

P1) A propos des dendrimères

Les dendrimères sont des polymères présentant deux particularités : ils ont une forme arborescente et ils constituent des macromolécules synthétiques parfaitement définies, c.a.d. de polymolécularité égale à 1. On étudie ici deux types de dendrimère.

1) Dendrimères de Vögtle

a) Ecrire le mécanisme de l'addition (1,4) d'une amine primaire sur l'acrylonitrile (prop-2-ènenitrile) conduisant à un composé **A**.

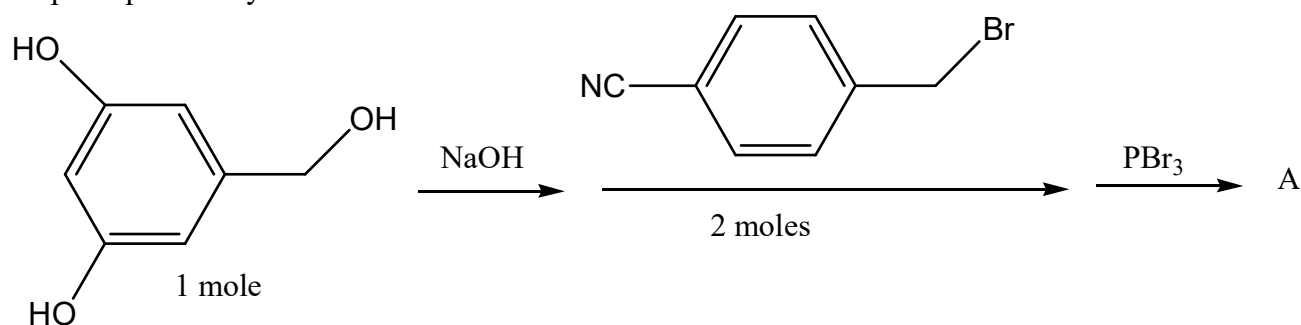
b) Le composé **A** réagit à son tour en addition (1,4) sur l'acrylonitrile. Représenter le composé **B** obtenu.

c) Les deux groupes nitrile du composé **B** sont réduits en amine primaire par NaBH_4 . Représenter le composé **C** obtenu.

d) Représenter le composé obtenu si on répète les étapes b) et c) et imaginer ce qu'on obtient après plusieurs répétitions de ce protocole.

2) Dendrimères de Fréchet

Le principe de la synthèse est le suivant :



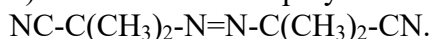
Représenter le composé **A**.

Pour la croissance du dendrimère, il faut faire réagir 2 moles de A sur 1 mole du triol de départ en milieu basique ... On voit que la croissance de ce dendrimère se fait par le cœur et pas par sa périphérie contrairement au cas précédent.

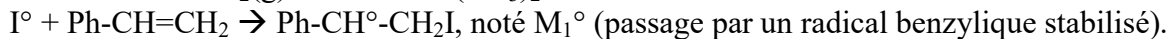
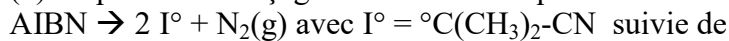
P2) Le polystyrène

1) On obtient l'éthylbenzène à partir de benzène et d'éthylène en présence du promoteur chloroéthane et du catalyseur AlCl_3 . L'éthylbenzène est ensuite déshydrogéné par chauffage à 600°C sur oxydes métalliques, en présence de vapeur d'eau pour donner le styrène (vinylbenzène ou phényléthylène). Ecrire les équations de ces deux réactions. Justifier la valeur élevée de la température et la présence de vapeur d'eau.

