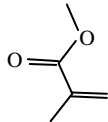
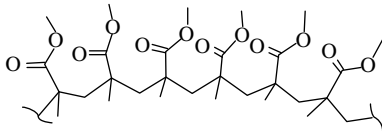


Vers la synthèse du plexiglas

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique transparent. Découvert en 1877, il est produit industriellement dès 1933 en Allemagne à partir du méthacrylate de méthyle (MMA), sous le nom de Plexiglas®. Ce matériau permet de remplacer le verre pour certaines applications comme les écrans de protection par exemple.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse du MMA, puis celle du PMMA.

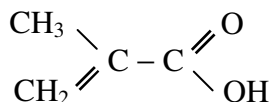
monomère	polymère	exemple d'objet fabriqué en plexiglas
acronyme usuel : MMA nom usuel : méthacrylate de méthyle nomenclature officielle : 2-méthylpropénoate de méthyle structure : 	acronyme usuel : PMMA nom usuel : polyméthacrylate de méthyle nomenclature officielle : poly(2-méthylpropénoate de méthyle) structure (partielle) : 	écran mobile de protection, en plexiglas

Etude de l'acide méthacrylique


L'acide méthacrylique peut être utilisé comme réactif dans la synthèse du MMA.

Données sur l'acide méthacrylique

- nom dans la nomenclature officielle : acide 2-méthyl-2-propénoïque
- formule semi-développée :



- masse molaire moléculaire : $M = 86,1 \text{ g.mol}^{-1}$
- pK_A , à 25°C, du couple acide méthacrylique / ion méthacrylate : 4,7

extraits de la fiche de données de sécurité de l'acide méthacrylique		
étiquetage : pictogrammes de danger : 	mentions de danger : nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation. toxique par contact cutané. provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux. peut irriter les voies respiratoires.	propriétés physiques et chimiques : forme liquide, couleur incolore, odeur nauséabonde température de fusion : 15°C température d'ébullition : 161°C

- 1.1 Indiquer les précautions opératoires et les équipements de sécurité nécessaires à la manipulation de l'acide méthacrylique. Justifier.
- 1.2 Représenter, sur votre copie, la formule topologique de l'acide méthacrylique et entourer les groupes caractéristiques.
- 1.3 Justifier que la molécule d'acide méthacrylique est un acide au sens de Brønsted et écrire le couple acide-base associé.
- 1.4 Ecrire l'équation de la réaction de l'acide méthacrylique, noté HA, dans l'eau.
- 1.5 Donner la relation entre la constante d'acidité K_A du couple acide méthacrylique / ion

méthacrylate noté HA / A⁻ et les concentrations en quantité de matière à l'équilibre des espèces chimiques HA et A⁻.

- 1.6 Vérifier, par un raisonnement quantitatif, que la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide méthacrylique de concentration $c_m = 100 \text{ g.L}^{-1}$ est de 2,3.

Synthèse du monomère : le méthacrylate de méthyle (MMA)

Le méthacrylate de méthyle est un ester qui peut être préparé au laboratoire par réaction entre l'acide méthacrylique et le méthanol. Cette transformation est très lente en l'absence de catalyseur et n'est pas totale. Un protocole opératoire possible est décrit ci-dessous.

Etape a

Dans le respect des consignes de sécurité, placer 10,0 g d'acide méthacrylique dans un ballon de 100 mL. Ajouter 35 mL de méthanol puis introduire goutte à goutte 2 mL d'acide sulfurique concentré. Adapter un réfrigérant puis porter le mélange réactionnel au reflux pendant 30 minutes en agitant.

Etape b

Refroidir le milieu réactionnel puis le verser dans 50 mL d'eau glacée. Transvaser le tout dans une ampoule à décanter et procéder à deux extractions successives avec 25 mL d'éther diéthylique. Rassembler les phases organiques puis les laver avec, successivement, 30 mL d'eau glacée, 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% puis 30 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.

Etape c

Mettre en place un montage de distillation fractionnée. Récupérer la fraction distillée correspondant au MMA et mesurer la masse du liquide obtenu.

Données

nom	formule brute, semi-développée ou topologique	θ_{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	densité à 20°C	solubilité
acide méthacrylique	C ₄ H ₆ O ₂	161	86,1	1,02	soluble dans l'eau
méthanol	CH ₃ -OH	65	32,0	0,79	soluble dans l'eau
éther diéthylique	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	35	74,1	0,71	peu soluble dans l'eau
méthacrylate de méthyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array}$	101	100,1	0,94	peu soluble dans l'eau soluble dans l'éther diéthylique

- 2.1 Réaliser un schéma légendé du montage à reflux utilisé dans l'étape a et proposer un nom pour cette étape du protocole.
- 2.2 Etablir l'équation de la réaction modélisant la synthèse, sachant que de l'eau est produite au cours de cette transformation.
- 2.3 Justifier les positions relatives des phases organique et aqueuse lors du lavage à l'eau glacée, dans l'ampoule à décanter, lors de l'étape b. Préciser la composition de chaque phase.
- 2.4 Donner le rôle de l'étape c, et indiquer ce qui doit être surveillé pour être sûr de récupérer le MMA lors de la distillation fractionnée.
- 2.5 Déterminer les quantités de matière des réactifs introduits.
- 2.6 En supposant la transformation totale, déterminer la masse maximale de méthacrylate de méthyle qui peut être obtenue.

