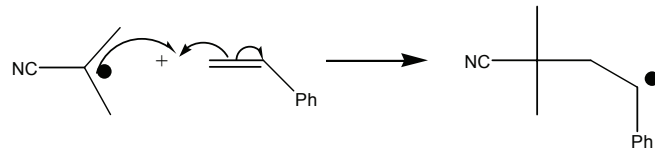
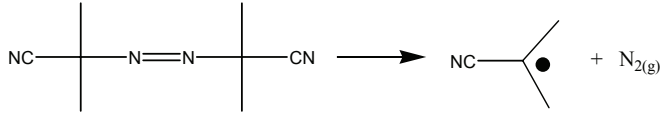
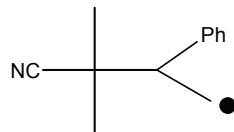


**CENTRALE CHIMIE PC 2007**

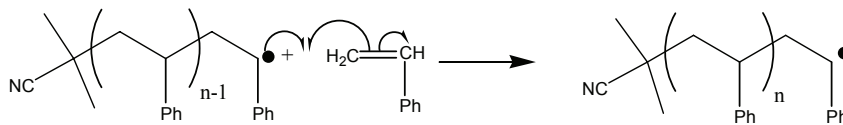
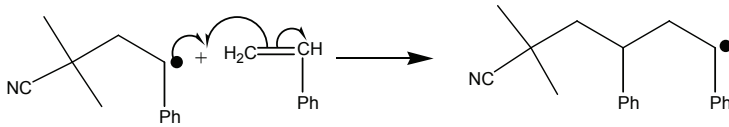
**I.A.1) a) Amorçage :**



La régiosélectivité s'interprète par la stabilisation de ce radical par résonance avec le cycle aromatique, résonance absente de :

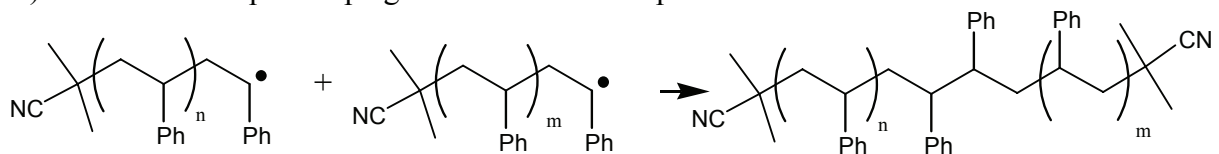


**Croissance :**



L'unité de répétition est :  $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}$

**b) La terminaison par couplage de radicaux correspond à :**

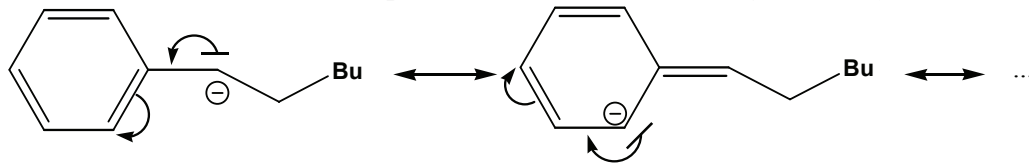


Il y a donc 2 atomes d'azote par chaîne de masse molaire moyenne :  $\overline{M}_n$

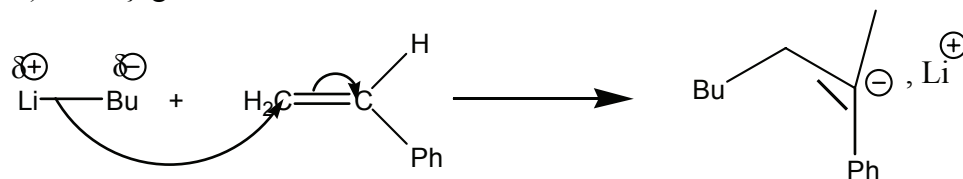
$$7,5 \cdot 10^{-4} = 28 / \overline{M}_n$$

$$\Rightarrow \overline{M}_n = 37300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

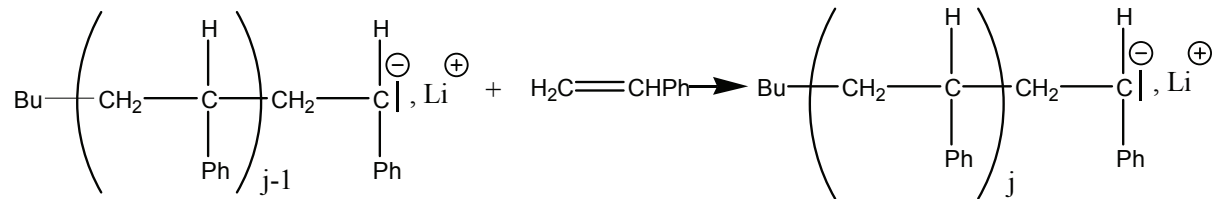
**I.A.2) a) L'anion est stabilisé par délocalisation de la charge sur le cycle aromatique :**



**b) Amorçage :**



Croissance :



Dans un solvant aprotique tel que le THF, il ne peut pas y avoir d'étape de terminaison par capture de protons. Lorsque tout le monomère est consommé, on obtient un macrocarbanion qui est usuellement nommé "polymère vivant" car il peut croître à nouveau si on ajoute du monomère.

c) En notant  $[M]$  la concentration du monomère,  $k_p$  la constante de vitesse d'une étape de croissance,  $r_a$  la vitesse de l'amorçage et  $r$  la vitesse de disparition du monomère, on peut écrire :

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = r_a + k_p \sum_{k=1}^{\infty} [AM_k^-] \cdot [M] \approx k_p [M] \cdot \sum_{k=1}^{\infty} [AM_k^-] = k_p [M] \cdot [C]$$

