

LC Titre :

Présentée par :

Correcteur :

date :

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
[1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. <i>Chimie tout-en-un PC-PC*</i> . Dunod, 2014.			
[2] http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf			
[3] Nathan physique chimie de STI2D			
[4] Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE. <i>La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale</i> . Dunod, 2007			
[5] https://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf			
[6] https://sante.lefigaro.fr/article/comment-le-foie-regule-la-glycemie/			

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : Lycée (STL)</p> <p><u>Prérequis</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">-liaison covalente-liaison H-Interactions de VdW-groupes caractéristiques- structure de l'ADN <p>Introduction</p> <p>Voir historique [1] p. 937. Points importants :</p>

- On retrouve des polymères partout.

Exemple polymères synthétiques (fabriqués entièrement par synthèse) : vêtements (ex : nylon dans collants), emballages (polyéthylène dans emballages plastiques comme mouchoirs), construction (polystyrène comme isolant (expansée mais ne pas le dire)).

On pense souvent aux polymères synthétiques.

- Il existe aussi des polymères naturelles, polymères qu'on trouve dans la nature, par exemple la cellulose qui est aussi utilisée dans l'industrie textile pour fabriquer des fibres.

- Il existent aussi des polymères artificiel qu'on obtient en modifiant des polymères naturelles. Exemple la galatithe obtenu à partir des protéines du lait.

Experience 1 [2], prendre que une minute pour le faire

Faire rapidement la synthèse points 1-5

Séchage à l'air libre pendant la préparation, montrer le produit séc.

Rq utilisation caséine (peinture (sèche rapidement), colles (assemblage d'avoins en bois, plus trop maintenant), additif alimentaire (caseinate de sodium))

Rq : la caséine est une protéine composé d'un assemblage d'acides aminés

Techniquement, la caséine est un polymère d'acides aminés, mais bon ça se discute.

En ajoutant du formaldéhyde (méthanal) on peut former la Galatithe : un des premiers plastiques de synthèse (1893) [1] p. 937 utilisée beaucoup au 19^{ème} siècle. Avantage d'être biodégradable.

Dans cette leçon nous allons étudier les polymères et leurs propriétés.

1 Les polymères : des macromolécules omniprésentes

1.1 Définitions

- Définition de macromolécule : molécule « géante » constituée par la répétition d'unités fondamentales liées entre elles par des liaisons covalentes. [5] p 933
- Polymère : ensemble de macromolécules (de propriétés structurales, comme la longueur, pouvant varier). [5] p 934
- Exemple du PVC avec modèle moléculaire et formule au tableau : identification du motif. Définition du monomère (molécules qui s'associent pour donner le polymère, à différencier du motif). [2] p 26
- Écriture plus simple, avec les parenthèses et le n .

Écran

Exemples de polymères synthétiques : nylon 6-6, polyéthylène, polystyrène

On commence par définir le mot polymère de manière étimologique [1] p. 937.

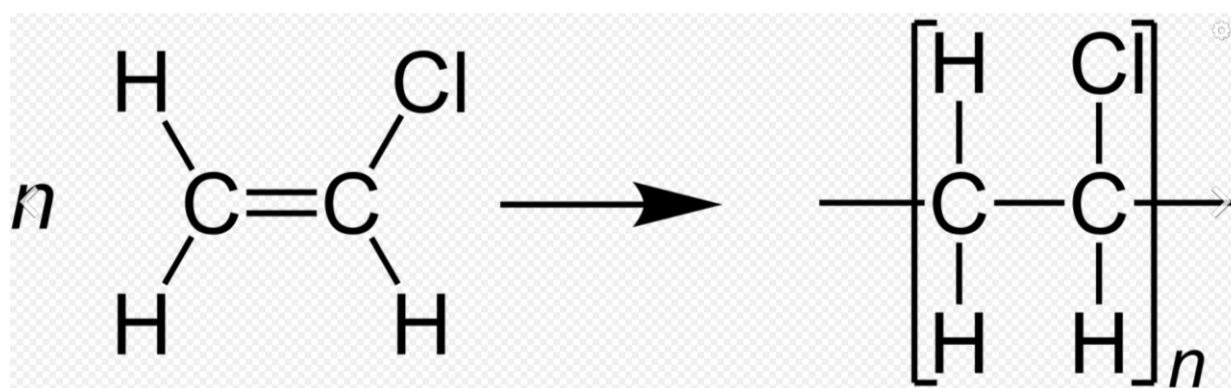
Macromolécule : **Molécule** de très grande masse moléculaire ($\sim 10^5$ g/mol) composé à partir de **motifs individuels** liées par liaison covalente.