2.7 Indiquer une méthode mise en œuvre pour optimiser la vitesse d'apparition du MMA et une méthode mise en œuvre pour optimiser le rendement de cette synthèse.

Synthèse et propriétés du polymère : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle est une macromolécule linéaire (voir figure 1) produite par transformation chimique du méthacrylate de méthyle. Cette transformation est appelée polymérisation.

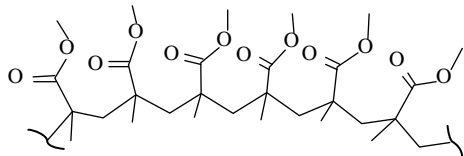


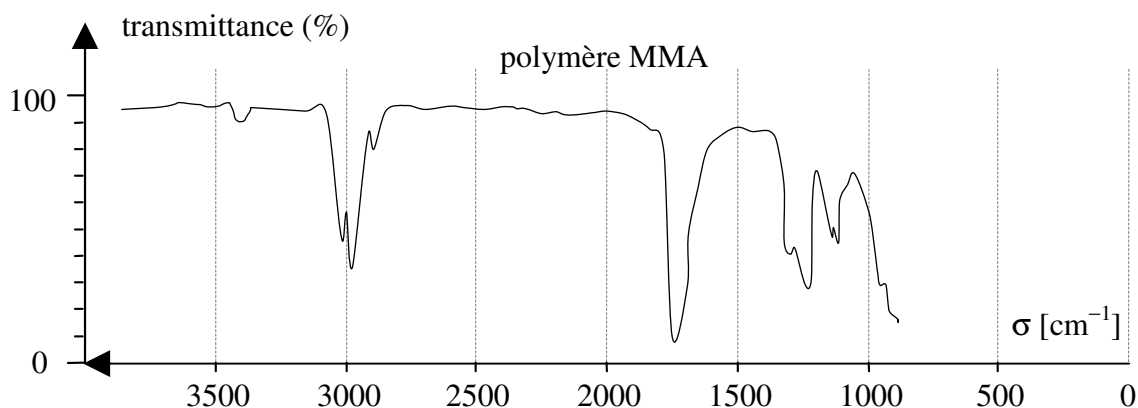
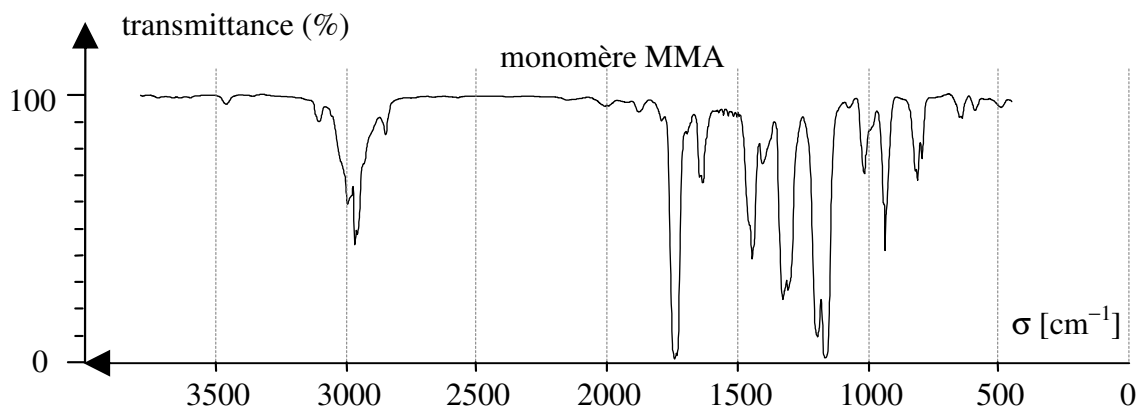
figure 1
structure partielle du polymère
PMMA

Données

bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge (IR)

liaison	O – H (acide carboxylique)	Ctét – H	C = O	C = C	Ctét – O
nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	2500 – 3200	2800 – 3000	1650 – 1750	1620 – 1690	1050 – 1450

spectres infrarouge :



3.1 Représenter le motif du polymère.

3.2 Justifier que l'on puisse suivre la transformation par spectroscopie infrarouge.

Parmi les procédés industriellement mis en œuvre, l'un permet des conditions douces respectueuses de l'environnement et des vitesses relativement élevées. L'étude cinétique de la figure 2 présente des résultats expérimentaux obtenus dans les conditions opératoires optimales pour contrôler la synthèse,

c'est-à-dire pour obtenir des chaînes de polymères de grandes longueurs et de tailles homogènes. La vitesse volumique de disparition du monomère MMA est notée v_p .