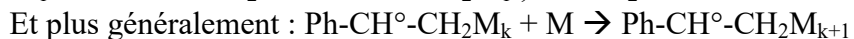
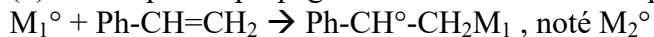
2) On s'intéresse à la polymérisation radicalaire du styrène initiée par l'AIBN



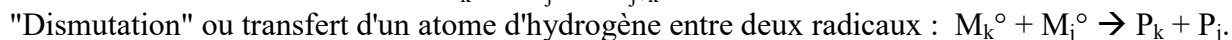
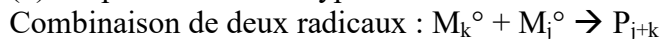
(*) La phase d'amorçage s'écrit schématiquement :



(*) Les étapes de propagation s'écrivent schématiquement



(*) On peut avoir deux types de réactions de terminaison (destruction de radicaux) :



Ecrire plus précisément les deux mécanismes de terminaison. En déduire le nombre d'atome d'azote présent dans les molécules de polymère selon le type de réaction de terminaison.

Un polymère de masse molaire moyenne $37800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ contient un pourcentage massique en azote de 0,075%. Quel type de terminaison a principalement eu lieu pour ce polymère ?

3) On utilise un autre amorceur présentant les caractéristiques suivantes : c'est un composé azoïque (comportant N=N) symétrique, sa masse molaire vaut $1200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la molécule comporte 34 atomes de

fluor ($M = 19 \text{ g.mol}^{-1}$ pour F). Montrer que si la terminaison se fait par recombinaison, le lien entre le pourcentage massique en fluor du polymère et son degré de polymérisation moyen en nombre $\langle DP_n \rangle$ est

$$\%F = 100.646 / (1172 + 104. \langle DP_n \rangle).$$

Pour $\langle DP_n \rangle = 100$, on a $\%F = 5,9$; conclure.

P3) Polymérisation de l'acrylonitrile

- 1) Proposer une allure pour le spectre RMN du propènenitrile (acrylonitrile : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$).
- 2) En IR, on observe pour l'acrylonitrile une bande vers 2225 cm^{-1} ; dans l'éthanenitrile (CH_3-CN), cette bande se situe vers 2250 cm^{-1} . Expliquer.
- 3) Proposer un initiateur pour la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile.
- 4) Proposer un mécanisme pour la polymérisation. Discuter de la stéréorégularité de l'enchaînement. Représenter le motif du polymère.
- 5) Montrer qu'il existe une température critique au dessus de laquelle la polymérisation ne se fait plus.
- 6) Pour la propagation, on donne $\Delta_r H^\circ = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -109 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (valeurs plausibles mais non vérifiées). Calculer T_C . Commenter la valeur de T_C et le signe de $\Delta_r H^\circ$ et de $\Delta_r S^\circ$.
- 7) Pour le méthacrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CN}$), on donne $\Delta_r H^\circ = -58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -149 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Expliquer ces différences.

P4) Polystyrène et polyamide

A) Préparation d'une résine acide (échangeuse de proton):

On réalise une polymérisation radicalaire du styrène ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$) avec 1 % de 1,4-divinylbenzène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$).

1) Pourquoi utilise-t-on du 1,4-divinylbenzène ?

On ajoute ensuite H_2SO_4 pour fonctionnaliser la résine; 10 % des groupes phényle sont alors substitués par des groupes acide sulfonique $-\text{SO}_3\text{H}$.

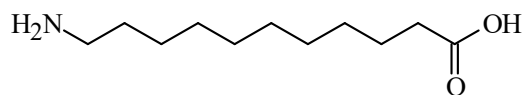
2) Utilisation de la résine

On fait passer 20 mL d'une solution saturée de PbCl_2 sur la résine obtenue, il se produit une réaction d'échange de cations. On récupère l'éluat que l'on titre avec de la soude ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Le volume équivalent est : $V_e = 6,3 \text{ mL}$.

Ecrire l'équation de la réaction d'échange d'ions. Ecrire l'équation de la réaction de dosage. En déduire la valeur du produit de solubilité de PbCl_2 .

B) Polyamide

1) Quel polymère obtient-on à partir du monomère suivant :



2) Quelle est la relation entre le degré de polymérisation moyen en nombre et le degré d'avancement ?

Le degré d'avancement est le rapport entre la quantité de monomères ayant réagi et la quantité initiale de monomère.

