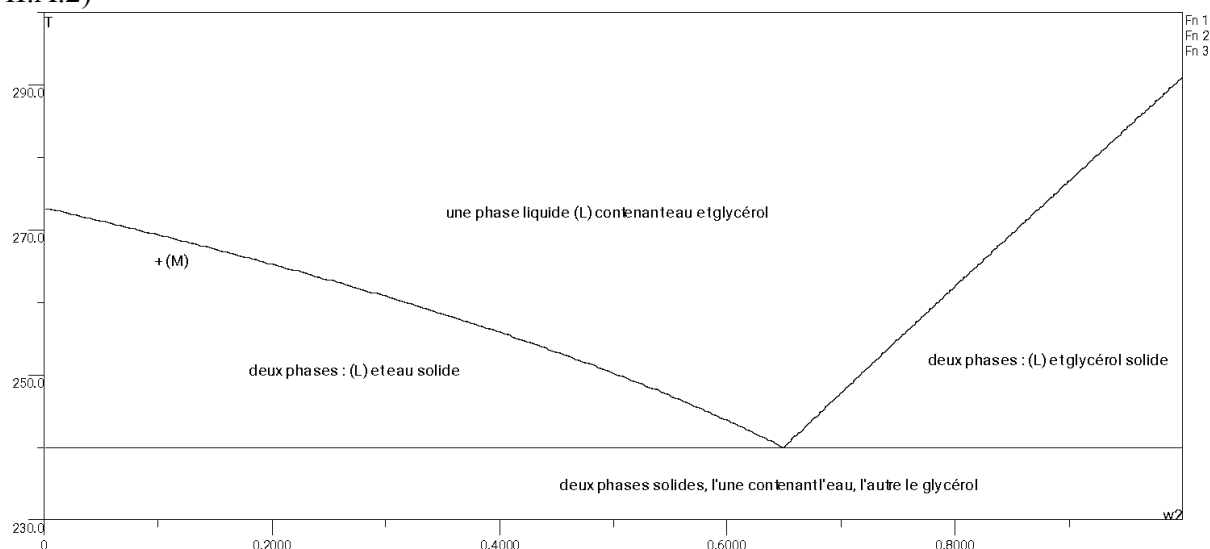


CENTRALE PC 2014
Proposition de corrigé succinct

II.A.1) L'eau et le glycérol sont des molécules polaires pouvant participer à des liaisons hydrogène.

II.A.2)



II.A.3) a) Phase solide $\mu_{1,s} = \mu_{1,s}^0$

Phase liquide $\mu_{1,l} = \mu_{1,l}^0 + RT \cdot \ln(1 - x_2)$

b) A l'équilibre le potentiel chimique de l'eau est unique soit :

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\mu_{1,s}^0 - \mu_{1,l}^0}{RT}$$

On dérive par rapport à la température (cf. relation de Van't Hoff) :

$$\frac{d \ln(1 - x_2)}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_1^0}{RT^2}$$

On intègre entre une température T et la température de fusion de l'eau :

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta_{fus} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_{fus,1}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$T = \left(\frac{1}{273} - 1.39 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 - x_2) \right)^{-1}$$

Soit numériquement :

$$x_2 = \frac{w_2}{w_2 + (1 - w_2) \frac{M_2}{M_1}}$$

c)

w_2	T_{exp} / K	x_2	T_{calc} / K
0,05	271	0,01019	272
0,40	258	0,115	261

La concordance entre les températures calculées et expérimentales est assez bonne. Les interactions entre molécules d'eau, entre molécules de glycérol et entre molécules d'eau et de

glycérol sont proches. Naturellement lorsque la teneur en glycérol augmente, on s'éloigne de l'idéalité (corps pur) pour l'eau.

II.A.4 cf. point M sur le graphe ($267,7 < 271,1$)

$$0,200 = \frac{m_{2,l}}{m_{2,l} + m_{1,l}} \text{ avec } m_{2,l} = 100 \text{ g}$$

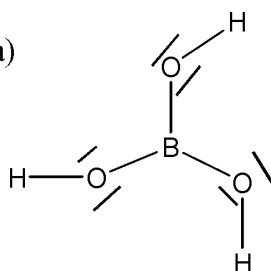
Une phase liquide contenant 100 g de glycérol et 400 g d'eau

Une phase solide contenant 500 g d'eau.