temps (h)	[MMA] (mmol.L ⁻¹)	v_p (mmol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
0	518	$v_{p,0}$
1	311	188
2	123	55,0
3	68,0	25,0
4	43,0	20,1
5	22,9	8,50
6	14,4	

figure 2

résultats expérimentaux.
source : d'après ACS Macro Letters

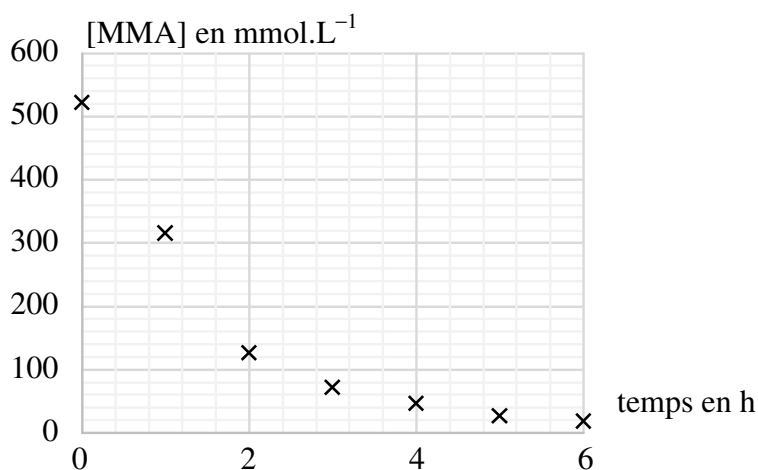


figure 3

graphique représentant
 $[MMA] = f(t)$

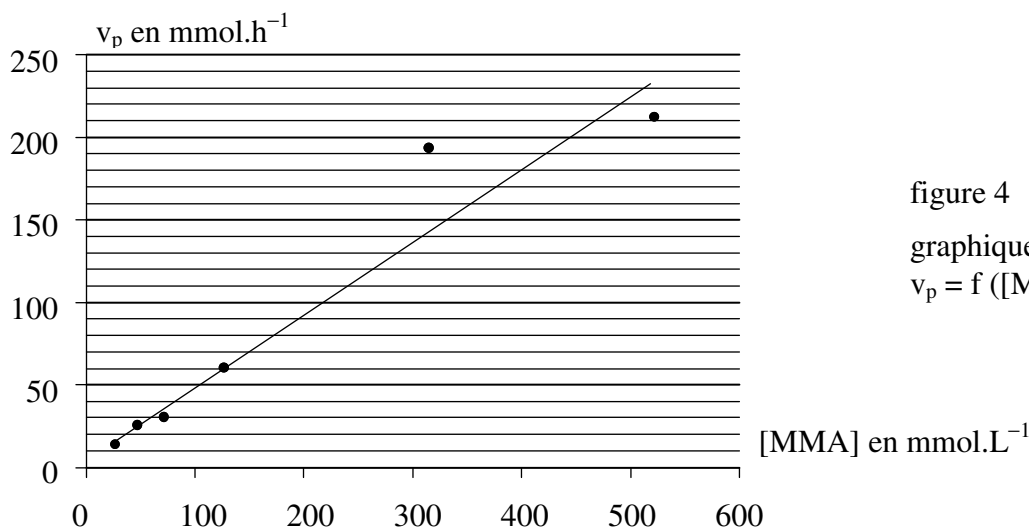


figure 4

graphique représentant
 $v_p = f([MMA])$

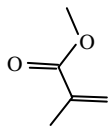
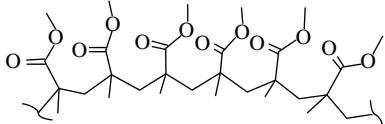
- 3.3 Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la polymérisation du MMA à l'aide de la figure 3. Commenter.
- 3.4 A l'aide de la figure 3, estimer en explicitant la méthode, la valeur de la vitesse de disparition v_p de MMA à l'instant initial.
- 3.5 En étudiant l'évolution de la vitesse v_p en fonction de la concentration en MMA sur la figure 4, déterminer si l'évolution temporelle de la concentration en MMA suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Corrigé

Vers la synthèse du plexiglas

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique transparent. Découvert en 1877, il est produit industriellement dès 1933 en Allemagne à partir du méthacrylate de méthyle (MMA), sous le nom de Plexiglas®. Ce matériau permet de remplacer le verre pour certaines applications comme les écrans de protection par exemple.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse du MMA, puis celle du PMMA.

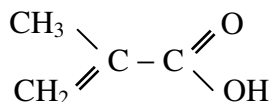
monomère	polymère	exemple d'objet fabriqué en plexiglas
acronyme usuel : MMA nom usuel : méthacrylate de méthyle nomenclature officielle : 2-méthylpropénoate de méthyle structure : 	acronyme usuel : PMMA nom usuel : polyméthacrylate de méthyle nomenclature officielle : poly(2-méthylpropénoate de méthyle) structure (partielle) : 	écran mobile de protection, en plexiglas

Etude de l'acide méthacrylique


L'acide méthacrylique peut être utilisé comme réactif dans la synthèse du MMA.

