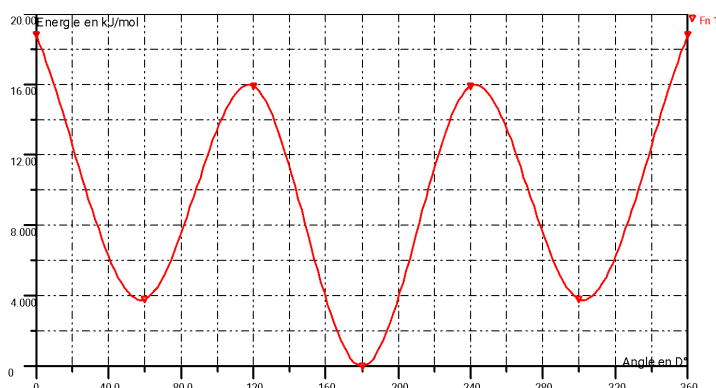
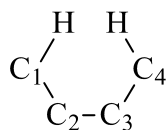


Premier Problème

I



1a.



1.b. L'angle entre l'horizontale et C1C2 est de $180 - 109.47 = 70.53^\circ$, l'angle entre cette même horizontale et HC1 est donc de $109.47 - 50.53 = 38.94^\circ$

La distance entre les deux H est donc de : $d(C-C) \cdot (1 + 2 \cos(109.47)) - 2d(C-H) \cdot \cos(38.94) = 86 \text{ pm}$. Elle est nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals de H.

2a.

Le rayon de Van der Waals du fluor est plus important que celui de H, mais on ne connaît pas la longueur de liaison. Elle doit être comparable à celle de CH. La répulsion stérique est donc plus forte, pimentée d'une bonne dose de répulsion électrostatique, la liaison CF étant fortement polarisée.

2b.

C'est au voisinage de 180° que la répulsion stérique est la plus faible, mais comme chaque liaison CF est un dipôle électrostatique important, la libre rotation autour de C2-C3 permet une optimisation de l'interaction entre ces dipôles et une tentative d'alignement contrecarrée par la répulsion stérique. C'est ainsi que l'on peut expliquer un angle 13° (sans le justifier quantitativement).

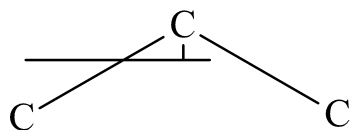
3a.

Le PE étiré et le PTFE cherchent à optimiser les énergies conformationnelles, ce qui leur fait adopter les conformations respectives IV et IV bis.

3b.

Pour faire un tour complet d'hélice, il suffit qu'une liaison CF effectue un demi tour. Cela demande $180/13$ rotations de 13° , soit environ 14 unités CF_2 .

3c. Par rapport à l'axe de l'hélice la liaison CC fait un angle de $180 - 109.47/2 - 90 = 35.26^\circ$ (triangle rectangle)



Cela fait une avancée le long de l'axe de $d(CC) \cdot \cos(35.26) = 124 \text{ pm}$.

Le pas de l'hélice est donc proche de 14 fois cela = 1.74 nm.

3d. Entre les conformations droite et gauche, il y a la barrière de la conformation IV, soit 0.6 kJ/mol pour un motif. Cela fait 14 fois plus par pas d'hélice : environ 8 kJ/mol.

Les deux hélices (pas à droite ou à gauche), sont, pour des édifices de même longueur, des énantiomères.

4.a

Frontière : changement d'état.

4b.

Relation de Clapeyron : $L_{1 \text{ vers } 2} = T dp/dT(V_{m,2} - V_{m,1})$.

4c.

Comme L est une grandeur positive, une pente positive indique un accroissement du volume molaire lors du changement d'état.

4d.

Sous la pression de 1 bar, on observe le passage de II à IV puis de IV à I.

5a.

II $\rightarrow$ IV : les masses volumiques indiquent un léger accroissement du volume molaire. On peut l'expliquer par des retournements aléatoires des sens d'enroulement des hélices (barrière assez faible), ce qui nuit à la cristallinité du polymère.

IV $\rightarrow$ I : la pente est plus forte, il y a des changements conformationnels plus importants qui nuisent à l'empilement des chaînes et donc augmentent le volume molaire.

5b.

Seule la haute pression peut compacter les chaînes en entraînant une conformation zigzag stricte. La phase III possède bien un volume molaire plus faible que la II (pente négative).

5c.

La fusion s'accompagne d'une destruction des cristallites et de passages à des conformations plus aléatoires dans la chaîne (de moins en moins d'hélices sur une grande longueur de chaîne).

6a.

Un polymère semi-cristallin présente des zones cristallisées (cristallites) et des zones amorphes.

6b.

La transition vitreuse correspond au seuil de température à partir duquel le polymère peut s'écouler, c'est à dire les chaînes se déplacer les unes par rapport aux autres.

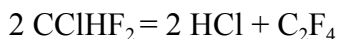
6c

hydrophobie : le ptfe est une molécule apolaire globalement qui va donc peu interagir avec l'eau, molécule très polaire.

lipophobie : l'apolarité du ptfe permet une approche des molécules peu ou apolaires, mais localement l'interaction entre les fluor chargés négativement et les autres molécules est peu favorable.

II

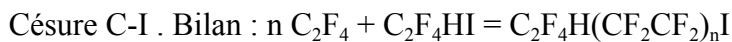
1.



2. Classique ! exemple peroxyde de benzoyle

III

1.



2a.

La masse molaire moyenne en nombre M_n est le barycentre des masses molaires avec les fractions molaires comme coefficients barycentriques. $M_n = .7 * 400 + 0.2 * 500 + 0.1 * 600 = 440$

2b.

La masse molaire moyenne en masse M_w est le barycentre des masses molaires avec les fractions massiques comme coefficients barycentriques. $M_n = .63 * 400 + 0.22 * 500 + 0.15 * 600 = 453$

2c.

L'indice de polymolécularité I est le quotient de M_n et de M_w . $I = 1.02$ (valeur faible).

IV

1

Dans l'amorçage le premier acte est limitant et entraîne la création quasi immédiate de 2 X-M° . ainsi $v_A = 2k_d[A_2]$.

2.

Il vient : $v_p = k_p [X\text{M}_n^\circ] [M]$.

3.

De même : $v_t = k_t [XM_n^\circ]^2$.

4.

Il vient $[XM_n^\circ] = (k_a/k_t [A_2])^{1/2}$.

5a.

$$DP_n = \frac{k_p [M]}{2k_t \sqrt{\frac{k_a}{k_t} [A_2]}}$$

5b

Moins y en a moins ça pèse ! (proverbe languedocien) que mon père aimait à citer en patois.

V

1. Cela doit rapporter énormément de points !

Il suffit de s'appliquer !

Amorçage : $CCl_4 + Fe^{2+} = FeCl^{2+} + CCl_3^\circ$ puis $CCl_3^\circ + M = CCl_3M^\circ$

Propagation : $CCl_3M_n^\circ + M = CCl_3M_{n+1}^\circ$

Transfert de chaîne : $CCl_3M_n^\circ + CCl_4 = CCl_3M_nCl + CCl_3^\circ$

Terminaison : $CCl_3M_n^\circ + FeCl^{2+} = CCl_3M_nCl + Fe^{2+}$.

2.

Dans $FeCl^{2+}$, nous avons du fer(III) et non du fer(II). Il y a donc oxydation du fer et réduction du carbone dans le premier acte puis l'inverse dans le dernier.