Spécialité : Le nylon

Bac S 2008 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

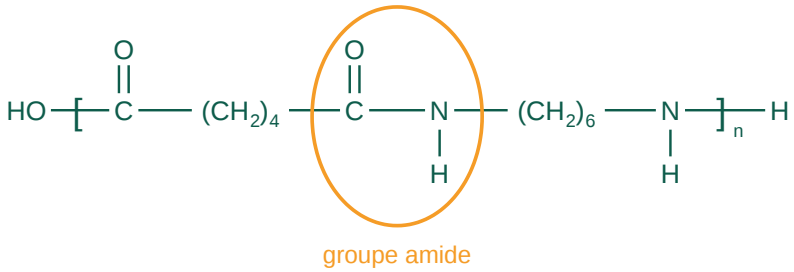
1.1 Recopier la formule du Nylon-6,6 et entourer le groupe amide.

$HO-[-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n-H$

Le groupe amide associe un carbone doublement lié à un oxygène et un azote voisin.

Groupe amide : $-CO-NH-$, entouré sur la figure.

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ (carbonyle) ou seulement NH : le groupe amide réunit les deux, liés directement l'un à l'autre.



1.1 · Formule du Nylon-6,6 : groupe amide entouré

1.2 Donner la formule semi-développée de l'hexane-1,6-diamine.

« Hexane » : chaîne de 6 atomes de carbone ; « 1,6-diamine » : un groupe amine $-NH_2$ sur le carbone 1 et un autre sur le carbone 6.

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

MÉTHODE
Lire le nom de droite à gauche : la terminaison donne la famille et le nombre de groupes, les chiffres leurs positions, le radical la longueur de la chaîne.

1.3 Quelle petite molécule est éliminée lorsque le Nylon-6,6 est synthétisé à partir de l'acide hexanedioïque ?

Chaque groupe carboxyle $-COOH$ du diacide réagit avec un groupe $-NH_2$ de la diamine : $-COOH + H_2N^- \longrightarrow -CO-NH^- + H_2O$.

La petite molécule éliminée est l'eau H_2O.

COMPRENDRE
Avec le dichlorure d'hexanedioyle utilisé au laboratoire, le groupe $-COCl$ remplace $-COOH$: c'est alors du chlorure d'hydrogène HCl qui est éliminé.

1.4.1 Rappeler le principe de la chromatographie.

Un solvant (phase mobile, ou éluant) entraîne les espèces d'un mélange le long d'un support (phase fixe). Chaque espèce migre plus ou moins vite selon son affinité pour l'éluant et pour la phase fixe.

Les espèces du mélange sont ainsi séparées, puis identifiées par comparaison avec des références.

1.4.2 Calculer la masse molaire du motif du polymère.

Données utiles masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: C = 12 ; H = 1 ; N = 14 ; O = 16

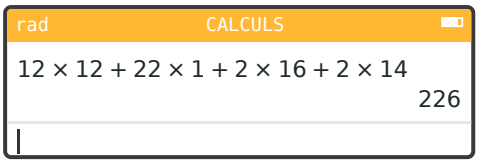
Le motif contient $2+4+6=12$ C, $8+12+2=22$ H, 2 O et 2 N : formule brute $C_{12}H_{22}O_2N_2$.

$M_{motif} = 12\,M(C) + 22\,M(H) + 2\,M(O) + 2\,M(N) = 12\times 12 + 22\times 1 + 2\times 16 + 2\times 14$

$M_{motif} = 226\ g \cdot mol^{-1}$

PIÈGE
Oublier les deux carbones des groupes CO (on trouve alors 10 C) ou les deux hydrogènes portés par les azotes.

À LA CALCULATRICE



1.4.3 Calculer le degré de polymérisation n du Nylon-6,6.

Données utiles $M_{\text{nylon}} = 1{,}2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{motif}} = 226 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1.4.2)

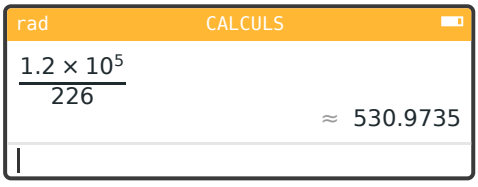
La macromolécule contient n motifs ; les extrémités HO^- et $-H$ sont de masse négligeable : $M_{\text{nylon}} = n \times M_{\text{motif}}$.

$$n = \frac{M_{\text{nylon}}}{M_{\text{motif}}} = \frac{1{,}2 \times 10^5}{226}$$

$n = 5{,}3 \times 10^2$ motifs

COMPRENDRE
M_{nylon} est donnée avec deux chiffres significatifs : le résultat en garde deux. Écrire 531 laisserait croire à une précision que la mesure n'a pas.