Données sur l'acide méthacrylique

- nom dans la nomenclature officielle : acide 2-méthyl-2-propénoïque
- formule semi-développée :



- masse molaire moléculaire : $M = 86,1 \text{ g.mol.}^{-1}$
- pK_A , à 25°C , du couple acide méthacrylique / ion méthacrylate : 4,7

extraits de la fiche de données de sécurité de l'acide méthacrylique		
étiquetage : pictogrammes de danger : 	mentions de danger : nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation. toxique par contact cutané. provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux. peut irriter les voies respiratoires.	propriétés physiques et chimiques : forme liquide, couleur incolore, odeur nauséabonde température de fusion : 15°C température d'ébullition : 161°C

- 1.1 Indiquer les précautions opératoires et les équipements de sécurité nécessaires à la manipulation de l'acide méthacrylique. Justifier.

l'acide méthacrylique est toxique : manipuler sous la hotte aspirante

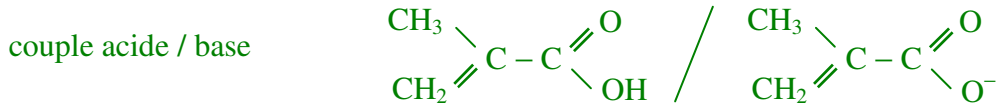
l'acide méthacrylique est corrosif : manipuler avec une blouse, des gants et des lunettes de protection.

- 1.2 Représenter, sur votre copie, la formule topologique de l'acide méthacrylique et entourer les groupes caractéristiques.

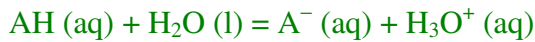


- 1.3 Justifier que la molécule d'acide méthacrylique est un acide au sens de Brønsted et écrire le couple acide-base associé.

Brønsted a défini un acide, qui est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène H^+ le groupe caractéristique carboxyle peut céder un ion hydrogène



- 1.4 Ecrire l'équation de la réaction de l'acide méthacrylique, noté HA, dans l'eau.



- 1.5 Donner la relation entre la constante d'acidité K_A du couple acide méthacrylique / ion méthacrylate noté HA / A^- et les concentrations en quantité de matière à l'équilibre des espèces chimiques HA et A^- .

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} * [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}} * c^\circ}$$

- 1.6 Vérifier, par un raisonnement quantitatif, que la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide méthacrylique de concentration $c_m = 100 \text{ g.L}^{-1}$ est de 2,3.

concentration molaire en acide méthacrylique

$$c = c_m / M = 100 / 86,1 = 1,16 \text{ mol.L}^{-1}$$

hypothèse du $\text{pH} < 6,0$

$$[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

hypothèse de l'acide faiblement dissocié

$$[HA]_{\text{éq}} = [HA]_i$$

question 1.5

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{[HA]_i * c^\circ}$$

$$\log(K_A) = \log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{[HA]_i * c^\circ}\right) = \log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{c^{\circ 2}}\right) - \log\left(\frac{[HA]_i}{c^\circ}\right)$$

$$- \text{pKa} = - 2 * \text{pH} - \log\left(\frac{[HA]_i}{c^\circ}\right)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * \text{pKa} - \frac{1}{2} * \log\left(\frac{[HA]_i}{c^\circ}\right)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * 4,7 - \frac{1}{2} * \log(1,16) = 2,3$$

Synthèse du monomère : le méthacrylate de méthyle (MMA)

Le méthacrylate de méthyle est un ester qui peut être préparé au laboratoire par réaction entre l'acide méthacrylique et le méthanol. Cette transformation est très lente en l'absence de catalyseur et n'est pas totale. Un protocole opératoire possible est décrit ci-dessous.

Etape a

Dans le respect des consignes de sécurité, placer 10,0 g d'acide méthacrylique dans un ballon de 100 mL. Ajouter 35 mL de méthanol puis introduire goutte à goutte 2 mL d'acide sulfurique concentré. Adapter un réfrigérant puis porter le mélange réactionnel au reflux pendant 30 minutes en agitant.

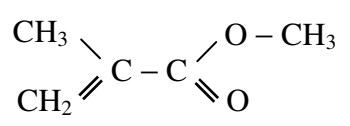
Etape b

Refroidir le milieu réactionnel puis le verser dans 50 mL d'eau glacée. Transvaser le tout dans une ampoule à décanter et procéder à deux extractions successives avec 25 mL d'éther diéthylique. Rassembler les phases organiques puis les laver avec, successivement, 30 mL d'eau glacée, 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% puis 30 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.

