

E3A Physique et Chimie PSI 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE) et Jimmy Roussel (Professeur en CPGE); il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE), Olivier Frantz (Professeur agrégé en école d'ingénieur) et Julien Dumont (Professeur en CPGE).

Cette épreuve de physique-chimie traite du polymère polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans le cadre de la réalisation d'une plaque transparente, allant de la synthèse chimique au contrôle qualité. Elle comporte trois parties indépendantes.

La première partie est la partie de chimie de l'épreuve. On s'intéresse à la polymérisation radicalaire du PMMA, et plus particulièrement à l'étude cinétique de la polymérisation. Quelques questions de chimie organique sur la polymérisation introduisent le sujet, puis on entre dans la classique étude cinétique de la polymérisation radicalaire. Ce genre d'étude a tendance à effrayer les candidats et le jury souligne d'ailleurs dans son rapport que c'est la première fois que « la chimie a été aussi peu et surtout aussi mal traitée ». Pourtant, les calculs sont toujours les mêmes avec ce type d'approche, il faut écrire les approximations des états quasi-stationnaires puis toutes les sommer. Les calculs sont certes un peu lourds et techniques mais ils ne sont pas difficiles.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation de l'écoulement du polymère fondu injecté entre les plaques d'un moule. La modélisation repose sur l'écoulement de Poiseuille plan d'un fluide newtonien entre deux plans parallèles dont les effets de bords sont négligés. Ce problème très classique et très progressif aborde des notions proches du cours et ne pose pas de difficulté particulière; cependant, le rapport du concours regrette qu'« un nombre insuffisant de candidats ait établi sans faille le profil parabolique... »

La troisième partie aborde le contrôle de l'indice de réfraction d'une plaque de PMMA au moyen d'un interféromètre de Mach-Zehnder. Le but est de montrer que l'on peut mesurer précisément l'indice de réfraction en plaçant une lame de PMMA dans chaque bras de l'interféromètre, l'une en incidence normale, l'autre en incidence oblique. L'acquisition de l'éclairement en fonction de l'angle de rotation de la lame permet de mesurer précisément l'indice. Bien que progressive, cette partie a posé plus de difficultés aux candidats en raison de son originalité et des calculs à mener, surtout en fin d'épreuve.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.3 La mésomérie fait intervenir la délocalisation des deux doubles liaisons.
- I.A.4 L'attaque est sensible à l'encombrement stérique.
- I.B.1.b Seule une fraction des réactions (1) sont effectivement utiles à l'amorçage.
- I.B.2.a Pour que la chaîne soit longue, il faut beaucoup plus d'étapes de propagation que d'étapes de création de chaîne.
- I.B.2.b Il faut sommer toutes les relations d'AEQS obtenues.
- I.B.3.a La vitesse de terminaison est la somme des vitesses de disparition des radicaux porteurs de chaîne dans les réactions de dismutation.
- I.C.1.a L'intérêt de l'échelle \log/\log pour $v_p = f([M])$ est d'obtenir la même représentation que celle de $\log v_p = f(\log[M])$.
- I.C.1.b Un point de la droite est facilement utilisable.
- I.C.3.b La variation relative est $\Delta v_p/v_p$.

Partie II

- II.D.1 Utiliser l'invariance temporelle, l'invariance par translation suivant z ainsi que l'incompressibilité du fluide.
- II.E.1.b Montrer que l'accélération d'une particule de fluide est partout et à tout instant nulle. Par ailleurs, on rappelle que l'équation du type

$$\forall(x,y) \quad f(x) = g(y)$$

implique que les fonctions f et g sont constantes.

- II.E.4.a Une erreur s'est glissée dans l'énoncé. Le temps de séjour d'une tranche de fluide est le rapport de sa distance parcourue à sa vitesse.

Partie III

- III.F.1 Chaque faisceau est le résultat de l'interférence de deux ondes. Il suffit d'exprimer leurs amplitudes puis de les ajouter pour obtenir celle de l'onde résultante.
- III.F.2.a Calculer le chemin optique en présence de la lame, puis en son absence. En déduire $\delta\ell_1$.
- III.G.1 Différencier la relation $\theta_{p,\min} = f(n)$ et déduire la relation entre l'incertitude Δn et $\Delta\theta_{p,\min}$.
- III.G.3.a Écrire l'équation (R4) sous la forme d'un polynôme en X puis factoriser par $(n^2 - \sin^2 \theta)$.