II.A.5) Un mélange eau/glycérol peut avoir une température de solidification inférieure à 0 °C ce qui diminue les risques de gel et donc de détérioration des circuits et des réservoirs.

De plus le glycérol ne présente pas vraiment un caractère acide donc les risques de corrosion sont peu importants.

II.B.1)a)



Autour de B : type AX_3

Les trois atomes d'oxygène et celui de bore sont dans un même plan.

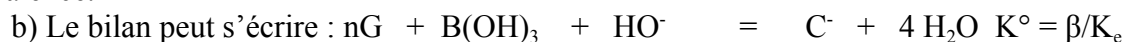
Autour de O : type AX_2E_2 : géométrie coudée



II.B.2) a) Avant l'équivalence, on observe l'allure classique d'une courbe de titrage pHmétrique d'un acide faible par un acide fort.

Le caractère acide de l'acide borique étant peu marqué, la réaction de titrage n'est pas vraiment quantitative, on n'observe donc pas un saut de pH au proche voisinage de l'équivalence

On peut aussi remarquer qu'à la demi équivalence le pH est proche de 9,2 ($\approx pK_A$), il est voisin de 11 après l'équivalence, il ne peut y avoir de saut de pH au proche voisinage de l'équivalence.



c) Le glycérol est introduit en fort excès, sa concentration à l'équilibre peut donc être considérée égale à sa concentration initiale $[G]_0$.

La réaction étant considérée comme quantitative, à la demi-équivalence $[C^-] = [B(OH)_3]$.

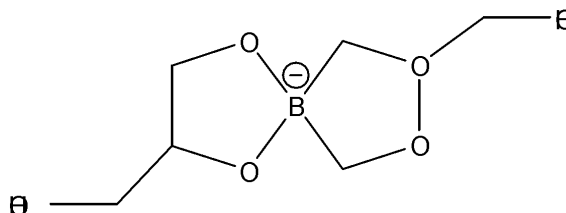
Dans ces conditions, on peut écrire $\beta = h/[G]_0^n$ soit $pH_{1/2} = -\log \beta - n \log [G]_0$

On réalise une régression linéaire en portant $pH_{1/2}$ en ordonnée et $\log [G]_0$ en abscisse.

Un coefficient de corrélation de 0,993 indique que la relation précédente est plutôt satisfaite.

On trouve $\beta = 5.10^{-8}$ et $n = 1,6$

d) Une valeur non entière de n peut surprendre. dans une première approche, on peut penser à la structure ci-contre :



Il reste un groupe hydroxyle par molécule de glycérol qui peut aussi se comporter comme un ligand vis à vis du bore ce qui permet d'interpréter une stœchiométrie inférieure à 2/1.

Si tous les atomes d'oxygène des molécules de glycérol se comportaient comme des ligands ; la stœchiométrie attendue serait de 4/3 soit 1,3. La valeur expérimentale de 1,6 laisse penser qu'une partie seulement de ces atomes d'oxygène participent à la complexation.

On peut aussi penser à la coexistence de plusieurs complexes.

Si vous avez mieux, je suis preneur. La chimie des composés oxygénés du bore a de grands secrets pour moi.

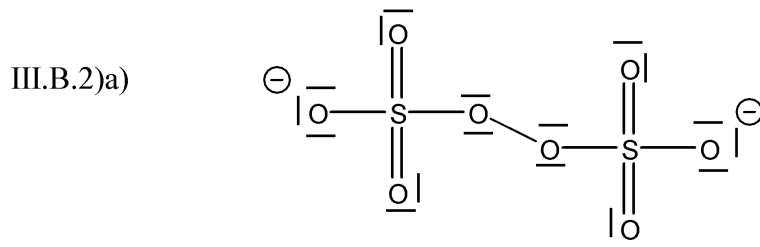
e) Avec la valeur de β trouvée plus haut, la réaction support de titrage a une constante d'équilibre $K^\circ = 5.10^6$ ce qui la rend presque quantitative. L'excès de glycérol joue dans le même sens. Le saut de pH est plus marqué car le pH avant l'équivalence est plus faible.

III.B.1)a) Il s'agit d'un mécanisme de polymérisation radicalaire en chaîne car la longueur de la chaîne polymérique augmente unité par unité.

b) $\overline{DP}_n$ est le nombre moyen de motifs constitutifs que contiennent les macromolécules du polymère. Par définition, il est égal au rapport du nombre d'unités monomères entrées en réaction par le nombre de chaînes.