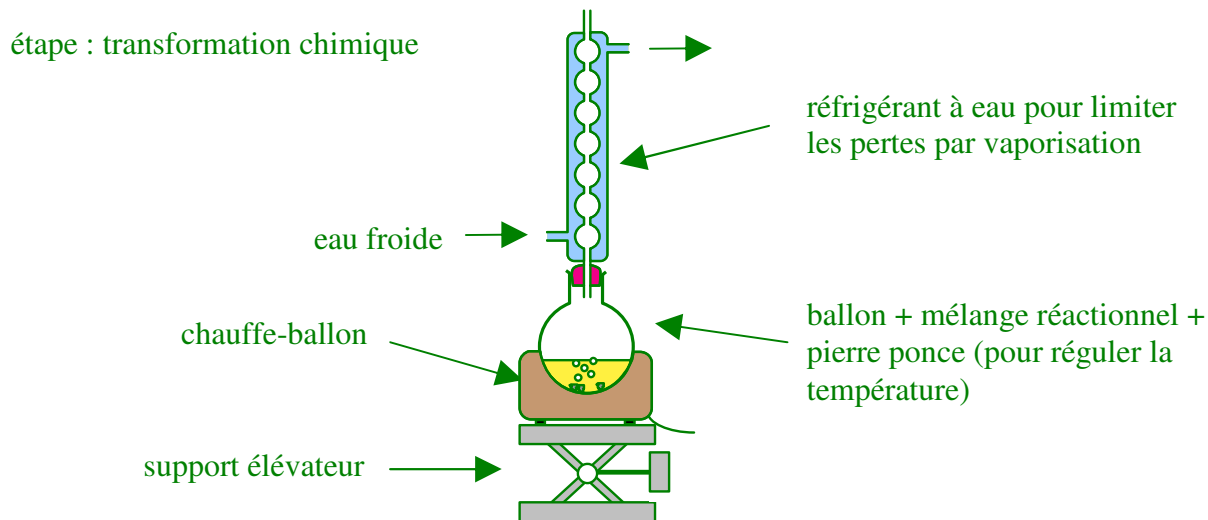
Etape c

Mettre en place un montage de distillation fractionnée. Récupérer la fraction distillée correspondant au MMA et mesurer la masse du liquide obtenu.

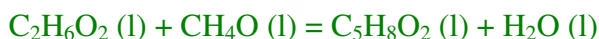
Données

nom	formule brute, semi-développée ou topologique	θ_{eb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)	densité à 20°C	solubilité
acide méthacrylique	C ₄ H ₆ O ₂	161	86,1	1,02	soluble dans l'eau
méthanol	CH ₃ -OH	65	32,0	0,79	soluble dans l'eau
éter diéthylique	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	35	74,1	0,71	peu soluble dans l'eau
méthacrylate de méthyle		101	100,1	0,94	peu soluble dans l'eau soluble dans l'éther diéthylique

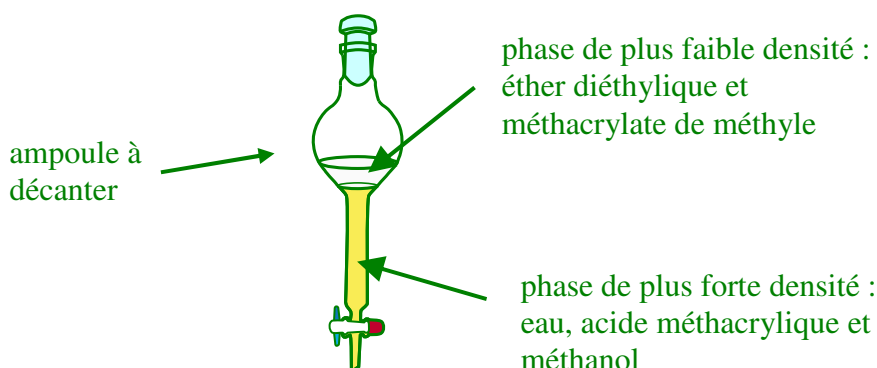
- 2.1 Réaliser un schéma légendé du montage à reflux utilisé dans l'étape a et proposer un nom pour cette étape du protocole.



- 2.2 Etablir l'équation de la réaction modélisant la synthèse, sachant que de l'eau est produite au cours de cette transformation.



- 2.3 Justifier les positions relatives des phases organique et aqueuse lors du lavage à l'eau glacée, dans l'ampoule à décanter, lors de l'étape b. Préciser la composition de chaque phase.



l'éther diéthylique est le solvant d'extraction
 l'éther diéthylique est peu soluble dans l'eau
 l'éther diéthylique et l'eau vont donc former deux phases (respectivement phase organique et phase aqueuse)
 le méthacrylate de méthyle est peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éther diéthylique
 le méthacrylate de méthyle va passer dans la phase organique
 les réactifs de la transformation (acide méthacrylique et méthanol) sont solubles dans l'eau et resteront donc dans la phase aqueuse
 les constituants de la phase organique ont des densités, par rapport à l'eau, de 0,71 et 0,94
 la phase organique est donc moins dense que la phase aqueuse
 la phase organique constituera la phase supérieure dans l'ampoule à décanter
 la phase aqueuse constituera la phase inférieure dans l'ampoule à décanter

- 2.4 Donner le rôle de l'étape c, et indiquer ce qui doit être surveillé pour être sûr de récupérer le MMA lors de la distillation fractionnée.

la distillation fractionnée de l'étape c, a pour rôle de séparer le méthacrylate de méthyle du solvant d'extraction (éther diéthylique)
 On surveille la température en tête de colonne, tant qu'elle est égale à 35°C, on distille l'éther diéthylique
 Lorsque la température atteint 101°C alors on récupère le méthacrylate de méthyle

