

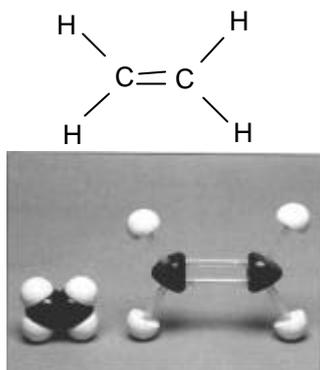
Matériaux organiques : polyaddition

1. les alcènes

Rares à l'état naturel, on les trouve dans les plantes on les obtient par distillation des pétroles.

Les alcènes sont des hydrocarbures comportant 2 atomes de carbone trigonaux reliés l'un à l'autre par une double liaison covalente C=C. La formule brute des alcènes est C_nH_{2n} .

1.1. L'éthylène (ou éthène) C_2H_4



L'étude de la molécule d'éthylène montre que les deux atomes de carbone trigonaux et les quatre atomes d'hydrogène sont dans le même plan : la molécule est donc plane.

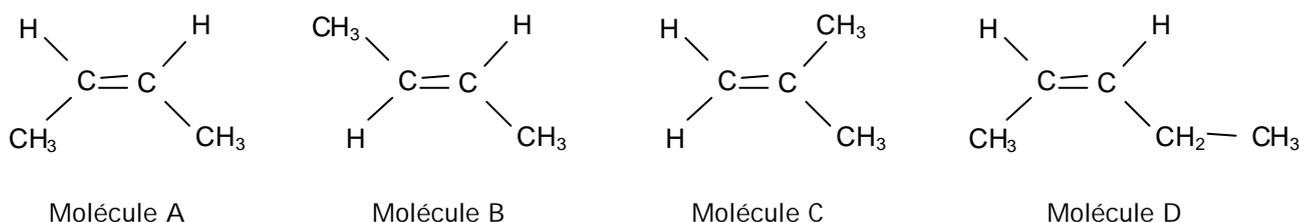
En outre, contrairement au cas de l'éthane, cette disposition spatiale est unique, car il n'y a pas de possibilité de rotation autour de la double liaison C=C.

1.2. La chaîne carbonée des alcènes

La série des alcènes s'obtient formellement à partir de l'éthylène, de la même façon que celle des alcanes à partir de l'éthane.

Remplaçons sur l'éthylène un atome d'hydrogène par un groupe méthyle - CH_3 : nous obtenons le propène C_3H_6

À partir du propène, remplaçons à nouveau un atome d'hydrogène par un groupe méthyle ; quatre isomères de même formule brute C_4H_8 sont envisageables :



Les propriétés physiques et chimiques de ces isomères permettent de les différencier : densité et température d'ébullition différentes.

Comparons la molécule C aux trois autres : sa chaîne carbonée présente une ramification alors que les autres n'en ont pas. Nous retrouvons ici la même isomérie de constitution que dans les alcanes : l'**isomérie de chaîne**. La molécule C est le méthylpropène, les autres composés sont des butènes.

Comparons maintenant la molécule D aux molécules A et B : leurs chaînes ne sont pas ramifiées, mais la position de la double liaison C=C dans la chaîne n'est pas la même. C'est une nouvelle isomérie de constitution : l'**isomérie de position**. la molécule D est le but-1-ène, les molécules A et B sont des but-2-ènes.

Comparons enfin les molécules A et B : leurs chaînes, non ramifiées, ont dans les deux cas la double liaison en position 2 et pourtant ce sont bien des composés différents à cause de l'impossibilité de rotation autour de la double liaison C = C . L'isomérisie mise en jeu ici n'est plus une isomérisie de constitution, mais une **stéréo-isomérisie**.

1.3. Stéréo-isomérisie Z ; E

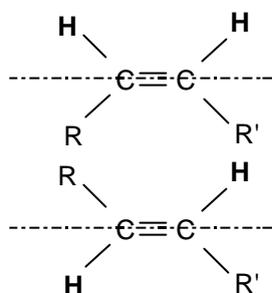
Les stéréo-isomères A et B diffèrent par la position dans le plan des deux atomes d'hydrogène par rapport à l'axe de la double liaison.

