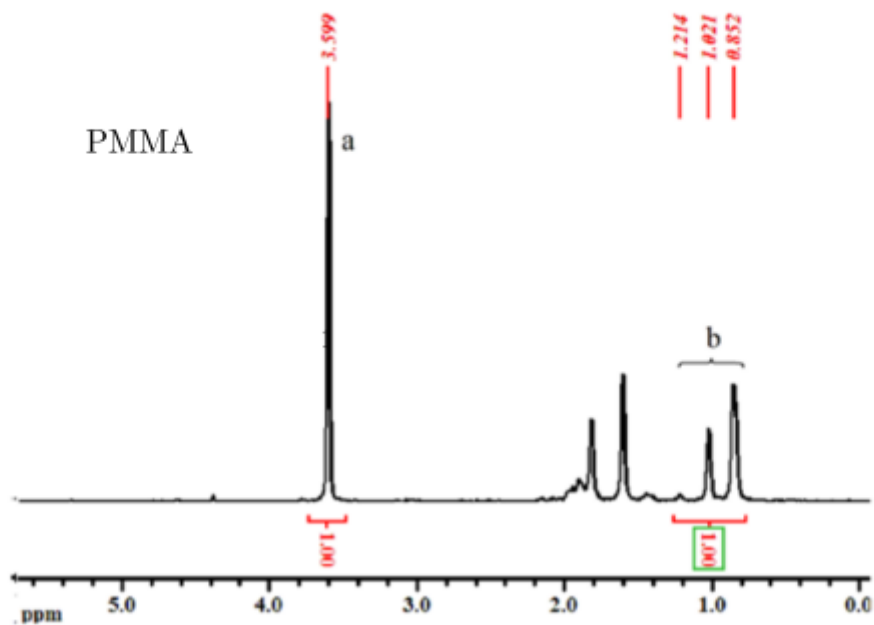
11. Discuter de l'utilisation du benzène comme solvant. Quel autre solvant pourrait-on utiliser ?