- 2.5 Déterminer les quantités de matière des réactifs introduits.

$$n_i (\text{acide méthacrylique}) = m (\text{am}) / M (\text{am}) = 10,0 / 86,1 = 0,116 \text{ mol.}$$

$$n_i (\text{méthanol}) = \rho (\text{méth}) * V (\text{méth}) / M (\text{méth}) = 0,79 * 35 / 32,0 = 0,864 \text{ mol.}$$

- 2.6 En supposant la transformation totale, déterminer la masse maximale de méthacrylate de méthyle qui peut être obtenue.

avancement maximal

$$x_{\max} = \min \left(\frac{n_i (\text{am})}{1}, \frac{n_i (\text{méth})}{1} \right) = \min \left(\frac{0,116}{1}, \frac{0,864}{1} \right) = 0,116 \text{ mol.}$$

quantité maximale de méthacrylate de méthyle

$$n_{\max} (\text{mma}) = x_{\max}$$

masse maximale de méthacrylate de méthyle

$$m_{\max} = n_{\max} (\text{mma}) * M (\text{mma}) = 0,116 * 100,1 = 11,6 \text{ g}$$

- 2.7 Indiquer une méthode mise en œuvre pour optimiser la vitesse d'apparition du MMA et une méthode mise en œuvre pour optimiser le rendement de cette synthèse.

pour optimiser la vitesse d'apparition du mma on utilise un facteur cinétique
chauffage (à reflux) pour augmenter la température

pour optimiser le rendement de la synthèse du mma on déplace l'équilibre
en ajoutant le méthanol (un réactif) en excès

Synthèse et propriétés du polymère : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle est une macromolécule linéaire (voir figure 1) produite par transformation chimique du méthacrylate de méthyle. Cette transformation est appelée polymérisation.

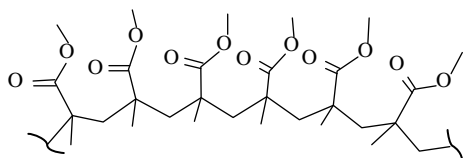


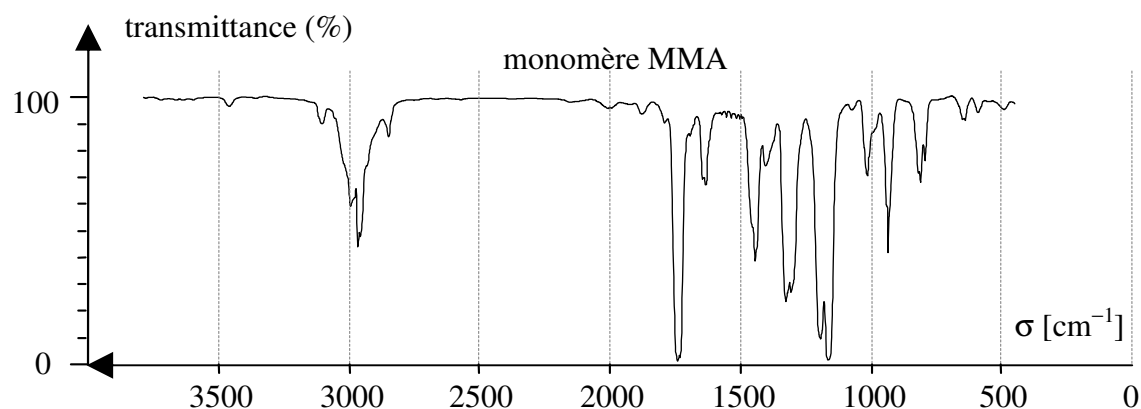
figure 1
structure partielle du polymère
PMMA

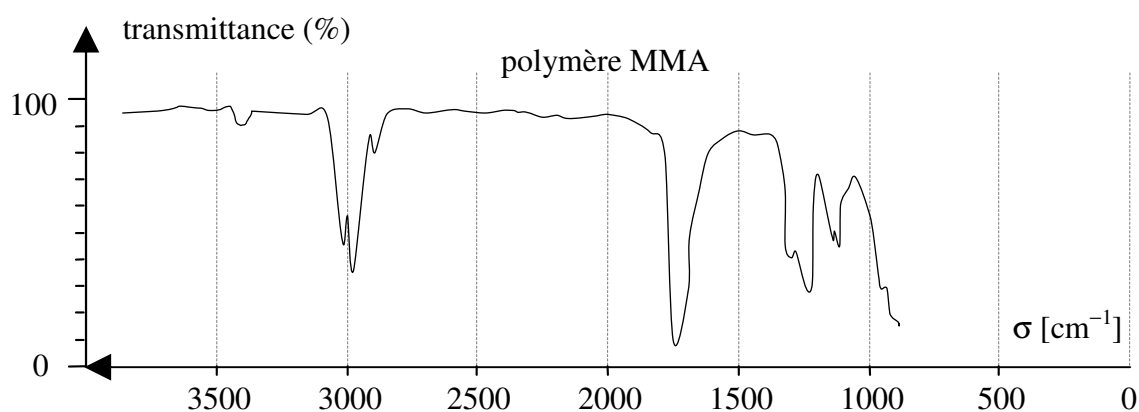
Données

bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge (IR)