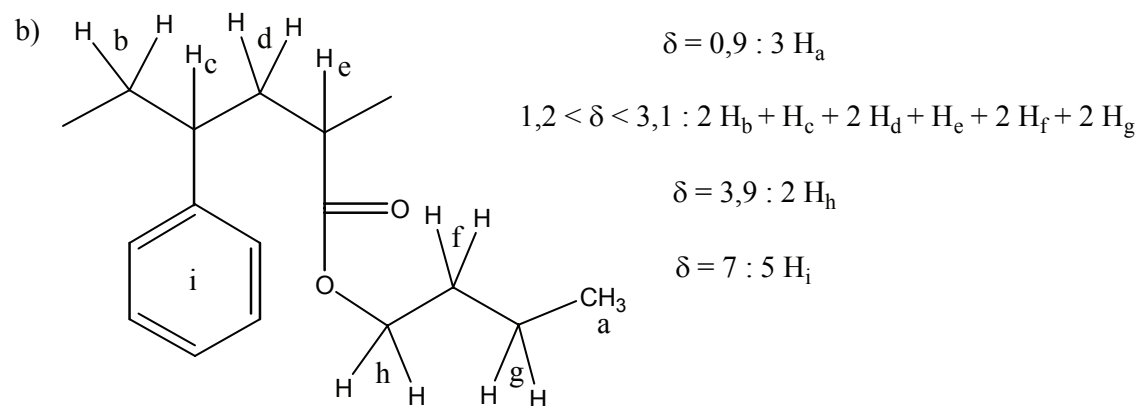
en notant  $[C]$  la quantité totale de centre actif. Elle dépend de la quantité totale d'amorceur.

$$\boxed{r \approx k_p [M] \cdot [C]}$$

d) L'intégration de la loi de vitesse précédente implique une décroissance exponentielle de  $[M]$  donc de  $A$ . On effectue une régression linéaire de  $\ln(A)$  en fonction de  $t$  ; on trouve un coefficient de corrélation égale à 0,99999 ce qui montre que la loi est vérifiée.

On trouve  $k_p \approx 0,112 \text{ s}^{-1}$

**I.A.3) a)** Un copolymère est un polymère issu de plusieurs monomères, 2 dans le cas étudié. Dans un copolymère statistique, les deux monomères se distribuent de façon aléatoire dans la chaîne.



c) X : nombre moyen d'unités styrène dans le copolymère

Y : nombre moyen d'unités acrylate dans le copolymère

On note k le facteur de proportionnalité entre l'intensité du signal et le nombre de protons.

$$1 + 4,31 + 0,66 + 3,3 = 9,27$$

$$3,3/9,27 = 0,356 = 5 \text{ kX}$$

$$0,66/9,27 = 0,071 = 2 \text{ kY}$$

$$4,31/9,27 = 0,464 = k(3X + 7Y)$$

$$1/9,27 = 0,108 = 3 \text{ kY}$$

Il y a redondance d'informations, concordantes par ailleurs.