- Dans A, ces deux atomes sont dans le même demi-plan par rapport à l'axe de la double liaison : l'isomère est dit Z , de l'allemand **Zusammen** (ensemble), A est le **(Z) but-2-ène**.
- Dans B, les atomes d'hydrogène sont chacun dans l'un des demi-plans : l'isomère est dit E, de l'allemand **Entgegen** (opposé). B est le **(E) but-2-ène**.

Généralisation : un alcène présente une stéréo-isomérisie Z , E si chacun des deux atomes de carbone trigonaux porte des atomes ou groupements d'atomes différents entre eux.

Dans le cas des alcènes de type R - CH = CH - R' , où R - et R' - sont deux groupes alkyles quelconques :

- si les deux atomes d'hydrogène sont dans le même demi-plan par rapport à l'axe de la liaison C = C, le stéréo-isomère est dit **Z**.
- si les deux atomes d'hydrogène sont chacun dans l'un des deux demi-plans, le stéréo-isomère est dit **E**.

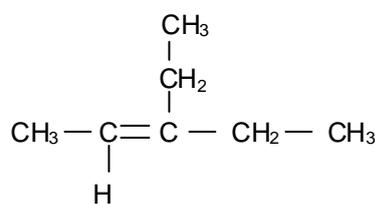
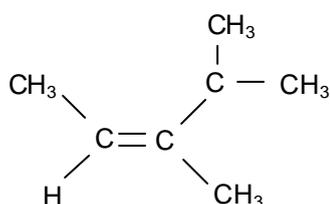
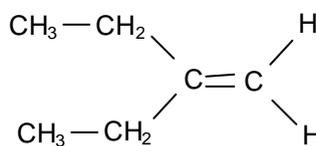
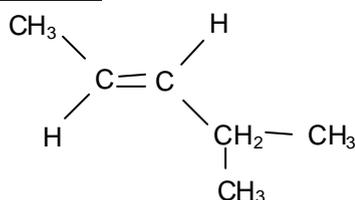


2. Nomenclature des alcènes

La chaîne principale est la chaîne carbonée la plus longue passant par la double liaison C = C . Elle est numérotée de façon que l'indice de position de la double liaison soit **le plus petit possible** ; la position des éventuelles ramifications est alors définie.

Le nom d'un alcène comporte la terminaison **-ène** précédée de l'indice de position de la double liaison C = C dans la chaîne principale et de l'indication (Z) ou (E) de l'éventuelle stéréo-isomérisie de l'alcène.

Exemples :



3. Tests de reconnaissance des alcènes

Pour confirmer qu'une solution contient un alcène ou un hydrocarbure insaturé, on réalise des réactions d'addition à l'aide de réactifs colorés. On utilise ainsi des solutions aqueuses de dibrome (orangées) ou des solutions basiques de permanganate de potassium (violette).

- Action d'une solution aqueuse de dibrome

La décoloration de la solution aqueuse de dibrome est immédiate lors de l'addition de quelques gouttes d'une solution contenant un alcène.

- Action du permanganate de potassium

Dans un tube à essais contenant 2 mL d'une solution diluée de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$), ajoutons quelques gouttes de soude à 0,1 mol/L et agitons. La solution est violette. Versons alors quelques gouttes d'une solution contenant un alcène et agitons. La solution prend rapidement une teinte verdâtre.

Ces deux tests sont utilisés pour mettre en évidence la présence d'alcènes ou de composés insaturés dans quelques produits naturels.

4. Présentation des matières plastiques

Les matières plastiques, aussi appelées plastiques ou polymères, sont des matériaux synthétiques, pour la plupart dérivés du pétrole.

L'équipement d'un skieur permet de citer :

- les polyester et polyamides (P.A.) pour ses vêtements.
- les polycarbonate (P.C.), polyméthacrylate de méthyle (P.M.M.A.), polyacrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), polyuréthane (P.U.) (mousse) et polychlorure de vinyle (P.V.C.) pour son casque et ses lunettes.
- les polypropylène (P.P.), polystyrène (P.S.), P.U. et RA. pour ses chaussures.
- les polyéthylène (P.E.) et polyacétal (P.O.M.), les résines phénoliques, le composite verre polyépoxyde (E.P), le Téflon (PT.F.E.), les A.B.S. et P.U. pour ses skis et ses fixations.