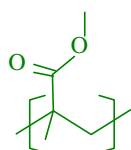
liaison	O – H (acide carboxylique)	Ctét – H	C = O	C = C	Ctét – O
nombre d'onde σ (cm^{-1})	2500 – 3200	2800 – 3000	1650 – 1750	1620 – 1690	1050 – 1450

spectres infrarouge :



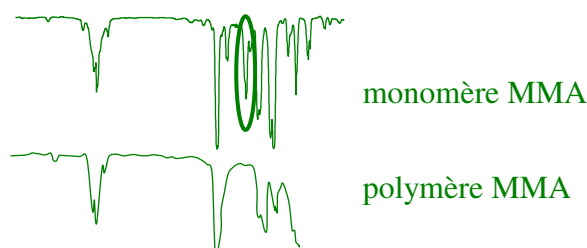


3.1 Représenter le motif du polymère.



3.2 Justifier que l'on puisse suivre la transformation par spectroscopie infrarouge.

les spectres du monomère MMA et du polymère MMA diffèrent par un pic vers 1650 cm^{-1}



lorsque ce pic aura disparu du spectre IR la transformation sera terminée (tout le monomère MMA aura disparu)

Parmi les procédés industriellement mis en œuvre, l'un permet des conditions douces respectueuses de l'environnement et des vitesses relativement élevées. L'étude cinétique de la figure 2 présente des résultats expérimentaux obtenus dans les conditions opératoires optimales pour contrôler la synthèse, c'est-à-dire pour obtenir des chaînes de polymères de grandes longueurs et de tailles homogènes. La vitesse volumique de disparition du monomère MMA est notée v_p .

temps (h)	[MMA] (mmol.L ⁻¹)	v_p (mmol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
0	518	$v_{p,0}$
1	311	188
2	123	55,0
3	68,0	25,0
4	43,0	20,1
5	22,9	8,50
6	14,4	