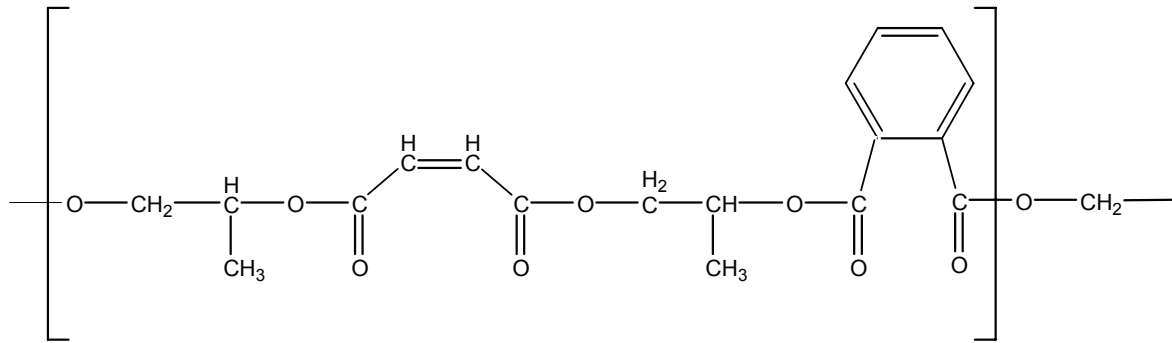
$$0,356/0,071 = 5,0 = 5X/2Y$$

$$\Rightarrow \underline{X/Y = 2}$$

$$\text{Ou } 0,356/0,108 = 3,29 = 5X/3Y$$

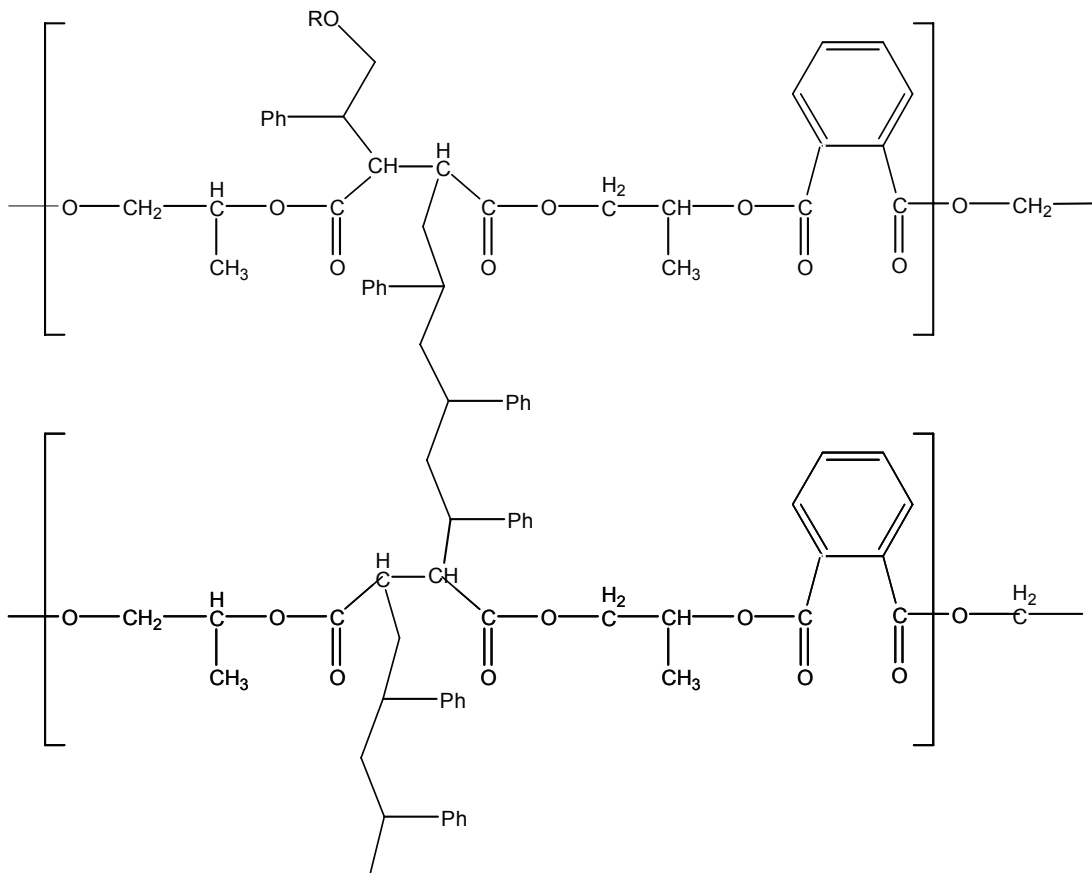
$$\Rightarrow X/Y = 2$$

**I.A.4) a)** Il s'agit d'une polymérisation par étape, d'une polycondensation pour être exact. Il y a autant de groupes alcools que de groupes « acide ». On travaille donc en proportions stœchiométriques, le diol s'insère entre deux unités anhydride. Il y a autant d'anhydride maléique que d'anhydride phtalique et leur réactivité est identique, donc chaque chaîne sera terminée par un groupe acide et un groupe alcool. Un motif possible est :



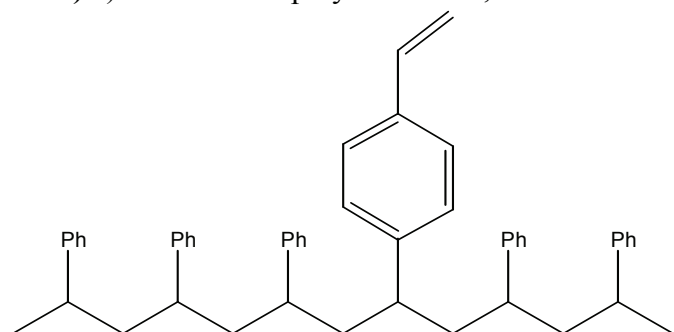
Rq. La double liaison restante peut se trouver Z ou E.

b) Le peroxyde est un initiateur radicalaire. Le chauffage du mélange conduit à la polymérisation du styrène avec les doubles liaisons issues de l'anhydride maléique. On obtient un système réticulé, les chaînes polyester étant reliées par des segments polystyrène. La réticulation augmente fortement la viscosité.

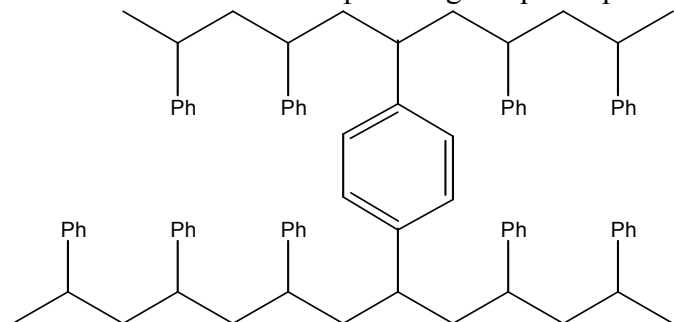


OR représente une partie de l'initiateur radicalaire.

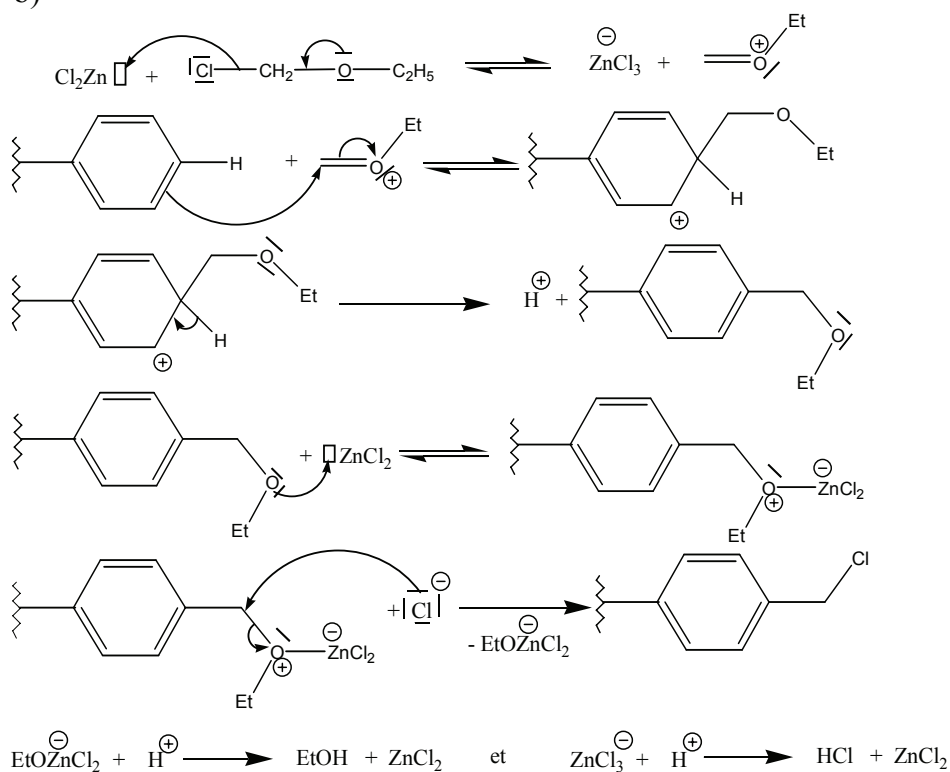
I.A.5) a) Lors de la copolymérisation, il se forme des chaînes du type :



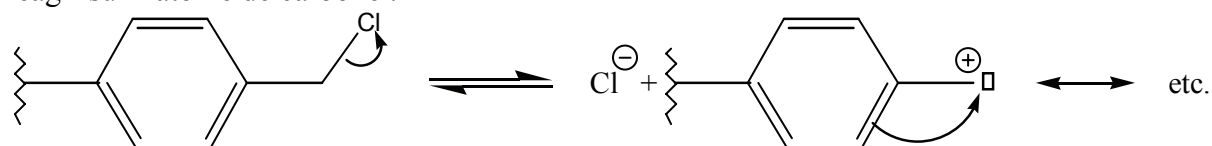
La double liaison restante peut réagir et participer à une ramification source de réticulation.