Polymère : On appelle polymère les matériaux composés d'un **ensemble de macromolécules** non nécessairement identiques. (ex. dif taille) [1] p. 937-938

Définition monomère : Molécule qui, par **enchaînements successifs** avec des molécules identiques ou différentes, donne naissance à une **structure de macromolécule**. (Larousse modifié).

Distinction pas toujours faite entre polymère et macromolécule, on peut trouver des auteurs qui confondent les deux.

Exemple de polymère : PVC, polychlorure de vnyle, avec modèle moléculaire (si on a le temps) et écrire au tableau le monomère, le polymère (avec initiateur X et ... pour montrer que ça continue), puis identifier le motif et écrire sa formule representative $(\text{ })_n$. (cette écriture est aussi dans [3] p. 178).



Montrer sur slide polymères synthétiques, ensuite montrer leur utilisation pratique.

Rq savior le nom des monomères du nylon.

1.2 Grandeurs caractéristiques

- Degré de polymérisation : nombre de motifs n dans une macromolécule. On a [2] p 26

$$M_{\text{macromolécule}} = n \times M_{\text{motif}}.$$

- Mentionner la polymolécularité : cela amènerait à parler de masse molaire moyenne et de degré de polymérisation moyen. Ne pas entrer dans les détails. [5] p 947

Écran

Répartition en fonction de la masse molaire

Transition : Comment fabriquer de telles molécules?

Pour les références du 1.2, [3] p. 178-179 (+ [1] p. 944) et [1] p. 958 pour poly molécularité (ne pas rentrer en détail, juste dire que ça existe mais cest un appel à question, lire [1] p. 954-959 rapidement avant !)

Nottament préciser que dans le polymère nous avons plusieurs n distribuées autour d'une

valeur moyenne. Ceci permet d'introduire polymolécularité.

Montrer slide de distributions.

2 Réactions de polymérisation

On distingue deux classes de réactions, selon que l'on libère des sous-produits ou non.

2.1 Polymérisation par addition

- Définition : molécules possédant une liaison $C=C$, qui s'additionnent entre elles par ouverture de la double liaison. [1] p 192
- Exemple sur le polystyrène, réaction au tableau. Il s'agit de l'équation de polymérisation.
- Réaliser l'expérience.
- Autres exemples de polyaddition : le PVC, le polyéthylène, PMMA [2] p 27

(référence [1] de Hugo est notre [3]), on ajoute à la définition "sans former de sous-produits". Sur l'exemple de détailler par le mécanisme car il est complexe (radicalaire souvent).

Faire expérience de formation du polystyrène. Être quantitatifs avec le rendement.

Expérience

Synthèse du polystyrène ([6] page 111, premier protocole pas dans l'agar-agar, et [3])

- En préparation, laver de la solution de styrène à la soude afin d'éliminer l'agent stabilisant.
- Essorage du brut réactionnel + trituration
- Rendement (très important car la leçon manque de quantitatif)
- CCM pour estimer la masse molaire et montrer la polydispersité (ne fonctionne pas, mais montrer ce qu'on a et ce qui est attendu pour faire du quantitatif). Voir le protocole de [4] manipulation 37 (p 189) : l'éluant est un mélange de N-heptane/1,4-dioxane en proportions 25/22.

Transition : On peut aussi avoir des réactions entre différents groupes fonctionnels, avec un sous-produit.

La CCM semble un peu overkill, le laisser pour la fin si il y a le temps. Rq, [3] ici correspond à notre [5].

Rendement :

d. Resultats

On obtient 2,5 g de polystyrène.