I. PMMA ET CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION

A. Polymérisation et MMA

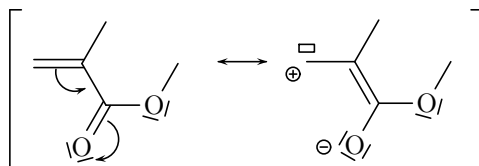


Le jury est très critique dans son rapport au sujet de l'ensemble de l'épreuve d'une manière générale, et des quelques questions de chimie organique de cette sous-partie en particulier. Il est bien évident que la chimie organique n'est pas le principal intérêt dans la filière PSI mais la connaissance du cours reste indispensable pour répondre à ce genre de questions très simples. Le jury signale que « les correcteurs ont accumulé en quatre questions un récital d'horreurs, où tout et le contraire de tout du programme de chimie organique a pu être rencontré. Il est inadmissible que les candidats ne sachent pas reconnaître une base de Lewis, ne sachent pas représenter des formules mésomères d'un composé ou ne connaissent pas les règles d'addition d'un radical carboné sur une double liaison. » Ces quelques lignes indiquent bien à quel point les correcteurs ont été choqués et courroucés par ce qu'ils lisaient en chimie organique. Vous ferez donc une bonne différence par rapport à la masse des candidats en sachant répondre correctement et rapidement à cette sous-partie.

I.A.1 L'appellation monomère vinylique provient de la présence d'une double liaison C=C, sur laquelle la polymérisation se fait par polyaddition.

I.A.2 Une base de Lewis est une molécule qui possède des doublets non-liants. Le MMA comporte de tels doublets sur les atomes d'oxygène.

I.A.3 La double liaison C=C du MMA est conjuguée avec la double liaison C=O de la fonction ester. Les formules mésomères correspondantes sont



La molécule MMA est à la fois un nucléophile et un électrophile. Elle peut être attaquée par un électrophile sur les sites possédant des doublets (les deux atomes d'oxygène ainsi que la double liaison C=C); elle peut également être attaquée par un nucléophile, soit sur le carbone de la double liaison C=O, soit sur le carbone qui porte la charge positive dans la formule mésomère.

I.A.4 Lors de la réaction entre le radical et la double liaison, on forme un nouveau radical. Celui-ci est plus stable s'il est secondaire, plutôt que primaire. De plus l'encombrement stérique est plus faible sur le carbone terminal. L'attaque se fait donc au bout du MMA et le nouveau radical formé est bien le plus stable.

B. Cinétique de polymérisation



Le rapport du jury précise que, dans cette partie, « les correcteurs n'ont pas apprécié les candidats qui balançaient les expressions des vitesses de polymérisation et de terminaison sans le moindre calcul intermédiaire ni explication, même succincte. » Ce genre de remarque se retrouve chaque année dans tous les rapports de tous les concours. N'oubliez pas qu'une réponse non justifiée, ou qu'une relation juste donnée, équivaut souvent à une absence réponse dans le barème.

I.B.1.a L'amorceur permet la création de radicaux dans le milieu. On parle souvent d'initiateur de radicaux, comme les peroxydes par exemple.

I.B.1.b La vitesse d'amorçage est la vitesse des réactions (1) qui conduisent effectivement à des radicaux utilisés dans le transfert avec le monomère. C'est donc la fraction f de la vitesse de la réaction (1) :

$$v_a = f k_a [A]$$

I.B.1.c L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) s'applique à des intermédiaires réactionnels très réactifs, c'est-à-dire qui se forment difficilement et qui sont consommés très facilement. Après un état transitoire, leur concentration reste constante (et très faible), de sorte que

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0$$

Cette approximation est due au chimiste allemand Max Bodenstein (1871-1942) ; elle est aussi connue sous le nom de « principe de Bodenstein ».

I.B.1.d Appliquée au radical R^\bullet , l'AEQS donne

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = 0 = 2 f k_a [A] - k_i [\text{R}^\bullet] [M]$$

d'où

$$v_i = k_i [\text{R}^\bullet] [M] = 2 f k_a [A] = 2 v_a$$

Il est cohérent de trouver que v_i est le double de v_a car chaque amorçage efficace crée deux radicaux R^\bullet susceptibles d'être utilisés pour le transfert.

I.B.2.a Dans une réaction en chaîne longue, la vitesse des étapes de propagation est très supérieure aux vitesses d'amorçage et de transfert. Cela revient à dire qu'un monomère M réagit beaucoup plus vite avec une chaîne en construction qu'avec un radical R^\bullet pour démarrer une nouvelle chaîne. Chaque chaîne contient ainsi un grand nombre de monomères.

La vitesse de polymérisation s'écrit

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i [\text{R}^\bullet] [M] + \sum_{i=1}^{\infty} k_p [M] [\text{R}-M_i^\bullet] \approx k_p [M] \sum_{i=1}^{\infty} [\text{R}-M_i^\bullet]$$

d'où

$$v_p = k_p [M] [S]$$