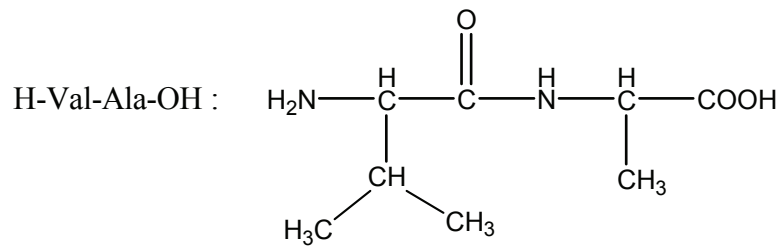
b)



c) Le chlore est un bon nucléofuge ici, donc les réactifs nucléophiles peuvent facilement réagir sur l'atome de carbone :



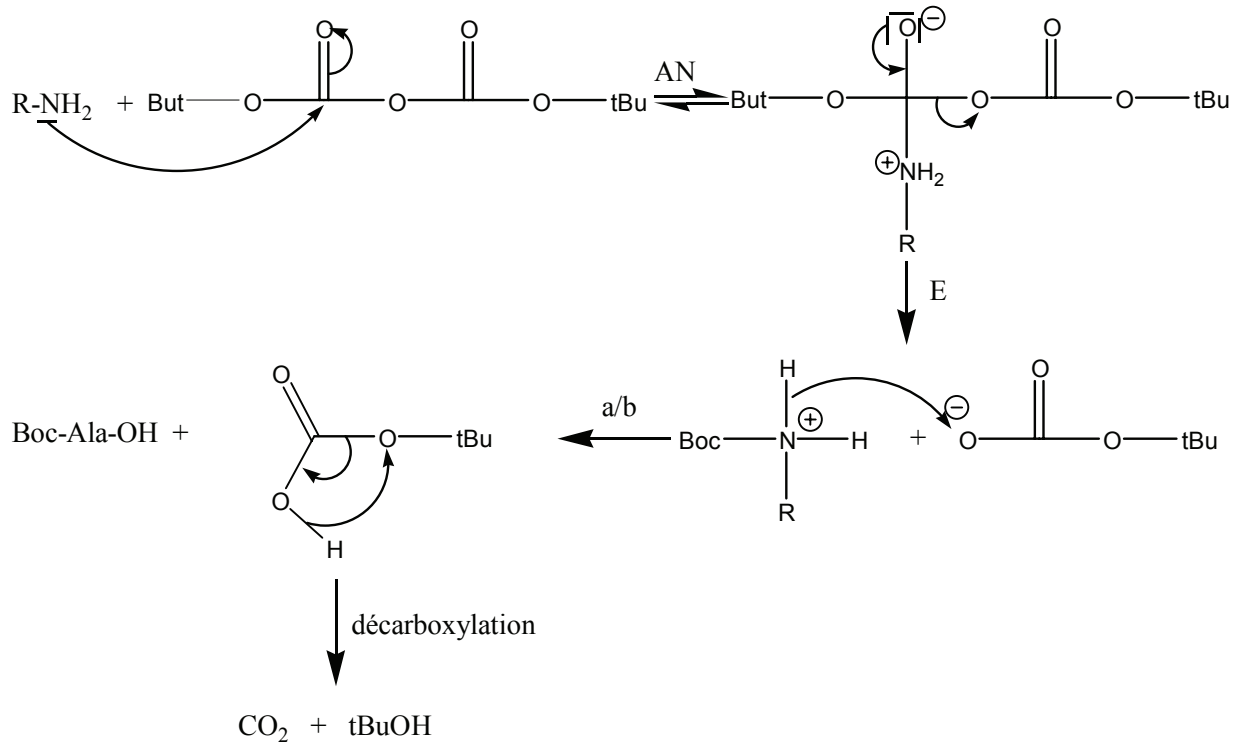
I.B.1) a)



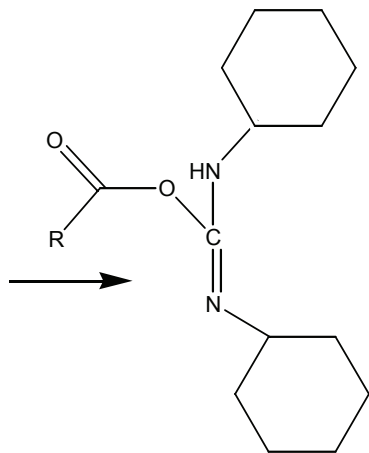
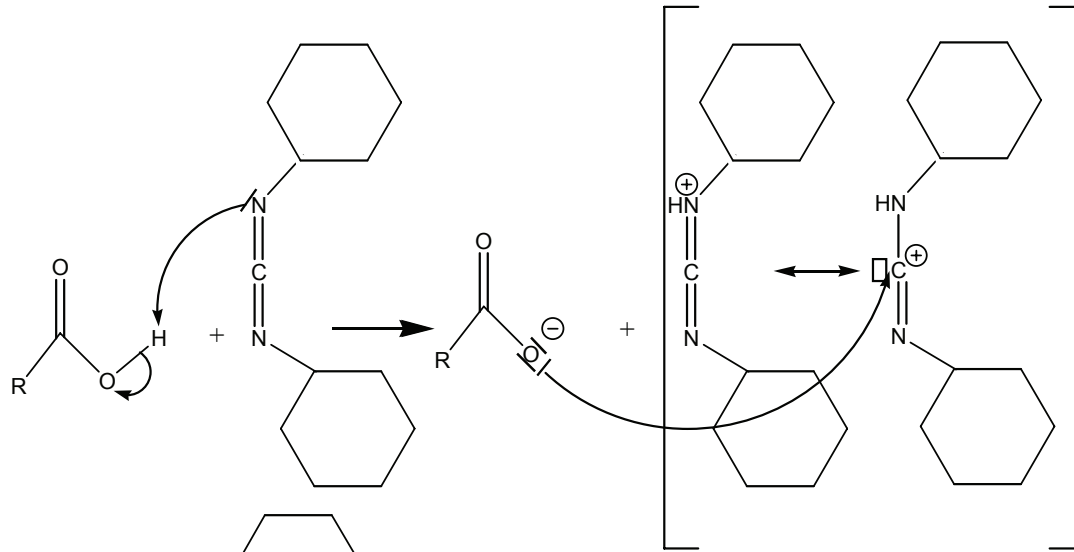
b) Il faut protéger le groupe amine de la valine et activer le groupe acide de la valine pour éviter la formation d'autres dipeptide tels que H-Val-Val-OH ou H-Ala-Val-OH ou H-Ala-Ala-OH.