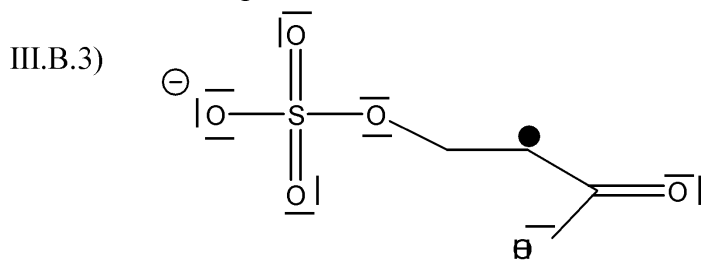
c) La courbe B est typique d'une polymérisation en chaîne où des macromolécules très longues peuvent se former dès les faibles taux de conversion.

La courbe A est caractéristique des polymérisations par étapes où seuls des oligomères se forment aux premiers instants du processus. La formation de ces oligomères fait que le taux de conversion atteint très rapidement une valeur très proche de 1.



b) En indiquant « prime » les grandeurs à 363 K, on a $t'_{1/2} = t_{1/2} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right)$
soit $t'_{1/2} = 20 \text{ min}$.

c) Une augmentation de température diminue le $\overline{DP}_n$. Au moins deux phénomènes participent à cette diminution. D'une part la recombinaison des radicaux s'en trouve facilitée ce qui diminue le facteur d'efficacité de l'amorceur. D'autre part, le nombre de chaînes polymériques en croissance augmente. En effet, l'amorçage étant l'étape de plus forte énergie d'activation, une élévation de température augmente davantage sa constante de vitesse que celle des autres étapes.



III.B.4)a) $v = - \frac{d[M]}{dt}$. La vitesse initiale est l'opposée de la pente à l'origine des courbes représentant $[M]$ en fonction du temps

b) On peut accéder à l'ordre partiel par rapport au monomère selon :

$$\ln v_0 = \ln(k[A_2]_0^\alpha) + \beta \ln [M]_0$$

Une régression linéaire de coefficient de corrélation égale à 0,99 conduit à $\beta \approx 1,36$ (valeur proche de 3/2)

c) On peut réaliser une série d'expériences où $[M]_0$ serait constante et où $[A_2]_0$ varierait. On procéderait comme plus haut.

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 5,2$$

III.B.5)a)

Il nous renseigne sur la distribution des longueurs des macromolécules dans le polymère

b) En négligeant les masses molaires des extrémités devant celle de l'unité de

$$\text{répétition } \overline{M}_{UR}, \text{ on peut écrire } \overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_{UR}}$$

$$(\text{Ici } \overline{M}_{UR} = M_{\text{acideacrylique}} = 72 \text{ g.mol}^{-1}, \overline{DP}_n = 4,3.10^3)$$

c) $[A_2]_0$ restant constant, on peut considérer, en première approximation, le nombre de chaînes polymériques aussi constant. Lorsque $[M]_0$ augmente, il en est de même du nombre de monomères qui réagit et, donc, du degré de polymérisation moyen.

d) Dans cette série, le nombre de monomère qui réagit est sensiblement constant et le nombre de chaînes augmente, donc le degré de polymérisation moyen diminue.

e) Lorsque la durée de réaction augmente, le nombre de molécules d'amorceur décomposées croît ainsi que le nombre de chaînes, donc le degré de polymérisation moyen diminue.

III.B.6)a) La polarité de l'acide polyacrylique ainsi que l'existence de nombreuses liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène des groupes carboxyle du polymère et les atomes d'hydrogène et d'oxygène des molécules d'eau sont à l'origine du fort pouvoir absorbant de ce polymère.

En présence de chlorure de sodium, le polymère entre en compétition avec les interactions ions/dipôle que l'eau peut établir avec les ions chlorure et sodium.

b) La fonctionnalité du triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle, égale à trois, permet de relier entre elles les chaînes polymériques des acides polyacryliques et donc la réticulation chimique.

c) La réticulation permet de mieux piéger les molécules d'eau entre les macromolécules. De plus, elle évite une dissolution des chaînes dans l'eau ce qui serait gênant pour une couche culotte.