À LA CALCULATRICE



2.1 À l'aide des données, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.

La première solution a pour solvant le dichlorométhane, la seconde l'eau. D'après le tableau, le dichlorométhane est insoluble dans l'eau, comme le dichlorure d'hexanedioyle qu'il contient.

Les deux solvants ne se mélangent pas : les solutions forment deux phases distinctes.

2.2 Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.

La solution organique a une densité voisine de celle du dichlorométhane ($d = 1{,}3$) ; la solution aqueuse, une densité voisine de 1. La phase organique, plus dense, occupe donc le fond du bécher.

On verse d'abord la solution la plus dense, puis l'autre doucement par-dessus : les phases ne se brassent pas et l'interface reste nette.

COMPRENDRE
Une solution diluée a une densité proche de celle de son solvant. C'est pourquoi on raisonne sur 1,3 et 1, et non sur les densités 1,1 et 0,9 des solutés purs.

2.3 Pourquoi qualifie-t-on cette polycondensation d'interfaciale ?

Chaque réactif est dissous dans une phase différente : ils ne se rencontrent qu'à la surface de séparation des deux liquides.

La réaction se produit à l'interface des deux phases, où se forme le film de nylon.

2.4 Dans quel état physique obtient-on la fibre de nylon ?

Le nylon est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels, et il ne fond qu'à 263 °C.

À température ambiante, la fibre est obtenue à l'état solide.

2.5 La solution aqueuse et la fibre sont colorées. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?

Données utiles phénolphtaléine : incolore en milieu acide, rose en milieu basique, zone de virage pH 8,2-10

La phénolphtaléine est rose dans la solution aqueuse : elle y est sous sa forme basique, le pH est donc supérieur à 8,2 et dépasse largement 7.

La solution d'hexane-1,6-diamine est basique.

PIÈGE
Incolore ne signifierait pas « acide » : la phénolphtaléine reste incolore jusqu'à pH 8,2, donc aussi dans une solution neutre ou faiblement basique.

2.6 Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?

Le fil sort imprégné de solution basique et corrosive de diamine, d'où sa couleur rose. Le lavage à l'eau entraîne ces espèces solubles.

Le lavage élimine les restes de réactifs ; l'étuve sert au séchage du fil (évaporation de l'eau).

3.1 Quel est le réactif utilisé par l'ammonolyse ?

Le texte indique que le nylon réagit avec un excès d'ammoniaque.

Le réactif est l'ammoniac NH_3, apporté en excès.

3.2 Pourquoi utilise-t-on un catalyseur ?

Un catalyseur accélère une réaction sans figurer dans son bilan et sans modifier l'état final.

Le catalyseur au phosphate augmente la vitesse de la dépolymérisation.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur améliore le rendement : il permet d'atteindre plus vite l'état final, il ne le déplace pas.

3.3 Quel est l'intérêt de l'évacuation de l'eau ?

L'eau est un produit de la transformation. En l'éliminant au fur et à mesure, le quotient de réaction reste inférieur à la constante d'équilibre : le système continue d'évoluer dans le sens direct.

Évacuer l'eau déplace l'équilibre vers la formation des monomères et augmente le rendement.

MÉTHODE
Pour améliorer le rendement d'une transformation limitée : mettre un réactif en excès (ici l'ammoniac) ou retirer un produit (ici l'eau). Le procédé combine les deux.

3.4 Quelle masse annuelle de monomère l'unité de l'Ontario va-t-elle produire ?

Données utiles masse traitée : 1000 tonnes par an ; rendement en monomère : 18 %

En assimilant les 1000 t traitées à du nylon :

$$m_{\text{monomère}} = \frac{18}{100} \times m_{\text{traitée}} = 0{,}18 \times 1000$$

$m_{\text{monomère}} = 1{,}8 \times 10^2$ t par an

COMPRENDRE
C'est une estimation haute : les tapis triés contiennent aussi du polypropylène, qui ne donne pas de monomère du nylon.

À LA CALCULATRICE