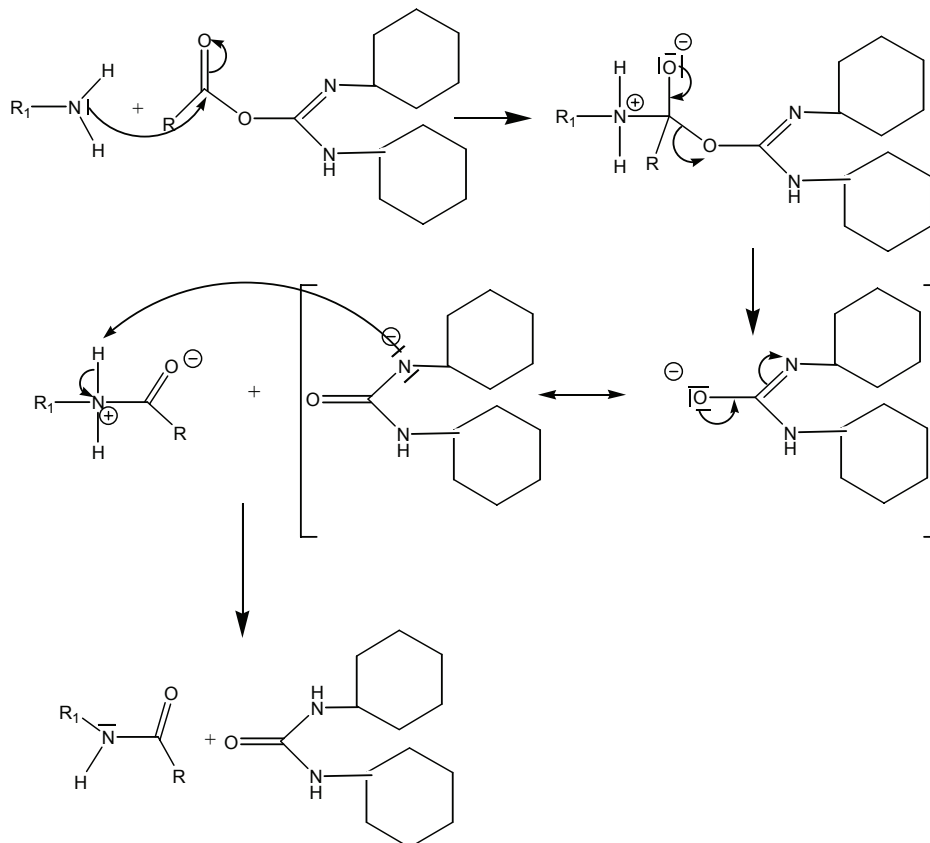
Pour le mécanisme l'alanine est noté R-NH<sub>2</sub> et le (Boc)<sub>2</sub>O par tBu-O-CO-O-CO-O-tBu



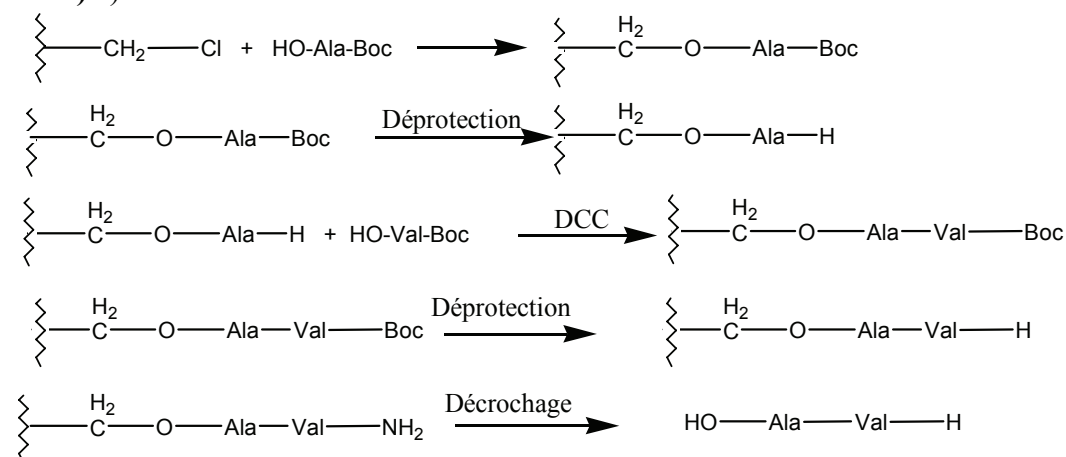
d)



Ce produit ressemble à un anhydride d'acide.  
L'électrophilie du carbone fonctionnel est accrue. En effet, ce carbone est lié à deux atomes d'oxygène exerçant un fort effet électro-attracteur, le groupe N-C=N étant aussi électro-attracteur. Le groupe contenant ces atomes est un bon groupe partant.



**I.B.2) a)**



b) La méthode sur support solide diminue le nombre de protection (et donc de déprotection) par rapport à la méthode en solution. En solution on aurait probablement un mélange de dipeptides. Les réactifs peuvent être mis en excès, ce qui permet d'avoir des réactions quantitatives.