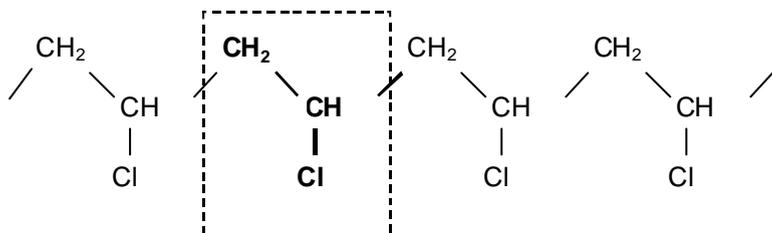


4.1. Quelques définitions

- Les plastiques sont des matériaux organiques ; ils contiennent donc toujours l'élément carbone et, très souvent, l'élément hydrogène. Ils comportent fréquemment les éléments oxygène, azote, chlore et fluor.
- Les plastiques sont des matériaux formés de macromolécules : molécules géantes, de masses molaires souvent comprises entre 15 000 g /mol et 180 000 g /mol .

Les macromolécules sont constituées par la répétition, un très grand nombre de fois, d'une petite unité structurale appelée motif.

Ainsi, la formule du polychlorure de vinyle fait apparaître le motif : - (CH₂ - CHCl)



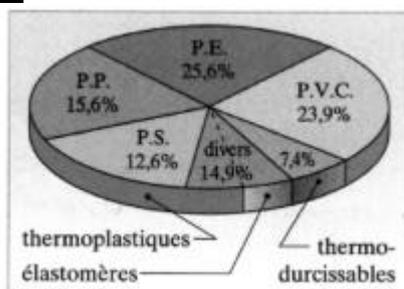
Le nombre moyen de motifs qui comportent les macromolécules d'un polymère s'appelle **degré** ou **indice de polymérisation** de ce polymère.

Il existe deux grands types de réactions conduisant aux matières plastiques :

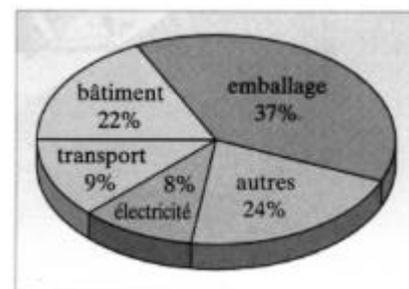
- les réactions de **polyaddition** donnant par exemple les polyéthylène, polystyrène, polypropylène, Téflon', Plexiglas"...
- les réactions de **polycondensation** conduisant aux polyesters, polyamides, polyuréthanes, phénoplastes, aminoplastes...

4.2. Importance économique des plastiques

En France, en 1995, la consommation de plastiques a été d'environ 70 kg par habitant ! L'utilisation massive des plastiques est due à leur légèreté, leur longue durée de vie, leur faible coût, leur mise en forme facile, leurs propriétés isolantes ...



Répartition de la production des différents types de plastiques



Principaux domaines d'application des plastiques

4.3. Reconnaissance des matières plastiques

Voir T.P.

✓ Tests de pyrolyse et de combustion

Ces tests pouvant provoquer des dégagements gazeux toxiques, ils ne seront pas réalisés en T.P.

- Pyrolyse : la pyrolyse des plastiques produit du carbone et des dégagements gazeux qui peuvent être toxiques, voire mortels (chlorure d'hydrogène HCl, dioxyde de soufre SO₂, cyanure d'hydrogène HCN...).
- Combustion : la combustion des plastiques produit toujours du dioxyde de carbone ; des gaz toxiques pouvant aussi être émis, il est toujours déconseillé de brûler des plastiques inconnus.

✓ Tests de densité et de solubilité

Nettement moins denses que les métaux, les plastiques ont des densités par rapport à l'eau allant de 0,9 à 1,4.

Tous insolubles dans l'eau, les plastiques peuvent être solubles dans certains solvants organiques.

✓ Test de déformation

Les plastiques sont classés en trois catégories : thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.

Légèrement chauffés, les thermodurcissables restent rigides, et les thermoplastiques se ramollissent ou fondent. Les élastomères ont des propriétés d'élasticité.