Calcul du rendement :

$$r = \frac{\text{masse de polymère obtenue}}{\text{masse initiale de monomère}}$$

Masse de monomère introduite : $m = \rho \times V = 0,91 \times 5,0 = 4,6 \text{ g}$.

$$\text{D'où } r = \frac{2,5}{4,6} = 0,55$$

On obtient donc le polystyrène avec un rendement de 55 %.

Cette valeur de rendement n'est pas très élevée et peut s'expliquer par une perte de produit lors de la filtration ou par une réaction qui n'était pas finie au bout de 46 minutes.

Voir : https://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf

Cette manip doit avoir été faite en préparation, montrer la phase jusqu'à la précipitation du polystyrène dans l'éthanol. Nous avons déjà fait un essorage avant donc sans intérêt. Peser la masse de polystyrène sec dans une coupelle devant le jury pour calculer le rendement !

NE PAS OUBLIER DE PESER LA COUPELLE À VIDE !

2.2 Polymérisation par condensation

- Définition : réaction entre deux monomères libérant une petite molécule [1] p 192
- Présenter comme exemple la synthèse dun polyester, le tergal; réaction au tableau en entourant chaque groupe fonctionnel, repérer le sous-produit et montrer que l'ester formé peut encore réagir avec d'autres monomères. [2] p 29
- Autre exemple : le Nylon 6-10 dont on va faire la synthèse.

Expérience

Synthèse du Nylon 6-10 ([6] p 119)

- Réactifs déjà prêts, mélanger en faisant couler le long du bécher pour éviter le mélange
- Faire glisser lentement le long d'une baguette, montrer que l'on obtient un produit synthétisé à l'interface. Utiliser une Flexcam.
- Écrire l'équation de la réaction de [2] p 28, en remplaçant l'acide 1,6-hexanedioïque par le dichlorure d'acyle plus réactif. Le sous-produit devient alors $2n\text{HCl}$.

Transition : On a compris comment fabriquer des polymères. Cependant, on peut s'attendre à ce que de très grandes molécules se comportent sensiblement différemment des molécules que l'on est habitué à étudier. Intéressons-nous donc aux interactions entre macromolécules, aux propriétés des polymères...

(la référence est notre [4] pour l'expérience, la définition de la polycondensation est dans [3] même page que [1]).

Présenter comme exemple la synthèse du nylon, **oublier le tergal** car probablement on manque de temps. S'appuyer sur la slide de la manip.

Expliquer pourquoi 6-10 (un monomère a 6 atomes de carbone l'autre en a 10).

Rq : Au niveau lycée on ne détaille pas les mécanismes, cependant il est quasiment sûr qu'on devra le faire aux questions donc bien lire [4]

3.3 Polymerisation dans le vivant

Cette partie est importante et peut être traitée rapidement.

La polymérisation est une réaction chimique qui existe aussi dans la nature.

Vous ne serez pas sans savoir que les cellules des êtres vivants utilisent des sucres, comme par exemple le glucose, pour produire de l'énergie et pouvoir exercer leurs fonctions. Par exemple les muscles des êtres humains utilisent des sucres comme le glucose pour se contracter.

Nous obtenons ces sucres par notre alimentation, donc de façon discontinue, or on a pas besoin de la même quantité de sucre à tout instant.

Le foie stocke le glucose sous forme de Glycogène, un polymère fait à partir de glucose. Dans le foie il y a une réaction de polymérisation afin de stocker le glucose et ensuite briser le polymère en monomères de glucose pour qu'il soit distribué par le sang.

Slide

3 Structure microscopique et comportement macroscopique

3.1 Structure des polymères

- Polymères linéaires, ramifiés, réticulés [5] p 943
- Réticulation : c'est ce qui se passe quand on synthétise la galalithe à partir de la caséine, cela la rend bien plus dure
- Interactions entre les chaînes par Van der Waals et liaisons hydrogène. [5] p 945
- Montrer les interactions entre chaînes dans le cas du Nylon 6-10. Les liaisons entre chaînes sont covalentes dans le cas de la réticulation. On peut mentionner les structures amorphe et semi-cristalline. [1] p 194

Écran

Différentes structures de polymères : linéaires, réticulés, ramifiés... Exemple : la Galalithe.

Mentionner que les polymères auront des propriétés physiques différentes selon la structure des macromolécules et leurs interactions dans le polymère.