L'intérêt principal de cette méthode est l'automatisation possible du procédé.

**II.A.1)** La méthode de Hückel (simple) consiste à considérer les intégrales coulombiennes et d'échange comme des paramètres. Les intégrales d'échange relatives à des orbitales atomiques d'atomes non adjacents (ou liés) sont nulles. Les intégrales de recouvrement sont égales à un pour deux O.A. identiques d'un même atome, elles sont considérées comme nulle dans les autres cas.

On note  $\chi$  un orbitale atomique 2p du carbone et H l'opérateur hamiltonien monoélectronique associé à la molécule.

$\alpha = \iiint_{\text{espace}} \chi H \chi . d\tau$ ,  $\alpha$  représente approximativement l'énergie d'un électron décrit par une

orbitale atomique 2p dans un atome de carbone.

$\beta = \iiint_{\text{espace}} \chi_a H \chi_b . d\tau$ , où  $\chi_a$  et  $\chi_b$  sont des orbitales atomiques de deux atomes de carbone

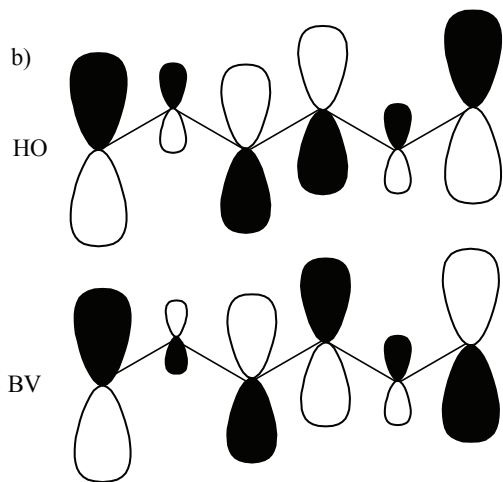
adjacents dans la molécule étudiée.  $\beta$  est une énergie dont la valeur absolue croît avec l'importance des interactions entre  $\chi_a$  et  $\chi_b$ .

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres négatifs.

**II.A.2) a)**

	E (HO)	E (BV)	E (BV) - E (HO)
butadiène	$\alpha + 2 \beta \cos(2\pi/5)$ $\alpha + 0,62 \beta$	$\alpha + 2 \beta \cos(3\pi/5)$ $\alpha - 0,62 \beta$	$1,24 \beta$
hexatriène	$\alpha + 2 \beta \cos(3\pi/7)$ $\alpha + 0,45 \beta$	$\alpha + 2 \beta \cos(4\pi/7)$ $\alpha - 0,45 \beta$	$0,89 \beta$

Lorsque la délocalisation augmente (plus grand nombre d'orbitales moléculaires occupées), l'écart énergétique entre les orbitales frontières diminue (effet bathochrome).



c) Lorsque  $n$  tend vers l'infini,

si  $p = 0$   $E_0$  vaut  $\alpha + 2\beta\cos(0)$  soit  $\alpha + 2\beta$

si  $p = n$   $E_n$  tend vers  $\alpha + 2\beta\cos(\pi)$  soit  $\alpha - 2\beta$

$$E(\text{BV}) - E(\text{HO}) = 2\beta \left[ \cos\left(\frac{\left(\frac{n}{2} + 1\right)\pi}{n+1}\right) - \cos\left(\frac{\frac{n}{2}\pi}{n+1}\right) \right]$$

Lorsque  $n$  tend vers l'infini, cette différence tend vers  $2\beta[\cos(\pi/2) - \cos(\pi/2)]$  soit zéro.

Il y a  $n$  niveaux d'énergie accessibles, chacun pouvant accueillir deux électrons. Le nombre d'électrons du système  $\pi$  est  $n$ , donc la moitié des niveaux énergétiques est occupée. Dans l'état fondamental, ce sont les niveaux de plus basse énergie qui sont occupés.

La bande d'énergie n'étant qu'à moitié remplie, il existe des niveaux énergétiques accessibles sous l'effet d'une action extérieure (champ électrique, par exemple), donc le polyacétylène est conducteur. *(Cette partie de question me paraît hors programme.)*

**II.A.3)** a) Puisque  $k < 1$ , on diminue la valeur absolue des intégrales d'échange donc les interactions entre 2 atomes adjacents concernés. Dans l'hexatriène, les interactions affaiblies sont entre  $C_2$  et  $C_3$  d'une part et  $C_4$  et  $C_5$  d'autre part.

Concernant la HO, on constate (réponse à la question II.A.2-b) que ces interactions sont antiliantes, cela se traduit par une diminution de l'énergie de la HO.

b) Concernant la BV, on constate que ces interactions sont liantes, cela se traduit par une augmentation de l'énergie de la BV.

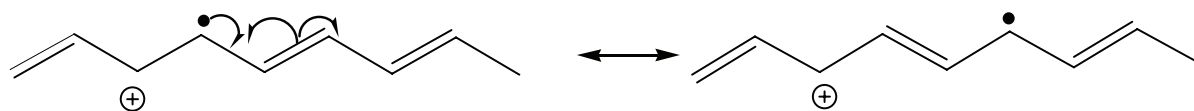
L'écart énergétique HO-BV augmente.

c) Cet écart augmente avec la longueur de la chaîne carbonée, ce qui peut se traduire par l'éclatement entre deux bandes. *(Ce qui ne doit pas être évident à des étudiants n'ayant jamais entendu parler du modèle des bandes. En fait ce polymère est un semi-conducteur, mais heureusement l'énoncé ne va pas jusque là.)*

**II.A.4)** a) L'oxydation comme la réduction peuvent faire apparaître des électrons mobiles d'où une meilleure conductivité. *(Il s'agit de dopage, une oxydation conduit à un semi-conducteur de type p car enlève des électrons à la bande de valence et crée des « trous positifs », une réduction conduit à un semi-conducteur de type n car apporte des électrons qui se placent dans la bande de conduction.)*



Considérons une oxydation, soit la perte d'un électron pour faire simple, on obtient un radical cation :

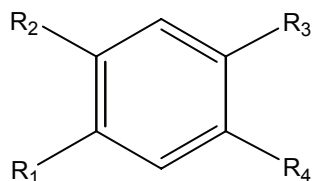


b) Dans un cube de paramètre  $a$ , il y a, statistiquement, 4 atomes de cuivre donc 4 électrons libres.