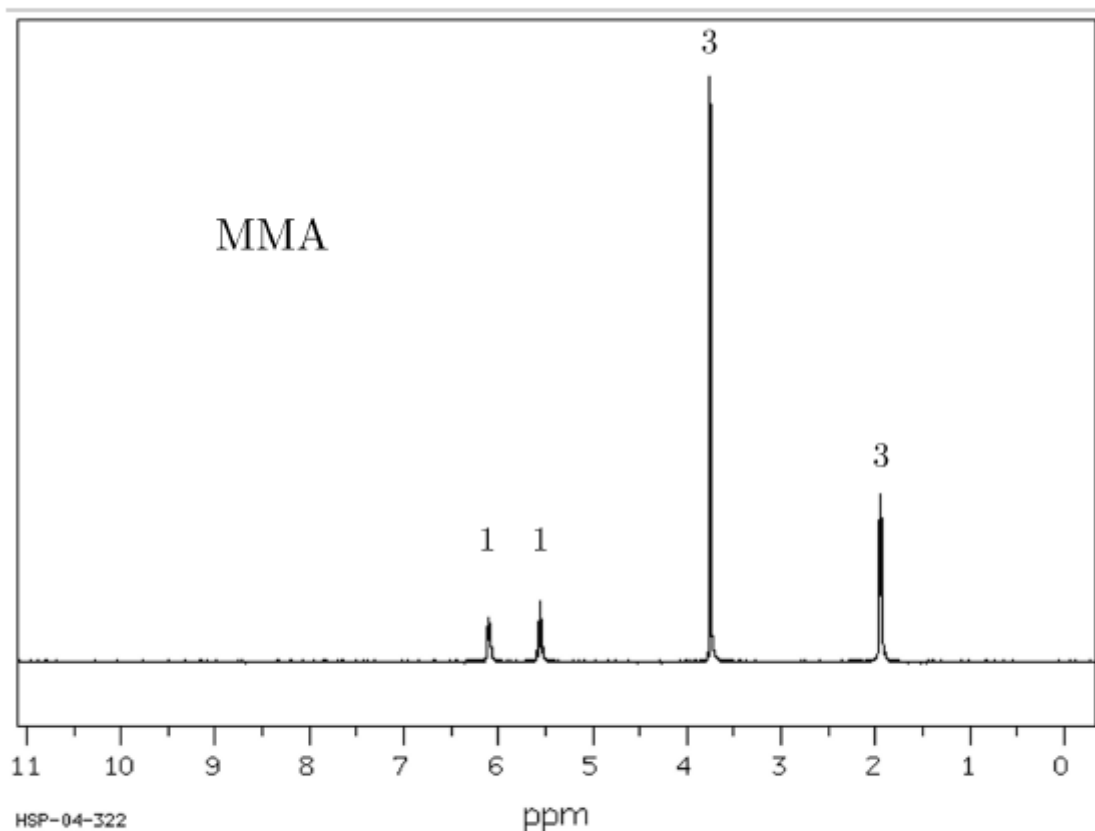
## ANNEXE

Document 1 – Spectres infrarouge du MMA et du PMMA



Document 2 – Spectres RMN <sup>1</sup>H du MMA et du PMMA





## PROBLEME 2

### Analyse d'un miel par cryométrie

Depuis très longtemps, le miel sert à sucrer les aliments. Plusieurs papyrus égyptiens en font mention. En plus de sa consommation comme aliment ou condiment, il a été utilisé dès l'Antiquité pour embellir la peau et soigner les blessures. Avant l'introduction du maïs en Europe, et la culture de la canne à sucre et de la betterave, le miel était avec les fruits le seul édulcorant.

#### Document 1 – Composition d'un miel

« Le miel est constitué essentiellement par une solution sursaturée de différents sucres dont les deux principaux sont le glucose et le fructose (lévulose). La teneur en eau est en moyenne de 17 p. 100 ( $\pm 3$  p. 100). Les sucres représentent 90 à 98 p. 100 de la matière sèche ; outre les deux sucres principaux, on trouve du maltose, du saccharose, du mélézitose, etc. (en tout dix à quinze sucres). Les constituants autres que les sucres, et dont la présence est constante, sont des acides organiques, des acides aminés libres, des protéines, des enzymes, des matières minérales, des pigments et des substances plus ou moins volatiles responsables de l'arôme du miel. Le miel contient également des éléments figurés : grains de pollen, spores de champignons, algues microscopiques, levures, etc., dont l'identification sous le microscope permet d'obtenir des renseignements sur l'origine florale et géographique (analyse pollinique des miels ou mélioso-palynologie). Au moment de leur récolte, tous les miels sont à l'état liquide. Avec le temps, ils deviennent plus ou moins solides du fait de la cristallisation spontanée des sucres (principalement le glucose). »

« Miel », Jean Louveaux, *Encyclopædia Universalis*

## Document 2 – Législation

Lors de la maturation du miel dans la ruche, le saccharose, contenu dans le nectar recueilli par les abeilles butineuses, est hydrolysé en glucose et fructose sous l'action d'une enzyme (l'invertase) provenant des abeilles.

La législation française impose des taux limites massiques des différents constituants d'un miel commercialisable. Ainsi le taux en saccharose est au plus de 5 % sauf pour certains miels pour lesquels ce taux limite est porté à 10 % ou à 15 %. Le taux en glucose et fructose est au moins de 60 % pour le total de ces deux sucres. Enfin le taux en eau est inférieur à 20 %.

## Document 3 – Cryoscopie

Au début du 20<sup>e</sup> siècle, lorsque les techniques de spectroscopie n'étaient pas encore développées comme à l'heure actuelle, la cryoscopie permettait d'étudier les substances en solution et notamment de déterminer la teneur en saccharose d'un miel.