On distingue 3 grands groupes de polymères selon la structure des macromolécules : [3] p. 948

Polymères linéaires Sont constitués par l'assemblage de motifs reliés de manière linéaire pour constituer une chaîne continue de longueur finie.

Exemple, l'ADN humain ! chaîne d'acides nucléiques **Slide**.

Attention dans l'ADN le motif ce sont les bases ATCG, par contre l'ordre des motifs peut ne pas suivre une séquence spécifique. (copolymaire statistique voir [3] p. 942)

Rq. le nombre de motifs peut être très élevé, jusqu'à 105 - 106 motifs.

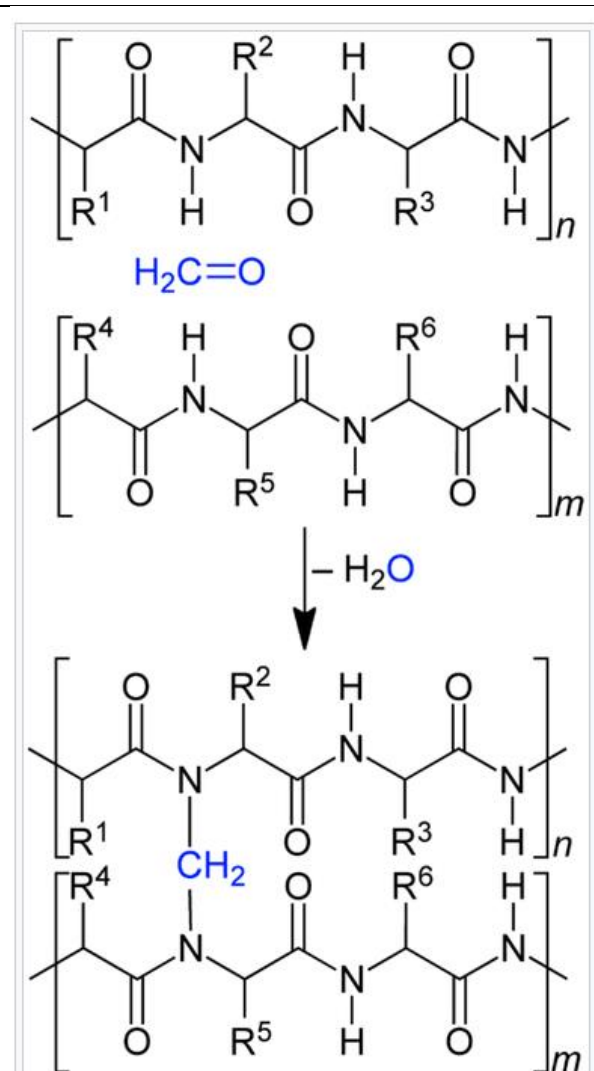
Polymères ramifiés : Ils constituent un deuxième type de structure. La différence principale avec le type précédent est l'existence de points de jonction le long de la chaîne, jonctions à partir desquelles se déploient des chaînes latérales. Dessiner un exemple de polymère ramifié (dans les questions on peut traiter l'ADN en cours de replication pour une bactérie comme exemple de polymère ramifiée ADN circulaire)

Rq. Ces chaînes latérales peuvent être constituées de la même unité que la chaîne principale ou par des unités structurellement différentes.

Polymères réticulés : Il s'agit de structures tridimensionnelles constituées d'un ensemble de chaînes reliées entre elles avec des liaisons covalentes en d'autres points que leurs extrémités.

Dessiner un exemple.

Exemple la galalithe, c'est ce qui se passe quand on synthèse la galalithe à partir de la caséine, cela la rend bien plus dure. **Slide** boutons de galalithe donc dur v/s caséine séché en préparation.



Ce schéma est pour nous pour l'avoir en tête, surtout ne pas le faire car ça ouvre trop de questions qu'on pourra pas répondre, réticulation de la galatithe.

Les propriétés mécaniques dépendent aussi des interactions entre macromolécules dans le polymère. Ex : pont hydrogène pour nylon 6-6 avec slide. Autres interactions VdW (voir livre PCSI dunod chimie p. 391 très mal fait Debye, Keesom, **London**).