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e = 4 / (361 \cdot 10^{-12})^3 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 6,0 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

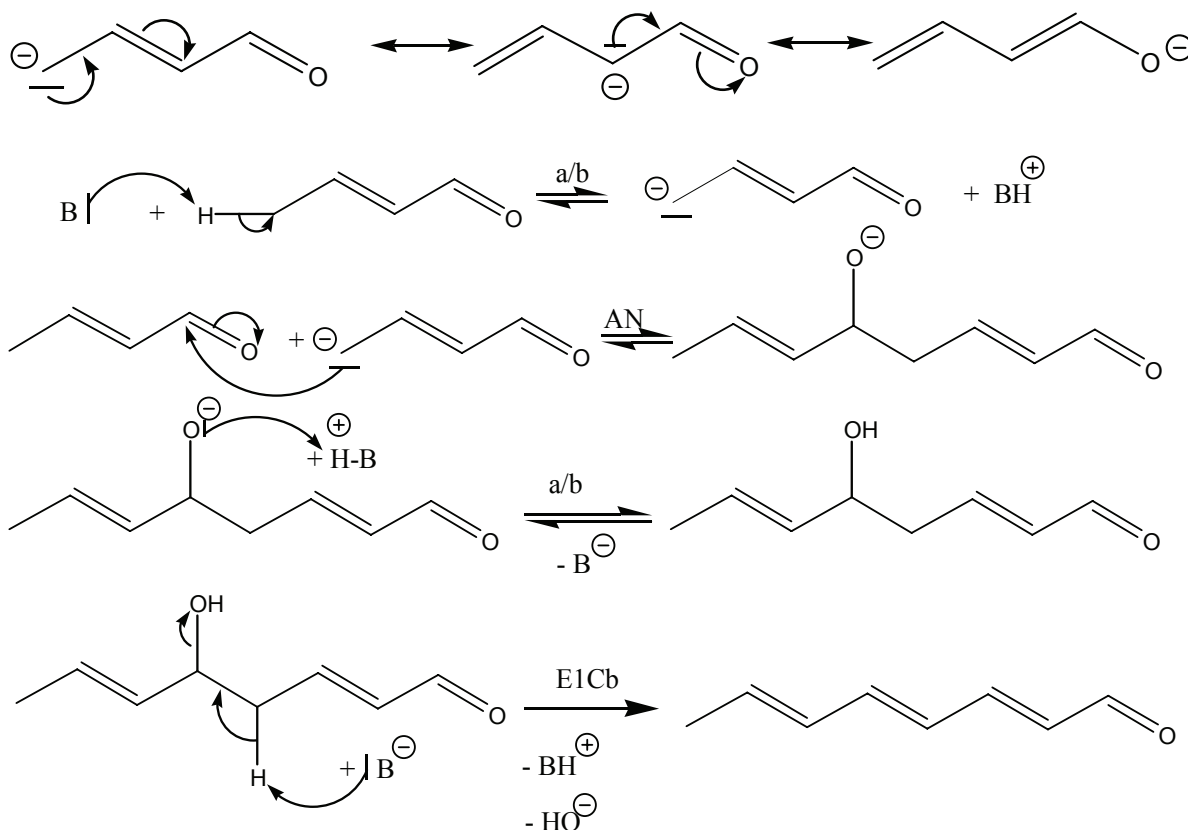
**II.B.1)** Il s'agit d'une rétro Diels-Alder qui procède par un transfert concerté circulaire d'électrons sur 6 centres.

Le produit d'élimination est un aromatique :



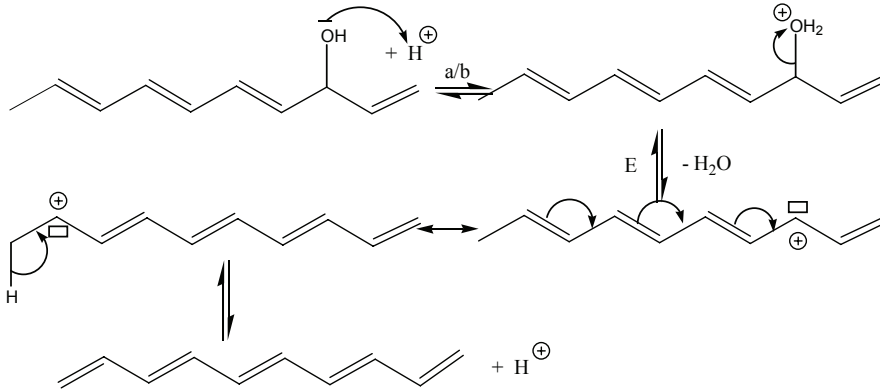
Les deux produits obtenus (aromatique et polyacétylène) ont une stabilité particulière en raison de la délocalisation électronique dont ils sont siège. Ce critère facilite leur formation.

**II.B.2) a)**



b) On fait réagir, en milieu anhydre, dans le THF,  $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$  avec (1), puis on réalise une hydrolyse acide.

c)



**III.A.1)**  $\Delta_r H_1^\circ = -181,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$        $\Delta_r H_2^\circ = 73,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1) est exothermique, la synthèse du dichloroéthane est thermodynamiquement favorisée par de faibles températures.

(2) est endothermique, la synthèse du chlorure de vinyle est favorisée par une élévation de température.

**III.A.2)**  $\Delta_r G_1^\circ = -181,9 \cdot 10^3 + 133,9T = -RT \ln K_1^\circ$        $K_1^\circ(363) = 1,52 \cdot 10^{19}$        $K_1^\circ(773) = 1,98 \cdot 10^5$

$\Delta_r G_2^\circ = 73 \cdot 10^3 - 142,2T = -RT \ln K_2^\circ$        $K_2^\circ(363) = 8,38 \cdot 10^{-4}$        $K_2^\circ(773) = 3,13 \cdot 10^2$

À 90 °C, la réaction (1) est quantitative, la réaction (2) ne se produit pratiquement pas.