✓ Test des polymères chlorés

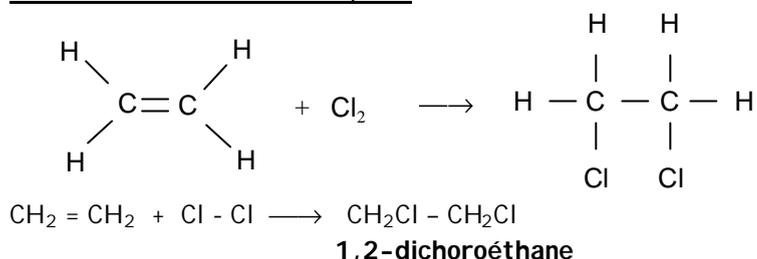
La présence de l'élément chlore dans un plastique est détectable à l'aide du test de Beilstein.

5. Réaction d'addition sur les alcènes

Les alcènes possèdent une double liaison C = C : ce sont des hydrocarbures insaturés. Ils donnent des réactions avec les dihalogènes, l'eau et le dihydrogène.

5.1. Halogénéation des alcènes

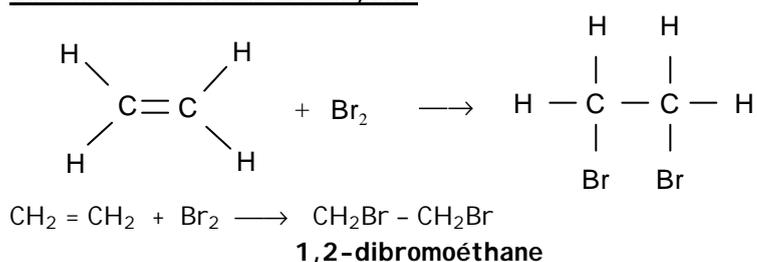
action du dichlore sur l'éthylène



Lors de cette addition, les deux atomes de carbone trigonaux deviennent **tétraonaux**.

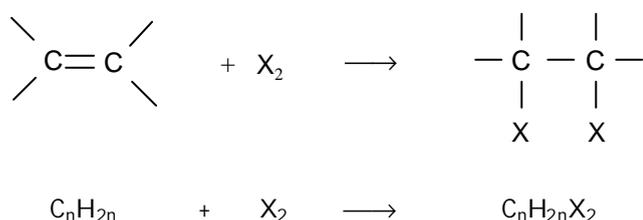
C'est une réaction très importante d'un point de vue industriel, c'est la première des 2 étapes de la préparation du chlorure de vinyle.

Action du dibrome sur l'éthylène



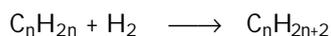
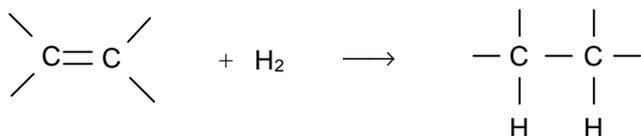
Généralisation : halogénéation

Le dibrome Br_2 et le dichlore Cl_2 réagissent facilement avec les alcènes ; la réaction d'addition observée est une halogénéation d'équation-bilan : où X_2 représente Br_2 ou Cl_2

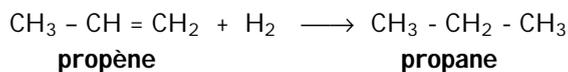


5.2. Hydrogénation des alcènes

Le dihydrogène H_2 , en présence de platine ou de nickel utilisé comme catalyseur, s'additionne sur les alcènes pour donner des alcanes selon la réaction d'équation-bilan



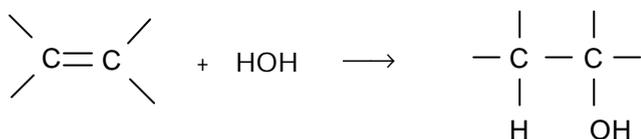
L'hydrogénation du propène, par exemple, conduit au propane



La réaction s'effectue à la surface du catalyseur. L'hydrogénation des alcènes présente peu d'intérêt industriel. Les margarines résultent de l'hydrogénation d'huiles végétales, composés possédant des doubles liaisons C = C. Cette réaction est la principale hydrogénation industrielle.

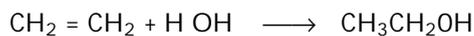
5.3. Hydratation des alcènes

La vapeur d'eau, à une température voisine de 300 °C et sous une pression de l'ordre de 70 bar, réagit avec les alcènes pour donner des alcools selon la réaction d'équation-bilan :



L'addition d'eau sur un alcène est une **hydratation**.

Cette réaction s'effectue en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 utilisé comme catalyseur. L'hydratation de l'éthylène donne ainsi l'éthanol.



Lorsque l'alcène n'est pas symétrique, son hydratation conduit à deux alcools différents ; le groupe OH se fixe alors préférentiellement sur l'atome de carbone le plus ramifié.

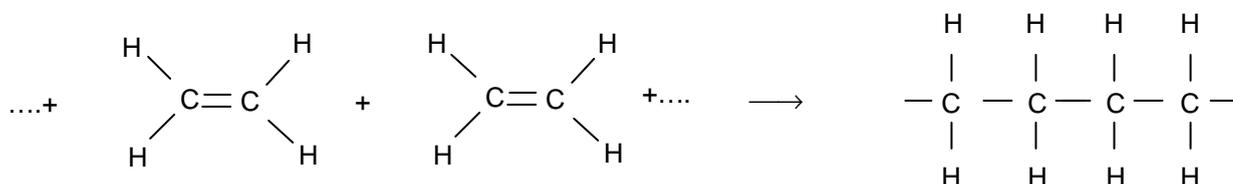
6. Polyaddition

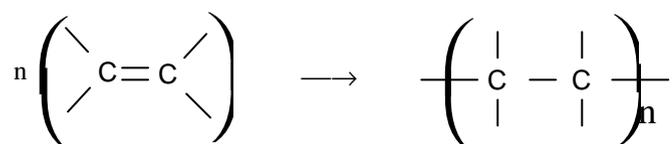
6.1. Réaction de polyaddition

La polyaddition consiste en l'addition, les unes à la suite des autres, d'un grand nombre de molécules identiques appelées monomères. Les monomères comportent toujours au moins une double liaison C = C.

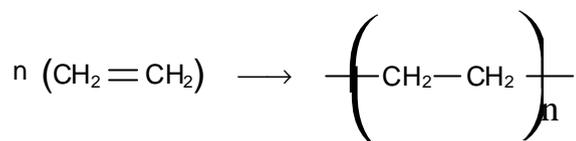
Lors de la polyaddition, il y a **ouverture** des doubles liaisons et formation de liaisons simples entre les atomes de carbone qui passent ainsi d'une structure trigonale à une structure **tétraédrique**.

6.2. Le polyéthylène (P.E.)





Le polyéthylène résulte de la polymérisation de l'éthylène selon la réaction de polyaddition d'équation-bilan



l'éthylène

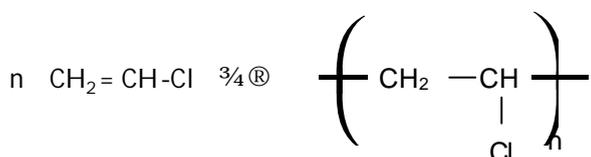
polyéthylène

Les deux principaux types de polyéthylène sont :

- le polyéthylène basse densité (P.E.bd) obtenu à 180 °C et sous haute pression (2 000 bar environ) ; certains emballages de produits d'entretien, boîtes "tupperware", ficelles, cordes, bandes de protection latérales pour voitures...
- le polyéthylène haute densité (P.E.hd) obtenu à 60 °C et sous basse pression (10 bar à 30 bar). sacs poubelle, jouets, pochettes transparentes...

6.3. Le polychlorure de vinyle (P.V.C.)

Le polychlorure de vinyle (P.V.C.) est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle selon la réaction de polyaddition



**monochloroéthène
ou chlorure de vinyle**

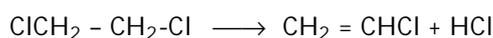
Polychlorure de vinyle

Il existe deux types de polychlorures de vinyle :

le P.V.C. rigide et le P.V.C. souple dont les applications sont très diverses : bouteille d'eau minérale, isolant de fils électriques, gaines, gouttières, canalisations, tuyaux...

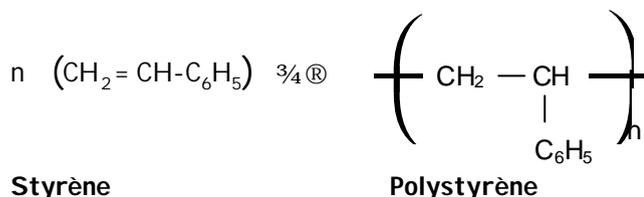
Le monomère, le chlorure de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ ou chloroéthylène, est un gaz toxique préparé industriellement en deux étapes à partir de l'éthylène :

- chloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$.
- craquage du 1,2-dichloroéthane à 500 °C environ, sous une pression de 25 bar à 30 bar, selon la réaction d'équation-bilan



6.4. Le polystyrène (P.S.)

Le polystyrène résulte de la polymérisation du styrène selon la réaction de polyaddition d'équation-bilan



Cette polymérisation s'effectue vers 80 °C. Non modifié, le polystyrène est une matière plastique rigide et transparente : c'est le polystyrène cristal ou standard.

Verre en "plastique", pinces à linge, gobelets..

Par injection de pentane C₅H₁₂ dans du polystyrène liquide, il se forme des microbilles contenant du pentane liquide ; chauffé, celui-ci se vaporise et gonfle les billes : on obtient du polystyrène expansé. emballage, plaque d'isolation...

Le monomère, le styrène C₆H₅ - CH = CH₂, est un liquide. Sa préparation industrielle se fait à partir du benzène C₆H₆ et d'éthylène.

7. Recyclages des matières plastiques

Les principaux avantages des matières plastiques (longue durée de vie, faible dégradabilité faible densité et grande diversité d'utilisation) deviennent des inconvénients lorsque ces produits, ayant rempli leurs fonctions, deviennent des déchets. Légers, ils sont facilement emportés par le vent ou les rivières ; résistants, ils créent une pollution relativement durable ; très divers et dispersés, ils sont difficiles à collecter et à trier en vue d'un recyclage. Les deux principaux modes d'élimination des matières plastiques sont l'incinération et le recyclage.

Incinération :

- La combustion totale des matières plastiques ne produit, pour 80 % d'entre elles (PE, P.S., P.P., ...), que du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Les polymères chlorés (P.V.C. principalement) produisent en plus du chlorure d'hydrogène ; certains plastiques peuvent donner des gaz polluants, azotés ou soufrés.
- La plupart des usines d'incinération sont équipées d'installations de lavage des fumées destinées à capter l'essentiel de ces polluants. Ainsi 90 % du chlorure d'hydrogène, les oxydes de soufre et le cyanure d'hydrogène sont neutralisés par des lavages basiques.
- La combustion facile et très exothermique des plastiques facilite en outre la combustion des autres déchets auxquels ils sont mélangés, ce qui diminue la quantité de combustibles nécessaire au fonctionnement des usines d'incinération.

Recyclage direct :

Contrairement à ce que l'on imagine souvent, la majorité des plastiques est recyclable.

- Les thermoplastiques, une fois triés, peuvent être fondus et à nouveau mis en forme pour une nouvelle utilisation. Si le tri a été très strict, le nouveau produit aura les mêmes qualités que le plastique initial et pourra assurer les mêmes usages à la seule exception de l'emballage alimentaire qui exige des matériaux neufs.
- Les thermodurcissables ne peuvent bien sûr pas être refondus, mais, après broyage, ils peuvent être utilisés comme charge dans de nouveaux plastiques.

- Les élastomères (essentiellement le caoutchouc des pneumatiques) sont recyclables dans les revêtements routiers.

Recyclage après décomposition :

- Certains plastiques, comme le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle et les polyuréthanes (mousses des sièges de voiture) peuvent être dépolymérisés ; les monomères sont alors repolymérisables.
- D'autre part, la pyrolyse des mélanges de plastiques courants fournit des produits qui, après séparation par distillation, peuvent à nouveau être polymérisés.

Plastiques biodégradables :

- Quelques plastiques biodégradables tels que le polyhydroxybutyrate et les polyglycolates, d'un prix très élevé, sont utilisés dans le domaine médico-chirurgical (fils de suture...).
- Des plastiques rendus biofragmentables par incorporation d'une charge biodégradable (amidon de maïs) ont été mis au point pour la fabrication des sacs poubelles et des films de paillage agricole.
- Il existe aussi des plastiques photodégradables à usage agricole, mais leur vitesse de dégradation n'est pas encore bien maîtrisée.
- Les plastiques dégradables ne le sont pas encore suffisamment pour apporter une solution efficace au problème de l'élimination des déchets plastiques. De plus, ils risquent d'encourager le public à jeter ses déchets n'importe où et de favoriser le gaspillage des réserves pétrolières.