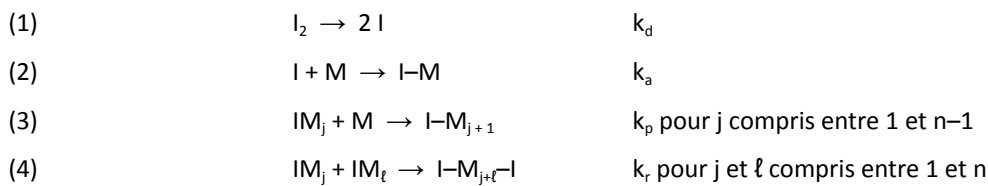


Partie A : Les polymères : Réactions de polyaddition

C'est dans les années 1920, avec les travaux de Staudinger (prix Nobel 1953), que la notion de polymère a été acceptée. De nombreux polymères actuellement couramment utilisés ont été découverts par ce chercheur, et depuis la fin de la seconde guerre mondiale, la production et l'utilisation des polymères comme matériaux de substitution ont connu un essor considérable. L'intérêt de la physico-chimie des polymères est tel que de nombreuses équipes travaillent encore dans ce domaine en pleine expansion.

A - Polymérisation radicalaire du chloroéthène ou chlorure de vinyle : $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

Le polymère obtenu est le polychlorure de vinyle (PVC) utilisé en particulier pour les conduites en plastique et le conditionnement de l'eau. Le PVC peut être obtenu par polymérisation radicalaire du monomère noté M, en solution, en utilisant comme amorceur l'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, noté I_2 , selon le mécanisme :



1. Écrire une équation donnant un PVC de degré de polymérisation n à partir du monomère. Justifier l'appellation « polyaddition ».
2. Dissociation de l'amorceur :
 - a) Rappeler la structure de Lewis de l'ion sulfate, puis donner la structure de Lewis de l'ion peroxodisulfate sachant qu'il existe dans sa structure une seule liaison peroxyde (liaison simple O-O et pas de liaison S-S).
 - b) Proposer une structure de Lewis pour I, radical anion, sachant que la liaison peroxyde est plutôt fragile.
3. Dans le mécanisme ci-dessus, identifier les phases caractéristiques d'une polymérisation en chaîne.
4. Les IM_j (j de 0 à n) sont des anions radicaux à qui l'on pourra appliquer le principe de l'état quasi-stationnaire.
 - a) Déterminer l'expression de la vitesse d'amorçage v_a (vitesse d'apparition de IM due à la phase d'amorçage en fonction de k_d et de la concentration molaire de I_2).
 - b) Dans le stade de terminaison, deux radicaux, identiques ou différents, réagissent entre eux pour donner une macromolécule. L'expérience suggère que les constantes de vitesse des réactions de terminaisons sont reliées par :

$$k_r = k_{j\ell} = 2 \sqrt{k_{jj} k_{\ell\ell}} \quad k_r = k_{j\ell} = 2 \sqrt{k_{jj} k_{\ell\ell}} \quad \text{soit} \quad k_{jj} = k_{\ell\ell} = \frac{k_r}{2} \quad k_{jj} = k_{\ell\ell} = \frac{k_r}{2}$$

Établir les équations résultant de l'application du principe de l'état quasi stationnaire à l'anion radical IM et à l'anion radical IM_j .

- c) Évaluer $\sum_{j=1}^n [\text{IM}_j] \sum_{j=1}^n [\text{IM}_j]$ en supposant que le degré de polymérisation n est très grand.
- d) Dans le cadre de l'hypothèse des chaînes longues (autrement dit les vitesses v_1 et v_2 sont négligeables par rapport aux vitesses de propagation) montrer que la vitesse de disparition du monomère s'écrit :

$$v = K [\text{I}_2]^{1/2} [\text{M}]$$

On explicitera K en fonction des données.

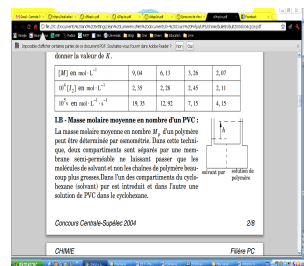
5. La polymérisation du méthacrylate de méthyle dans le benzène à 77 °C, en utilisant comme amorceur l'AIBN, obéit au même mécanisme. Montrer que les résultats expérimentaux suivants sont en accord avec ce mécanisme et donner la valeur de K.

[M] en mol.L ⁻¹	9,04	6,13	3,26	2,07
10 ⁴ [I ₂] en mol.L ⁻¹	2,35	2,28	2,45	2,11
10 ⁵ v en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	19,35	12,92	7,15	4,15

B - Masse molaire moyenne en nombre d'un PVC :

La masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_p$ d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymère beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane.

Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980 \text{ kg.m}^{-3}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre : ($g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$) :



6. Potentiel chimique

- Dans un mélange, pour le constituant B_i , donner l'expression de $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$.
- En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S , dans le compartiment de droite, à la pression P , en fonction de la fraction molaire du polymère x_p , de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).

- Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R , T , g , V_{mS} , x_p , h et p .
- Si c est la concentration du polymère, en masse par unité de volume, montrer que si la solution est suffisamment diluée :

$$c = x_p \frac{M_p}{V_{mS}}$$

- En déduire que si la solution est suffisamment diluée, la pression osmotique π vaut :

$$\pi = \rho gh = RT \frac{c}{M_p} \quad (\text{loi colligative de van't Hoff})$$

- Les valeurs de h , pour différentes concentrations c , à 25°C sont données ci-dessous :

$c \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h \text{ (cm)}$	0,47	0,92	1,78	2,94	3,63

Tracer sur papier millimétré π/c en fonction de c et en déduire la masse moyenne en nombre $\overline{M}_p$ du PVC ($R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

- Les masses atomiques molaires de H , C et Cl valant respectivement, en g.mol^{-1} , 1, 12 et 35,5, calculer le degré de polymérisation moyen (nombre moyen de monomère par chaîne) $\overline{DP}_n$ de ce PVC.

C - Existence d'une « température plafond » pour les polyadditions

On s'intéresse ici à l'étude thermodynamique de la polymérisation radicalaire de l' α -méthylstyrène $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, dont le mécanisme est identique à celui de la polymérisation du chlorure de vinyle.

12. Rappeler la condition thermodynamique pour qu'une réaction se produise.
13. Enthalpie standard de polymérisation
 - a) Donner l'expression de l'enthalpie standard de polymérisation par unité monomère $\Delta_p H^\circ$ en fonction de $\Delta_a H^\circ$, enthalpie standard de la phase d'amorçage (formation d'un I-M), de $\Delta_{pr} H^\circ$, enthalpie standard de la réaction de propagation, $\Delta_t H^\circ$ enthalpie standard de la réaction de rupture, et i degré de polymérisation de la chaîne obtenue.
 - b) À quoi se réduit $\Delta_p H^\circ$ lorsque le degré de polymérisation i est très grand ?
14. Écrire une étape de propagation et en déduire l'ordre de grandeur de $\Delta_p H^\circ$ sachant que les enthalpies de dissociation de liaison sont : $D_{\text{C-C}} = 347 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D_{\text{C=C}} = 610 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
15. Prévoir le signe de l'entropie de polymérisation par unité monomère. Justifier.
16. Température plafond :
 - a) Lors de la croissance d'une chaîne, en considérant que les activités de IM_j et IM_{j+1} sont sensiblement identiques, donner l'expression de $\Delta_p G$ en fonction de $\Delta_p H^\circ$, $\Delta_p S^\circ$ et de l'activité du monomère.
 - b) En déduire l'existence d'une « température plafond » T_{pf} dont on donnera l'expression, température en-dessous de laquelle il faut travailler pour que la polymérisation ait lieu, sachant que $\Delta_p S^\circ + R \ln a_M$ et $\Delta_p H^\circ$ sont négatifs.
 - c) Donner la valeur de cette température pour la polymérisation en masse (sans solvant) de l' α -méthylstyrène avec les données publiées dans *Journal of Polymer Science* : $\Delta_p H^\circ = 29,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_p S^\circ = 103,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $a_M = 7,57$ et $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

D - Exemple de polymérisation cationique

Le 2-méthylprop-1-ène ou isobutène peut être polymérisé par voie cationique en utilisant, pour amorcer la réaction, le chlorure d'aluminium AlCl_3 et des quantités infimes d'eau en solution dans un hydrocarbure halogéné comme CHCl_3 .

17. Amorçage de la polymérisation
 - a) Rappeler les formules de Lewis du chlorure d'aluminium et de l'eau (Z : H (1), O (8), Al (13)). Quelle(s) propriété(s) possède(nt) ces deux molécules leur permettant de réagir ensemble ?
Donner l'équation de cette réaction. Que dire de l'acidité de l'eau en présence du chlorure d'aluminium par rapport à celle de l'eau pure ?
 - b) En déduire l'étape d'amorçage de la polymérisation cationique.
 - c) Expliquer pourquoi la polymérisation cationique est bien adaptée pour ce monomère.
18. Croissance des chaînes et phase de terminaison
 - a) Proposer un mécanisme pour l'étape de propagation à partir d'une chaîne en croissance à j monomères.
 - b) Sachant que la réaction de rupture régénère un proton proposer un mécanisme pour cette étape et une structure pour l'extrémité du polymère ainsi obtenu.
19. Régiosélectivité de la liaison entre monomères
 - a) On peut réaliser des spectres RMN de polymères dans lesquels les singularités liées aux extrémités de chaîne et aux « erreurs » de polymérisation ne sont pas visibles. Proposer alors une allure (nombre de pics, multiplicité, rapports d'intégration) pour le spectre RMN ^1H du polyisobutène dans le cas où l'on ne considère que les couplages ^3J .
 - b) Le spectre RMN ^1H permet-il de faire la distinction entre le polymère à enchaînements tête-à-tête (liaison formée entre deux carbones 1 du monomère ou deux carbones 2 du monomère) et celui à enchaînement tête-queue (liaison formée entre un carbone 1 du monomère et un carbone 2 du monomère) ?