À 500 °C,  $K_2^\circ$  est assez important.

**III.A.3)** (1) se produit avec diminution de la quantité de matière en phase gazeuse, donc une augmentation de pression favorise la synthèse du dichloroéthane.

(2) se produit avec augmentation de la quantité de matière en phase gazeuse, donc une diminution de pression favorise la synthèse.

30 bar est une pression relativement élevée, en accord avec la loi de Le Chatelier pour la réaction (1), mais pas trop importante pour rester en accord avec des contraintes économiques.

Rester à la même pression dans le deuxième réacteur évite l'utilisation de détendeur.

On peut envisager un intérêt cinétique à cette pression.

**III.A.4)** a)  $K_1^\circ(363) = 1,52 \cdot 10^{19}$  La valeur très élevée de la constante permet de considérer la réaction comme quantitative.

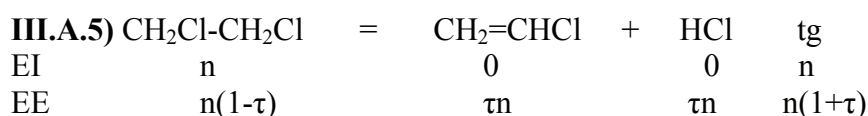
b) État initial :  $P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{Cl}_2) = 15 \text{ bar}$        $G_i = \mu^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + \mu^\circ(\text{Cl}_2) + 2RT \ln(15)$

État final :  $G_f = \mu^\circ(\text{dichloro}) + RT \ln(30)$

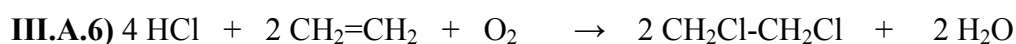
$G_f - G_i = 1 \times \Delta_r G_1^\circ + RT \ln(30/15^2) = -140 \text{ kJ}$

$H_f - H_i = 1 \times \Delta_r H_1^\circ = -181,9 \text{ kJ}$

$S_f - S_i = (H_f - H_i - (G_f - G_i))/T = -116 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$



$$K_2^\circ = \frac{P_{\text{CH}_2\text{CHCl}} \cdot P_{\text{HCl}}}{P_{\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}} \cdot P^\circ} = \frac{\tau^2 \cdot 30}{1 - \tau^2} \Rightarrow \tau = 0,96$$

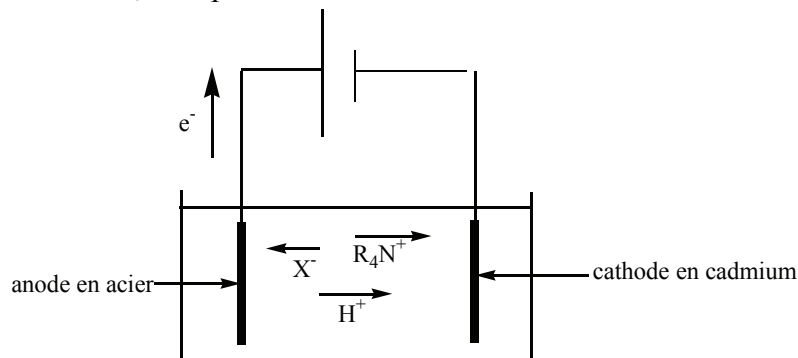


### III.A.7) Production du polychlorure de vinyle

**III.B.1)** La synthèse de l'hexanenitrile correspond à :

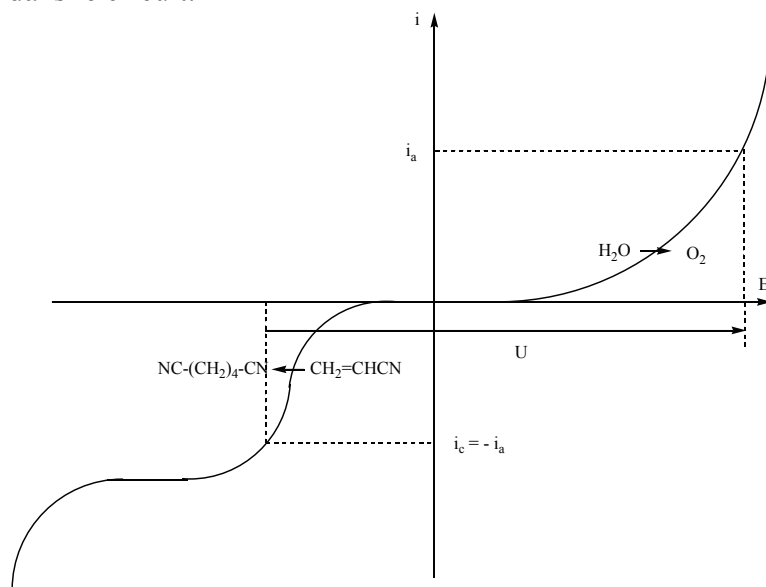
$2 \text{CH}_2=\text{CH-CN} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$  qui est une réduction qui se passe à la cathode, reliée au pôle  $-$  du générateur.

A l'anode, il se produit :  $2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- + \text{O}_{2(\text{g})}$



$\text{X}^-$  est le contre-ion du cation ammonium quaternaire  $\text{R}_4\text{N}^+$ .

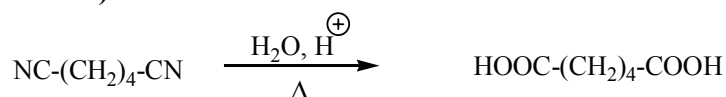
**III.B.2)** La différence entre les deux valeurs est due aux surtensions et à la chute ohmique dans le circuit.



**III.B.3)**  $n_{\text{espérée}} = \frac{1}{2} \frac{3600 \times 25}{96500} = 0,47 \text{ mol}$

La quantité est plus faible en raison de réactions parasites telle que la réduction de l'eau.

**III.B.4)**



On fait réagir le diacide et la diamine, on obtient le « sel de nylon », puis on chauffe pour réaliser la polycondensation.