*« Il ne serait pas permis de faire l'histoire des progrès des sciences physiques dans ces vingt dernières années sans réserver une place importante à la Cryoscopie et à ses applications. Les mesures cryoscopiques sont, en effet, devenues usuelles en Chimie depuis dix ans ; et, depuis trois ou quatre ans en Biologie et en Médecine. On ne peut guère ouvrir aujourd'hui un recueil consacré à l'une ou l'autre de ces sciences sans trouver de mémoire où il soit question de « cryoscooper » quelque liquide complexe, c'est-à-dire d'en fixer le point de congélation quand il passe à l'état solide, ou, inversement, le point de fusion quand il revient à l'état liquide. Les chimistes déduisent de cette mesure le poids moléculaire de certaines substances, renseignement qui leur est de la plus haute utilité ; d'autres fois elle leur fournit une indication précieuse sur le degré de pureté de tel ou tel corps. (...) La Cryoscopie est l'étude des corps fondée sur l'observation de la température de congélation de leurs solutions. »*

« La Cryoscopie et ses applications chimiques » A. Dastre,  
la Revue des Deux Mondes (4<sup>e</sup> période, tome 157, 1900, pp. 906-922).

Le but de ce problème est de déterminer la teneur massique en saccharose d'un miel.

Pour cela, on réalise une solution aqueuse de ce miel dans laquelle les trois sucres principaux correspondent à 15 % de la masse totale de la solution.

- Par cryométrie, à P = 1 bar, on mesure que la température de solidification de l'eau est abaissée de 1,53 °C du fait de la présence du miel.
- On remarque, après la solidification de la solution de miel, la présence de cristaux de glace d'un côté, et de cristaux de sucres de l'autre.
- La teneur en eau du miel étudié est de 20 % en masse.

1. Préliminaire : Etablir la relation de Gibbs-Helmholtz qui donne la variation du rapport  $\mu^0/T$  avec la température, où  $\mu^0$  représente le potentiel chimique standard d'un constituant pur.

2. Quel est l'équilibre physico-chimique étudié lors de l'expérience de cryométrie ?

3. En utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz établie précédemment, montrer que :

$$\frac{d \ln x_e}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{RT^2}$$

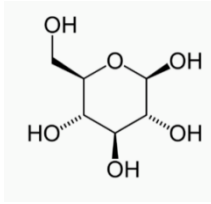
où  $x_e$  représente la fraction molaire de l'eau dans la solution étudiée et  $\Delta_{\text{fus}} H^0$  l'enthalpie standard de fusion de l'eau.

4. Déterminer la fraction molaire de l'eau dans la solution aqueuse de miel.

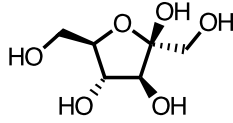
5. En déduire la teneur massique en saccharose du miel et vérifier qu'il est propre à la consommation. (\*)

**Données :**

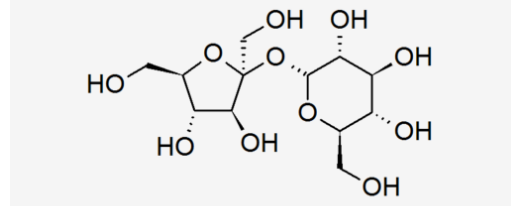
Formules du glucose, du fructose et du saccharose :



glucose



fructose



saccharose

Masses molaires :	glucose	$M_G = 180 \text{ g.mol}^{-1}$
	fructose	$M_F = 180 \text{ g.mol}^{-1}$
	saccharose	$M_S = 342 \text{ g.mol}^{-1}$
	eau	$M_e = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Température de fusion de la glace sous pression  $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$  :  $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$

Chaleur latente de fusion de l'eau à  $T_{\text{fus}}$  :  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) = L_{\text{fus}}(T_{\text{fus}}) = 6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

*(\*) En cas de difficultés avec la question 5 : une méthode consiste à déterminer la composition de 1 kg de solution étudiée, à partir des données. On peut ainsi déterminer la masse de sucre et la masse d'eau qu'elle contient. Ayant la masse de sucre, on peut en déduire la masse de miel utilisé pour préparer 1 kg de la solution et la masse d'eau que contient ce miel. Ces différentes masses permettent de résoudre la question.*