On peut toucher 2 mots sur l'agencement des polymères qui seront soit amorphes (l'organisation des chaînes est comme une boule de spaghetti cuits), et cristallin organisation comme une boule de spaghetti cuits.

Les polymères amorphes ont tendance à être plus flexibles et mous tandis que les cristallins peuvent être plus cassant. On peut avoir un mélange des deux => semi cristallins.

3.2 Comportement mécanique

- Courbe de [2] p 29, analyse de [5] p 965.
- Plastiques rigides : par exemple le polystyrène ou le Nylon 6-6 (liaisons hydrogène). Ils sont en réalité rigides en dessous de leur température de transition vitreuse T_g .
- Plastiques flexibles (« mous ») : polyéthylène...
- Élastomères : polyisoprène. La déformation est réversible.

Écran

Courbes pour élastiques durs, souples, et élastomères

Transition : Comment ces propriétés varient-elles avec la température?

3.3 Comportement thermique

- Deux catégories : thermoplastiques (linéaires, ramifiés), par exemple le polystyrène ou le Nylon; et thermodurcissables (réticulés), par exemple la Galalithe. Dans ce dernier cas, la réticulation se poursuit avec le chauffage, ce qui explique le comportement. Voir [2] p 29, [1] p 193, [5] p 954.
- On peut mentionner la transition vitreuse. [5] p 954

Conclusion

- Polymères dégradables, enjeu du XXI^{ème} siècle.
- Depuis 1950, l'Homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques.

Pour info, [2] Paul BRAMAND et al. *Physique Chimie 1ère STI2D/STL*. Hachette, 2011.

Le [5] est notre [1]. Voir le Nathan p. 193-194 pour quelques info sur matériaux thermoplastiques et thermodurcissables.

Passer directement à la partie 3.3 sans faire 3.2 sauf si il reste beaucoup de temps (peu probable). Ne pas parler de la transition vitreuse.

Si on a le temps on peut faire un tableau regroupant les caractéristiques comme dans le [3] p. 194.

Conclure sur l'omniprésence des polymères et leurs différentes propriétés (très variées).

Rq. Pour réticuler des polymères on ajoute souvent du soufre pour faire des ponts disulfure (vulcanisation).

Lire le Dunod [1] chapitre polymères pour les questions sur le module d'Young et les transitions vitreuses, voir aussi slide caché.

Questions posées

Commentaires

Expérience 1 - Titre : Synthèse de la caséine

Référence complète : <http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>

Équation chimique et but de la manip :

Extraction de la caséine du lait par précipitation

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Ajout de 10 mL d'acide acétique glacial dilué dix fois (grossièrement).

Simple lavage sur Büchner à l'eau distillée

Phase présentée au jury : Synthèse dans le lait, présentation du produit séché en préparation.

Commentaire éventuel : Ne pas faire le rendement massique.

On trouve une concentration énorme par rapport à la valeur tabulée (il n'y a pas que la caséine qui précipite+ certainement encore de l'eau malgré passage à l'étuve).

Durée de la manip : 1 minute

Expérience 2 - Titre : Synthèse d'un polymère, le polystyrène, par polyaddition

Référence complète : : JFLM 2 Chimie organique expérimentale p 105 (premier protocole, pas celui dans l'agar-agar)

http://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf

Équation chimique et but de la manip : Synthèse d'un polymère, le polystyrène, par polyaddition.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Montage avec un ballon tricol sur lequel on monte un réfrigérant à air (pour ne pas perdre les vapeurs de styrène lors de la phase d'ébullition). Ampoule de coulée avec 10 mL de toluène et un thermomètre (Température maintenue autour de 80°C)

Commentaire éventuel : -Ne pas trop chauffer le ballon, sinon le styrène colle au fond du ballon

- **Bien laver le styrène avant de faire la synthèse (protocole olympiades)**

Durée de la manip : 8 min

Expérience 3 - Titre : Polycondensation du Nylon

Référence complète : Le maréchal, La chimie expérimentale 2 chimie organique p. 117

Équation chimique et but de la manip : Synthétiser du Nylon, voir le livre pour détails et surtout voir fiche pour modifications.

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :