

ECOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,
TÉLÉCOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2010

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC

Durée de l'épreuve : 4 heures

Sujet mis à disposition des concours :
Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie
CHIMIE 2010 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 18 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ

ZIRCON ET ZIRCONIUM

Remarque: Dans la plupart des cas, on s'intéresse aux ordres de grandeur des quantités impliquées. Si cela est nécessaire, le candidat fera donc des approximations raisonnables permettant une simplification des calculs.

Le zircon est un minéral commun de composition chimique nominale ZrSiO_4 qui cristallise le plus souvent lors de la formation des roches terrestres, à partir d'un liquide silicaté à haute température. Principal minéral de zirconium, le zircon présente quelques propriétés remarquables qui en font un minéral particulièrement utile en géologie.

Structure du zircon

Le zircon cristallise dans le système quadratique, c'est-à-dire que la maille est un parallélépipède rectangle à base carrée. On donne $a=b= 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $c= 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. La population de la maille est de 4 unités de formule.

- 1- Donner la structure électronique dans l'état fondamental des atomes de Zr et Si. Enoncer les règles utilisées ($Z_{\text{Zr}} = 40$ et $Z_{\text{Si}}=14$).
- 2- Les charges formelles des ions dans le zircon sont respectivement -2, +4 et +4 pour l'oxygène, le silicium et le zirconium. Expliquer pourquoi ces états de valence sont favorisés.
- 3- Définir le rayon ionique.
- 4- Dans le zircon, les distances Zr-O et Si-O sont respectivement $d(\text{Zr-O}) = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et $d(\text{Si-O}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Le rayon ionique de l'ion Zr^{4+} est de $0,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Calculer le rayon ionique de l'ion Si^{4+} . La coordinence du silicium dans le zircon est de 4 : qu'est-ce que cela signifie?

- 5- Rappeler ce qu'est un réseau cristallin. Définir ses éléments constitutifs (noeud, maille).
- 6- La maille conventionnelle du zircon est centrée. Qu'est-ce que cela signifie? Combien de noeuds cette maille contient-elle?
- 7- Les minéraux "lourds" dont la densité est supérieure à celle du quartz (SiO_2 , densité : 2,65) se concentrent naturellement sur certaines plages, formant des gisements exploitables ("placers"). Est-ce le cas du zircon? ($M_{\text{Zr}}=91$ et $M_{\text{Si}}=28$).

Enthalpie libre de formation du zircon à partir des oxydes: mesure de solubilité

La mesure de l'enthalpie libre de formation du zircon peut se faire précisément à partir d'une mesure de sa solubilité dans l'eau à haute température (800°C) et haute pression. Cependant, on négligera ici l'effet de la pression. Du fait de la solubilité très faible de l'oxyde de zirconium cristallin ($\text{ZrO}_{2(s)}$), celui-ci précipite et dans ces conditions il est possible de considérer que la seule espèce existant en solution est la silice ($\text{SiO}_{2(aq)}$).

NB : Les conditions physico-chimiques dans cette partie sont telles qu'une description réaliste des équilibres fait appel à « l'activité » des espèces. Il suffira de remplacer, terme pour terme, concentration par activité dans les expressions des constantes des équilibres pour répondre aux questions.

- 8- Ecrire la réaction de formation du zircon à partir des deux oxydes simples correspondants. Montrer que l'enthalpie libre de formation du zircon à partir des oxydes à 800°C peut être déduite d'une part d'une mesure de l'activité de $\text{SiO}_{2(aq)}$ d'une solution en équilibre avec un mélange de zircon $\text{ZrSiO}_{4(s)}$ et d'oxyde de zirconium $\text{ZrO}_{2(s)}$, et d'autre part de celle d'une solution en équilibre avec le solide $\text{SiO}_{2(s)}$.
- 9- A partir des données ci-dessous, calculer à 800°C l'enthalpie libre de formation du zircon à partir des oxydes simples. A cette température le zircon est-il plus stable ou moins stable qu'un mélange d'oxyde de zirconium et de silice en proportions stoechiométriques?

	activité de $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$
équilibre avec $\text{SiO}_{2(\text{s})}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
équilibre avec $\text{ZrO}_{2(\text{s})}$ et $\text{ZrSiO}_{4(\text{s})}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Incorporation d'impuretés dans les zircons naturels

Le zircon, comme les autres minéraux naturels, est susceptible d'incorporer lors de sa cristallisation des cations en faibles concentrations qui fournissent des informations sur le milieu de croissance et l'histoire géologique du minéral. Ces cations vont occuper un site cristallographique de la structure hôte en se substituant à un de ses cations majeurs (Zr^{4+} ou Si^{4+} dans le cas du zircon). Leur incorporation peut être modélisée à l'aide d'un coefficient de partage D_i défini comme le rapport entre la concentration de l'élément i dans le minéral et celle dans le milieu de croissance, en considérant que le solide et le liquide sont en équilibre thermodynamique. Ces concentrations sont exprimées en mg/kg.

Pour une série d'ions de même charge, leurs coefficients de partage sont modélisés par la relation suivante :

$$D_i = D_0 \exp \left(-2\pi N_A E_m r_0 (r_i - r_0)^2 / RT \right)$$

où r_0 correspond au rayon ionique optimal du site, D_0 est le coefficient de partage maximal, E_m est le module d'Young du minéral (E_m est proportionnel à l'inverse de la compressibilité, pour le zircon on prendra $E_m = 2 \cdot 10^{11}$ Pa), N_A le nombre d'Avogadro, r_i le rayon ionique du cation en trace, R la constante des gaz parfaits et T la température.

10- Montrer que l'argument de l'exponentielle est bien sans dimension.

11- Les cations susceptibles de s'incorporer de façon significative dans la structure du zircon sont notamment les cations tétravalents tels que :

Hf^{4+} ($r = 0,81 \cdot 10^{-10}$ m), U^{4+} ($r = 1,00 \cdot 10^{-10}$ m), Th^{4+} ($r = 1,05 \cdot 10^{-10}$ m).

Vont-ils se substituer plus facilement au silicium ou au zirconium? Justifier votre réponse sans calcul. Classer les trois ions en fonction de la facilité avec laquelle ils s'incorporent au zircon.

12- En considérant que $D_0=3000$ et $r_0=0,85\cdot 10^{-10}\text{m}$, calculer le coefficient de partage de l'uranium tétravalent à 930°C . L'uranium tétravalent aura-t-il tendance à se concentrer dans le zircon ou dans le milieu de croissance? En considérant qu'un liquide silicaté naturel typique contient environ 1 mg/kg d'uranium sous forme tétravalente, quelle sera la concentration en uranium d'un zircon en équilibre avec ce liquide? Pour simplifier le calcul on prendra les valeurs approchées $2\pi N_A=4\cdot 10^{24}\text{ mol}^{-1}$ et $RT=10\text{ kJ/mol}$.

Désintégrations radioactives de l'uranium et datation du zircon

Lors de sa croissance, le zircon incorpore de l'uranium. Celui-ci possède naturellement deux isotopes (^{238}U et ^{235}U). Les chaînes de décroissance radioactive de ces différents isotopes conduisent respectivement à la formation de ^{206}Pb et ^{207}Pb .

13- Rappeler ce qu'est un isotope. Quel est l'ordre d'une décroissance radioactive? Dans ce cas, la constante de vitesse λ dépend-elle de la température?

14- Ecrire l'équation décrivant l'évolution du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ des abondances en ^{235}U et ^{238}U en fonction du temps et des constantes de vitesse respectives λ_{235} et λ_{238} . Actuellement, le rapport des abondances entre isotopes 235 et 238 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) est d'environ 10^{-2} . Montrer qu'il y a deux milliards d'années, de l'uranium enrichi ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} > 3\%$) était naturellement disponible ($\lambda_{235}=0,98\cdot 10^{-9}\text{ an}^{-1}$, $\lambda_{238}=0,14\cdot 10^{-9}\text{ an}^{-1}$).

15- En considérant que la concentration initiale en plomb du zircon est nulle, exprimer l'évolution du rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des concentrations en ^{207}Pb et ^{206}Pb dans un grain de zircon en fonction du temps. On considérera ce grain comme un système fermé.

16- Connaissant la composition isotopique actuelle de l'uranium et les constantes de vitesses de désintégration radioactives de l'uranium 235 et 238, montrer qu'une mesure de la composition isotopique du plomb actuellement présent dans ce grain de zircon permet de déterminer l'intervalle de temps entre sa formation et la période actuelle, c'est-à-dire de dater le minéral.

Amorphisation du zircon par auto-irradiation: aspects thermodynamiques

En raison des désintégrations radioactives de l'uranium U et du thorium Th piégés dans sa structure, le zircon est soumis à une irradiation interne permanente qui est susceptible de conduire à son amorphisation. Ce processus est analogue à celui que subirait une matrice de stockage de déchets nucléaires et fait donc l'objet de nombreuses études.

La dose d'irradiation reçue par le zircon s'exprime généralement en nombre de désintégrations alpha par mg. Elle est fonction du temps et de la concentration initiale en U et Th du zircon. L'amorphisation du zircon est donc progressive et la plupart des échantillons naturels contiennent une certaine fraction de matériau amorphe. On s'intéresse ici à la variation d'enthalpie correspondant à l'amorphisation du zircon à température ambiante.

17- Définir ce qu'est un solide amorphe et citer un exemple courant de solide amorphe.

18- Définir l'enthalpie d'un système. Montrer qu'à pression constante, une mesure calorimétrique correspond à une mesure de variation d'enthalpie.

On réalise l'expérience suivante: sur quatre échantillons naturels de zircon, notés A,B,C,D, ayant été exposés à des doses variables d'irradiation, on mesure la variation d'enthalpie de l'échantillon lors de sa chute dans un calorimètre placé à 1000°C. L'échantillon est initialement à température ambiante (23 °C). L'expérience est réalisée deux fois de suite sur le même échantillon et les valeurs obtenues sont notées ΔH_1 et ΔH_2 (Tableau). La précision sur la valeur mesurée est de ± 4 kJ/mol. Une analyse des échantillons par diffraction des rayons X après expérience montre qu'ils sont tous totalement cristallins.

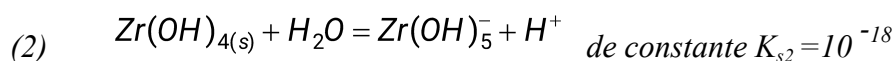
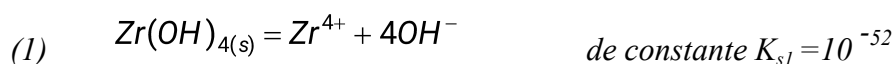
Ech.	dose (désintégrations alpha/mg)	fraction amorphe x_a (%)	ΔH_1 (kJ/mol)	ΔH_2 (kJ/mol)
A	$0,06 \times 10^{15}$	0	129,4	128,1
B	$2,1 \times 10^{15}$	40	94,1	126,2
C	4×10^{15}	65	72,6	125,6
D	$5,8 \times 10^{15}$	75	64,2	126,6

19- Ecrire le cycle enthalpique correspondant à l'expérience réalisée. A quelle partie du cycle correspond la variation d'enthalpie mesurée lors de la deuxième série de mesures (ΔH_2)?

Quelle grandeur caractéristique du zircon permet-elle de déterminer?

20- Montrer que cette expérience permet de déterminer la différence d'enthalpie entre un zircon partiellement amorphe et un zircon cristallin à température ambiante. Calculer l'enthalpie d'amorphisation (passage de l'état cristallin à l'état amorphe) du zircon à température ambiante (on pourra s'appuyer sur un graphique). La recristallisation du zircon est-elle une réaction endothermique ou exothermique?

On s'intéresse à présent à la solubilité s du zirconium en solution aqueuse à température ambiante. Nous considérons le système simplifié où les seules espèces en présence sont Zr^{4+} , $Zr(OH)_{4(s)}$ et $Zr(OH)_5^-$, vérifiant les équations en solution :



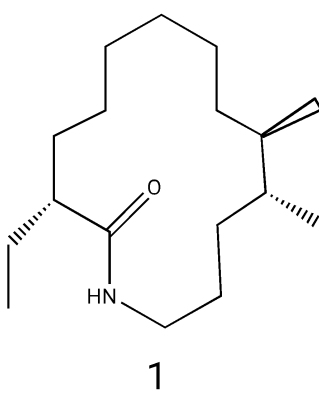
Initialement, la solution est de concentration $[Zr^{4+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $pH=0$. On augmente alors progressivement le pH par ajout de base.

21- Définir la solubilité s du zirconium dans le système considéré.

- 22- Calculer le pH de début de précipitation
- 23- Donner l'expression de la solubilité s en fonction de $h=[H_3O^+_{aq}]$.
- 24- Dédurre de la question précédente des valeurs approchées raisonnables de pH_{min} et $(\log(s))_{min}$, coordonnées du minimum de solubilité.
- 25- Tracer $\log(s)$ en fonction du pH. On prendra une échelle de pH allant de 0 à 14. Les coordonnées des points remarquables seront indiquées, et les phénomènes associés seront brièvement décrits.
- Des études ont montré que des espèces polynucléaires pouvaient exister dans le système zirconium, notamment $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$.*
- 26- A votre avis, cette espèce existe-t-elle en milieu acide ou en milieu basique ? Justifier simplement.
- 27- La proportion de cette espèce par rapport à toutes les espèces en solution est-elle plus grande ou plus petite lorsque le système est plus dilué ? Justifier simplement.
- 28- En sachant que les 4 ions zirconium sont placés sur les coins d'un carré, proposer une structure spatiale raisonnable pour cette espèce.

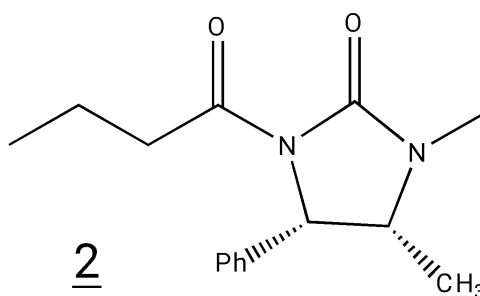
SYNTHESE DE LA FLUVIRICINE B1

*La Fluviricine B1 (**1**) est un antibiotique appartenant à la famille des macrolactames. Nous abordons dans ce sujet quelques étapes clés de sa synthèse, parue dans la communication de B.M. Trost et al., dans *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1486-1488.*

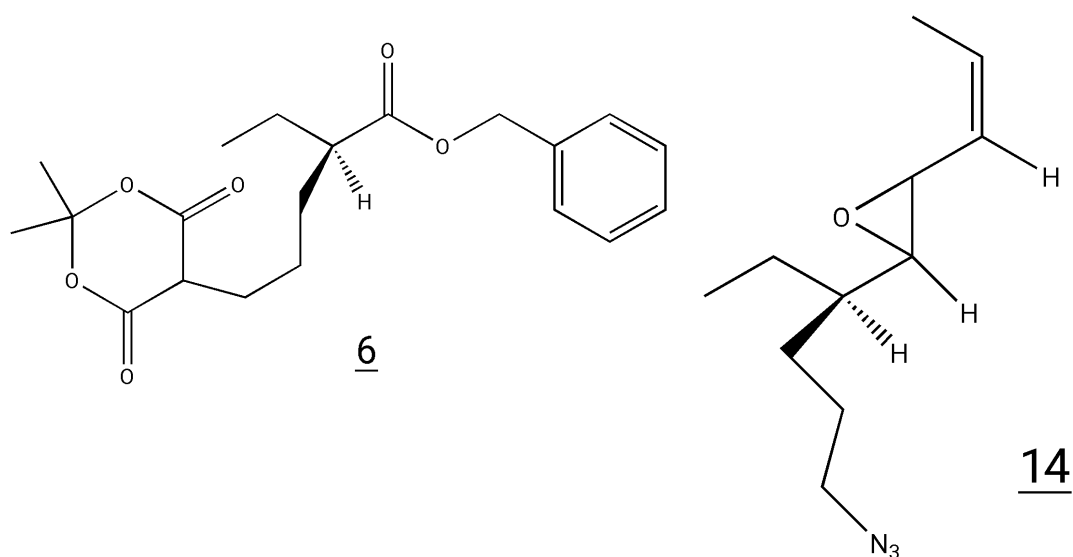


29- Combien d'atomes de carbone asymétriques la fluviricine B1 comporte-t-elle ? En déduire le nombre de stéréoisomères possibles de cette molécule. Est-il facile d'en faire une synthèse totale (justifier) ?

*La molécule à l'origine de la synthèse est l'auxiliaire chiral imidazolidinone **2**, utilisé car il est facilement obtenu à partir de l'éphédrine, un composé naturel.*



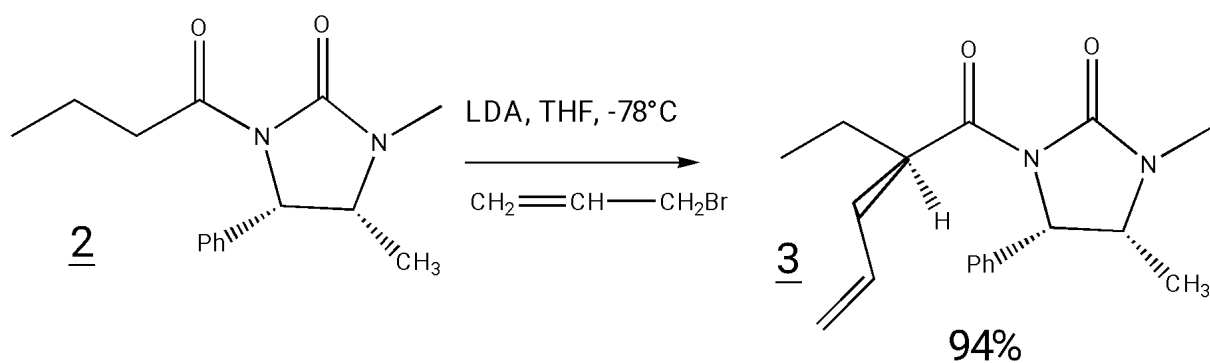
*L'imidazolidinone **2** est utilisée dans deux séries de synthèses, **A** et **B**, menant aux molécules **6** et **14**, qui, mises à réagir en présence d'un complexe de palladium(0), donnent la fluviricine B1 recherchée.*



Série de synthèses A.

Etape A1

L'imidazolidinone 2 est mise à réagir en présence de diisopropylamidure de lithium (LDA) et d'un composé bromé pour donner 3 avec un rendement de 94%.

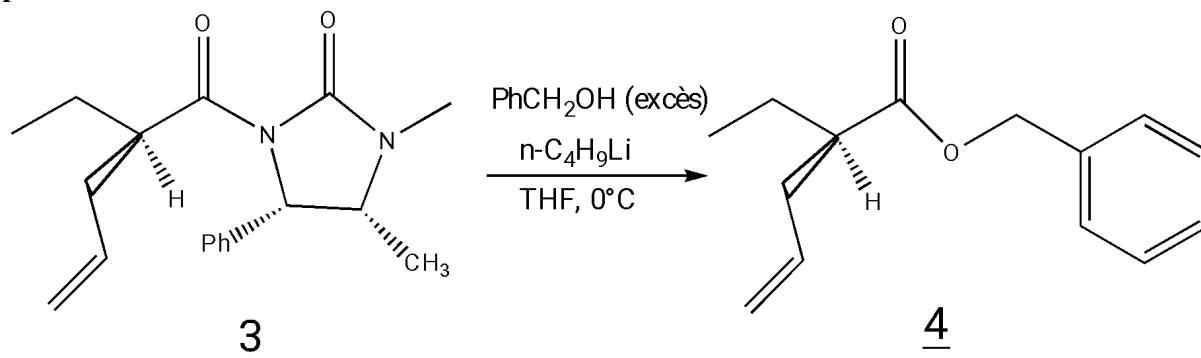


30- Proposer un mécanisme pour l'étape A1. Justifier brièvement la réponse.

31- Déterminer en la justifiant la configuration absolue de chacun des atomes de carbone asymétriques de la molécule 3. Quelle autre molécule **3bis** aurait-on pu obtenir ? Quelle est la relation de stéréoisomérisie entre 3 et **3bis** ?

32- En vous appuyant sur des considérations d'encombrement de faces d'attaque, proposer une explication à la sélectivité de l'obtention de 3.

Etape A2



- 33- Donner le bilan de la réaction. Il se dégage un gaz : lequel ?
- 34- En détaillant le raisonnement, comparer la réactivité des différents sites d'attaque possibles sur la molécule **3**, commenter alors le résultat observé pour l'étape A2.
- 35- Expliciter le mécanisme de cette réaction.

Etape A3

*On effectue une ozonolyse suivie d'hydrolyse en milieu réducteur sur la molécule **4**.*

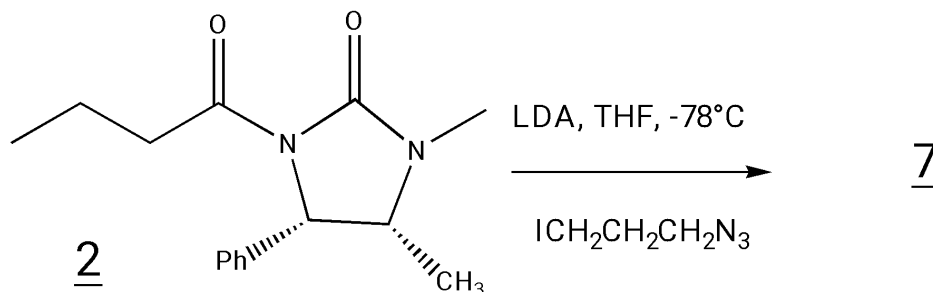
- 36- Déterminer les produits de la réaction **5** et **5bis**.

*Une réaction supplémentaire mène ensuite à la molécule **6**, un des deux intermédiaires de synthèse précités.*

Série de synthèses B.

La deuxième série de réactions débute de la même façon que la série A, en faisant cette fois-ci réagir un azoture.

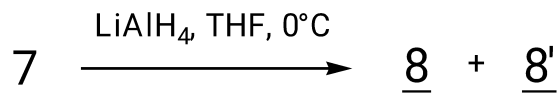
Etape B1



- 37- Proposer une structure de Lewis pour $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$.

38- En vous aidant de l'étape A1, déterminer la formule de 7.

Etape B2



39- Donner l'équation bilan de la réduction de l'éthanoate de propyle par LiAlH_4 .

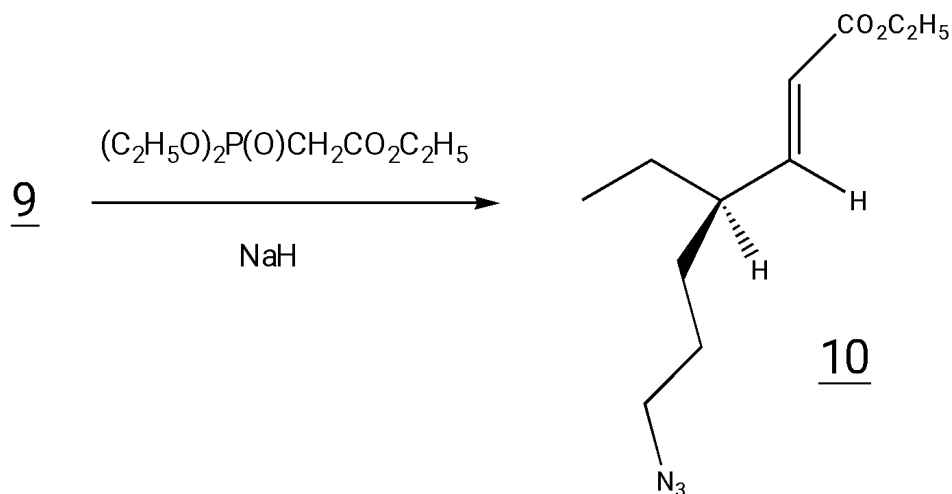
40- Sachant que l'amide 7 réagit de façon analogue à un ester, donnant ainsi une amine et un alcool au lieu de deux alcools, déterminer l'alcool 8 et l'amine 8'.

Etapes B3 et B4

L'alcool 8 est oxydé en aldéhyde 9.

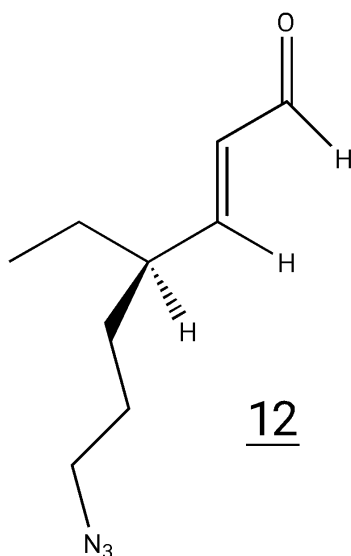
41- Donner des conditions opératoires permettant d'effectuer la réaction d'oxydation de 8 en 9.

On effectue ensuite la réaction suivante :



Etapes B5 et B6

Ces étapes mènent à la molécule 12.



42- Proposer une synthèse de 12 à partir de 10 en deux étapes. Détailler les conditions opératoires et donner le composé intermédiaire 11.

Etape B7

On souhaite obtenir un époxyde 13 à partir de la molécule 12.

43- Donner les conditions de la réaction correspondante. Indiquer le réactif utilisé, donner sa formule semi-développée.

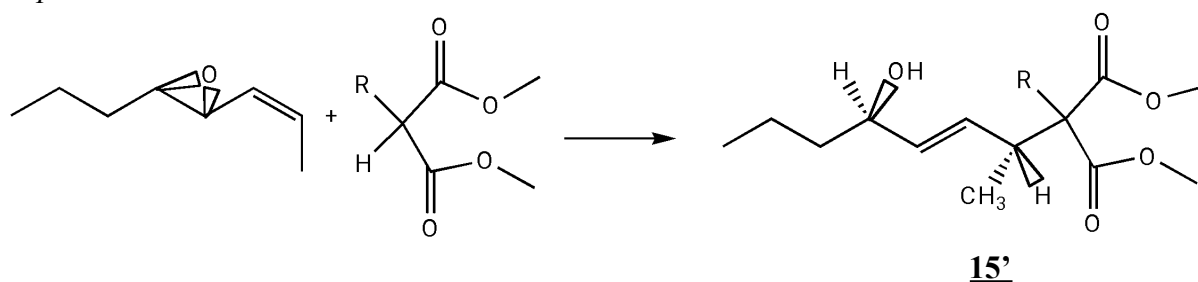
Etape B8

Cette étape permet d'obtenir 14 à partir de 13.

44- Proposer une réaction pour réaliser cette étape, en donnant les conditions expérimentales. Expliciter les réactifs et indiquer comment les préparer. Donner l'équation bilan.

Synthèse de la Fluviricine B1

Cette synthèse se réalise à partir des molécules 6 et 14 et en présence d'un complexe de palladium, en suivant le modèle suivant :

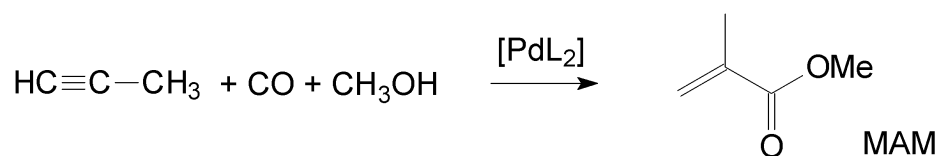


45- La synthèse de la molécule **15'** peut être réalisée à partir des mêmes réactifs, en milieu basique et en l'absence de complexe de Palladium. **15'** n'est alors pas majoritaire dans ces conditions. Donner le mécanisme de la réaction en milieu basique, en rendant compte des principaux produits pouvant être formés.

46- Proposer une interprétation de l'action du complexe de palladium utilisé, sachant qu'un alcène peut facilement remplacer un des ligands en formant une liaison entre Pd(0) et le système π .

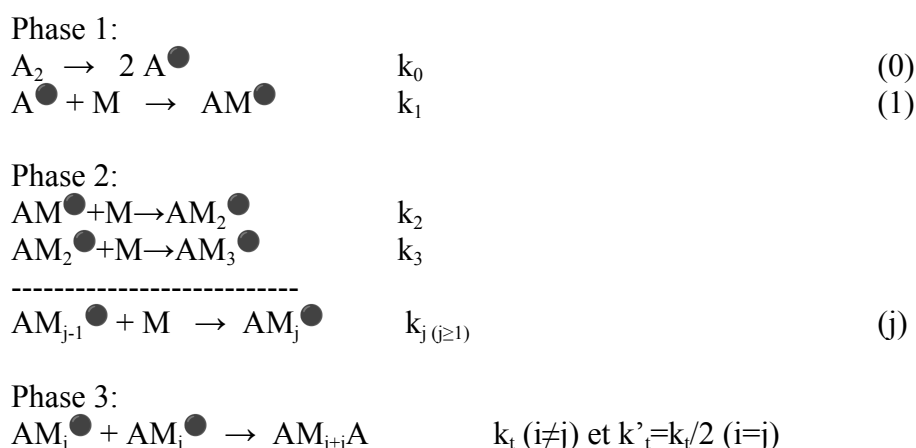
LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMAM)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMAM) est le polymère qui constitue le Plexiglas ou l'Altuglas. Le monomère correspondant, noté MAM est actuellement de plus en plus préparé en présence d'un catalyseur formé d'un complexe de Palladium.



Cinétique de la polymérisation radicalaire

La polymérisation la plus utilisée industriellement à l'heure actuelle est celle initiée par une espèce radicalaire. On note A_2 l'amorceur, et M le monomère. Le mécanisme de la réaction se présente alors sous la forme :



La réactivité des intermédiaires réactionnels $AM_j^\bullet$ étant sensiblement la même quel que soit j , on supposera que toutes les constantes de vitesse $k_j \ (j \geq 1)$ sont égales à une constante notée k_p . On supposera que $[AM_j^\bullet] \rightarrow 0$ lorsque $j \rightarrow \infty$

47- Comment appelle-t-on ce type de mécanisme ? Justifier. Quelles en sont les étapes caractéristiques ?

Aucun des intermédiaires réactionnels ne s'accumulant au cours de la réaction, on peut leur appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS).

48- Déterminer l'expression de la vitesse d'apparition $v_+(AM^\bullet)$ du radical $AM^\bullet$ en fonction de la concentration en A_2 et de la constante de vitesse k_0 .

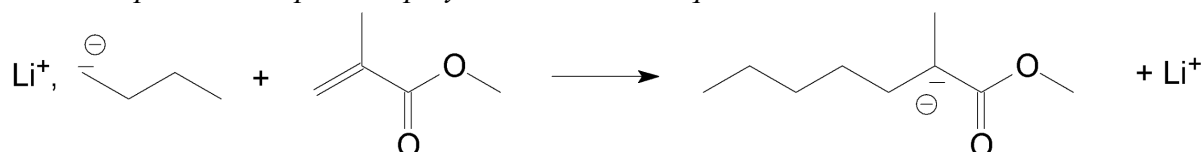
$$2k_0[A_2] = k_t \left(\sum_{i=1}^{\infty} [AM_i^\bullet] \right)^2$$

49- Démontrer la relation

50- En déduire l'expression de la vitesse de consommation du monomère M en fonction de k_0 , k_p et k_t , $[M]$ et $[A_2]$.

Etude de la polymérisation anionique

La première étape de la polymérisation anionique est la suivante :



51- En écrivant des formules mésomères, mettre en évidence les différents sites électrophiles du méthacrylate de méthyle.

52- Dans l'hypothèse où on peut appliquer l'approximation des orbitales frontières à la réaction d'amorçage, et sachant que l'on peut modéliser les orbitales moléculaires du méthacrylate de méthyle par celles de l'acroléine (voir les données en annexe), justifier la régiosélectivité de la première étape de la polymérisation.

53- En gardant la même régiosélectivité, donner la formule générale du PMAM.

54- Discuter de la stéréorégularité, ou tacticité, du PMAM obtenu par polymérisation anionique.

Etude d'un polymère PMAM.

La température de transition vitreuse du PMAM est de 105°C.

55- Qu'est-ce que la température de transition vitreuse ? De quoi dépend-elle principalement ?

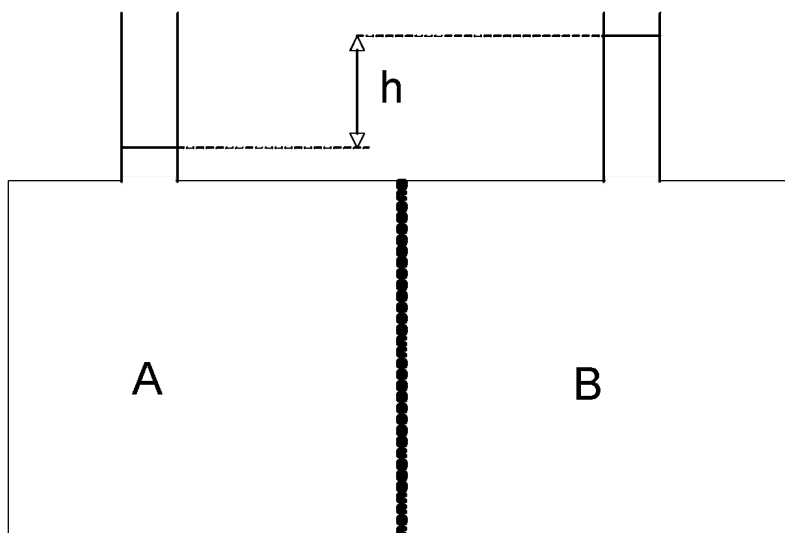
56- Sous quelle forme le PMAM se trouve-t-il à température ambiante ? et à 110°C ?

57- L'indice de polymolécularité atteint pour la synthèse radicalaire du PMAM vaut presque 2, alors qu'il est compris entre 1 et 1,1 pour une synthèse anionique. Définir l'indice de polymolécularité, proposer une explication pour la différence observée entre les deux types de synthèse.

Soit un échantillon de polymolécularité 1 : la détermination de la masse molaire du PMAM peut se faire par osmométrie.

Deux compartiments A et B sont séparés par une membrane semi perméable ne laissant passer que les molécules de solvant, les polymères demeurant dans le compartiment dans lequel ils ont été introduits. Le compartiment A contient ainsi du benzène pur, et le compartiment B du benzène et du PMAM.

Du solvant passe alors du compartiment A au compartiment B, et lorsque l'équilibre est atteint, la différence de niveau de liquide entre les deux compartiments atteint une hauteur h . La pression extérieure vaut $P^0 = 1 \text{ bar}$.



58- Donner l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique d'un corps i dans un

mélange, par rapport à la pression $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j}$.

59- En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du benzène dans le compartiment B, $\mu_{\text{benzène}}(T, P)$ en fonction du potentiel chimique standard du benzène pur $\mu_{\text{benzène}}^*(T, P^0)$, de la fraction molaire du polymère x_p , de la température T , de R et du volume molaire du benzène $V_{m, \text{benzène}}$, supposé indépendant de la pression.

On suppose que la masse volumique est la même dans les compartiments A et B, égale à celle du benzène $\rho_{\text{benzène}} = 8800 \text{ kg.m}^{-3}$. On considèrera que la pression est uniforme dans chacun des deux compartiments A et B.

60- Ecrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant à la température T entre les compartiments A et B. En déduire une relation entre R, T, $\rho_{\text{benzène}}$, g la constante de gravitation, h, $V_{\text{m benzène}}$ et x_p .

61- Soit c_p la concentration du polymère en masse par unité de volume et M_p sa masse molaire. Déduire de la relation précédente, dans l'hypothèse où la solution est suffisamment diluée pour que le volume total soit égal à celui du benzène, la relation donnant la masse molaire du polymère :

$$M_p = \frac{R.T.c_p}{\rho.g.h}$$

62- Rappeler ce qu'est le degré de polymérisation n du polymère, et donner la relation permettant de le calculer à partir de sa masse molaire M_p .

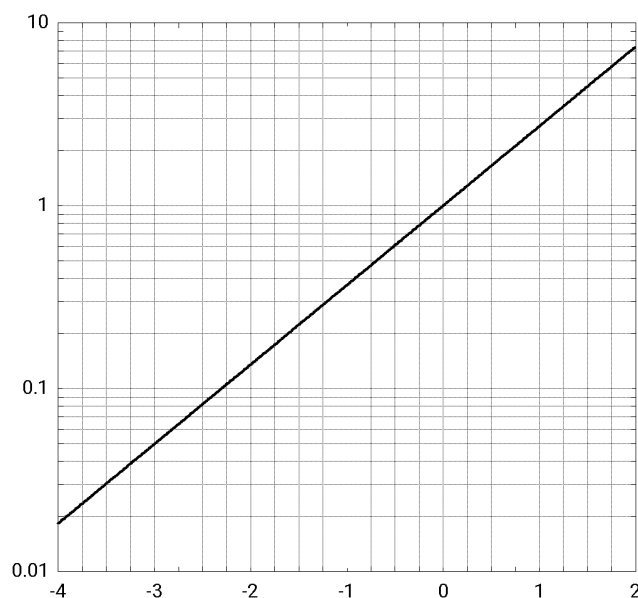
63- Pourquoi cette méthode ne peut-elle pas être utilisée dans le cas d'un polymère de polymolécularité différente de 1 ?

Annexes:

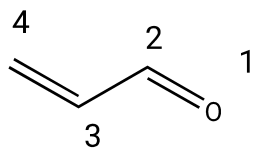
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

courbe $y = \exp(x)$



Données orbitales du système π de l'acroléine.



Chaque orbitale moléculaire s'écrit $\psi_j = \sum_{i=1}^4 c_i \varphi_i$

Energie	c_1	c_2	c_3	c_4
$E_4 = \alpha - 1,55\beta$	0,25	-0,60	0,65	-0,42
$E_3 = \alpha - 0,38\beta$	0,44	-0,56	-0,25	0,66
$E_2 = \alpha + 0,99\beta$	-0,58	-0,3	0,48	0,58
$E_1 = \alpha + 1,91\beta$	0,66	0,58	0,42	0,22

FIN DE L'ÉNONCÉ