figure 2

résultats expérimentaux.
source : d'après ACS Macro Letters

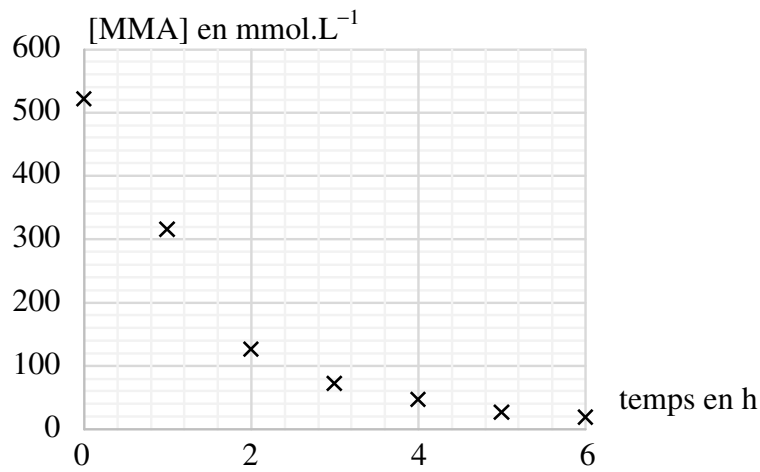


figure 3
graphique représentant
 $[MMA] = f(t)$

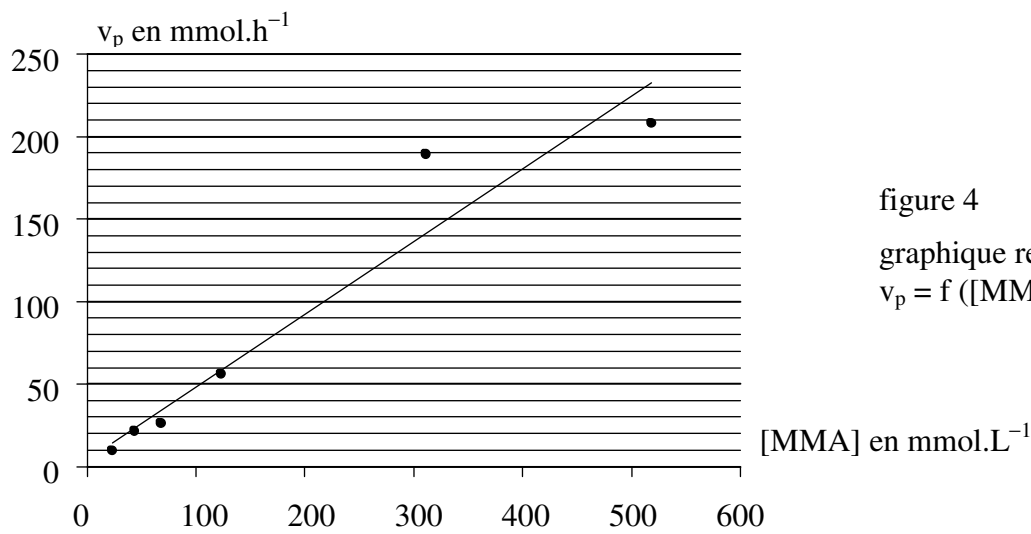
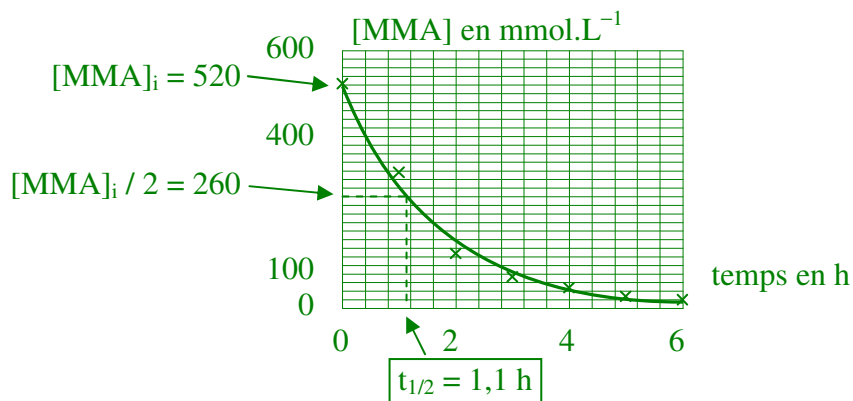
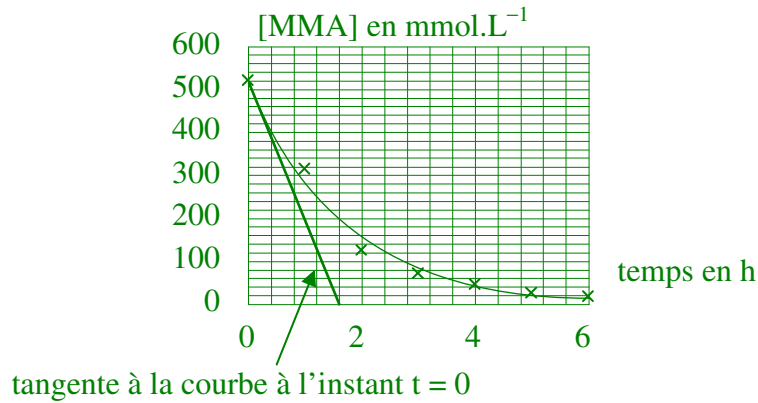


figure 4
graphique représentant
 $v_p = f([MMA])$

3.3 Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la polymérisation du MMA à l'aide de la figure 3. Commenter.



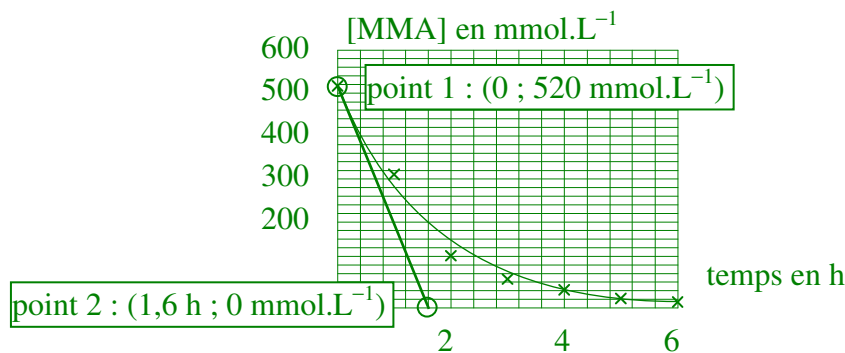
3.4 A l'aide de la figure 3, estimer en explicitant la méthode, la valeur de la vitesse de disparition v_p de MMA à l'instant initial.



la vitesse de disparition v_p à l'instant initial est égale à l'inverse du coefficient directeur de la tangente à la courbe à $t = 0$ h

coefficient directeur

on choisit deux points éloignés appartenant à la droite



$$a = \frac{\Delta[\text{MMA}]}{\Delta t} = \frac{[\text{MMA}]_1 - [\text{MMA}]_2}{t_1 - t_2} = \frac{520 - 0}{0 - 1,6} = - 325 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$v_p = - a = 325 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

- 3.5 En étudiant l'évolution de la vitesse v_p en fonction de la concentration en MMA sur la figure 4, déterminer si l'évolution temporelle de la concentration en MMA suit une loi de vitesse d'ordre 1.

loi de vitesse de disparition du MMA (le MMA est le seul réactif)

$$v_p = k * [\text{MMA}]^\alpha$$

ordre de la loi de vitesse : α

si $\alpha = 1$ on a une loi de vitesse d'ordre 1

$$v_p = k * [\text{MMA}]$$

v_p et $[\text{MMA}]$ sont proportionnels et le graphique représentant $v_p = f([\text{MMA}])$ est une droite passant par l'origine du repère (c'est le cas de la figure 4)