P5) A propos des dendrimères

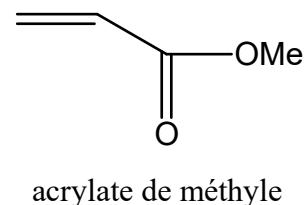
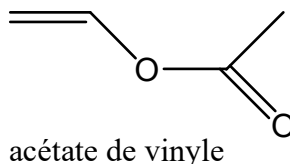
Les dendrimères sont des polymères présentant deux particularités : ils ont une forme arborescente et ils constituent des macromolécules synthétiques parfaitement définies, c.a.d. de polymolécularité égale à 1.

On étudie ici les dendrimères de Tomaglia :

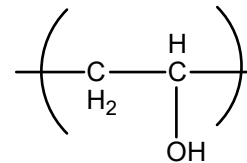
On fait réagir l'ammoniac sur l'acrylate de méthyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOMe}$) : représenter le triester obtenu (noté **A**) après trois additions (1,4) successives. Le composé **A** réagit sur une quantité triple d'éthane-1,2-diamine pour donner le composé **B** comportant trois groupes amide et trois groupes amine. Représenter **B** et préciser le mécanisme de sa formation. **B** est le dendrimère de génération 1. La croissance se poursuit à partir du composé **B** par des réactions en alternance avec l'acrylate de méthyle et avec l'éthane-1,2-diamine. Combien de groupes amine le dendrimère de génération 10 comporte-t-il ?

P6) Acrylate de méthyle et acétate de vinyle

- a) Les monomères suivants peuvent-ils polymériser par voie anionique ? Justifier.
 b) Un échantillon de polyacrylate de méthyle possède une masse molaire moyenne en nombre $\langle M_n \rangle = 25000 \text{ g.mol}^{-1}$.



- Calculer son degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$.
 c) Quel monomère permettrait d'obtenir le polymère dont le motif est représenté ci-contre (alcool polyvinylique) ? Peut-on effectivement obtenir ce polymère à partir de ce monomère ?
 d) Proposer une méthode permettant d'obtenir ce polymère à partir d'acétate de vinyle.



- e) Contrairement à la plupart des autres polymères vinyliques, l'alcool polyvinylique est très soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. Justifier.
 f) Par chauffage à 200°C , l'alcool polyvinylique se transforme par formation de ponts étheroxyde. Quel type de polymère obtient-on en cas de chauffage prolongé ? Comment évolue sa solubilité dans l'eau avec la durée de chauffage ?

P7) Détermination d'un indice de polymolécularité (d'après Polytechnique)

Une étude expérimentale fournit la répartition suivante pour différents polymères de courte chaîne (oligomères) de formule $X-(CF_2-CF_2)_i-Y$:

i	1	2	3
Pourcentage molaire	70	20	10
Masse molaire (g.mol^{-1})	400	500	600

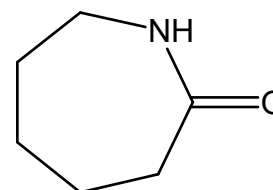
- a) Définir et calculer la masse molaire moyenne en nombre $\langle M_n \rangle$ du polymère obtenu.
 b) Définir et calculer la masse molaire moyenne en masse $\langle M_w \rangle$ du polymère obtenu.
 c) Déterminer la valeur de l'indice de polymolécularité du polymère obtenu.

P8) Le Kevlar

- a) Le Kevlar est obtenu par polycondensation entre l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique) et le 1,4-diaminobenzène. Représenter son unité de répétition.
 b) Ce polymère est-il plutôt amorphe ou cristallin ? Que peut-on prévoir concernant sa température de transition vitreuse ? Citer une application courante de ce polymère.

P9) Le nylon 6

- Le nylon 6 est obtenu par polymérisation du caprolactame.
 Montrer qu'on peut envisager deux voies de polymérisation : une polymérisation anionique (amorcée par exemple par un alcoolate) et une polycondensation.
 Représenter le motif (unité de répétition) du polymère.



caprolactame

P10) Polyéthylène

- Un polyéthylène (PE) obtenu par voie radicalaire présente une température de transition vitreuse $T_g = -100^\circ\text{C}$ et une température de fusion $T_{fus} = 115^\circ\text{C}$.
 a) Ce polymère est-il amorphe, semi-cristallin ou cristallin ?
 b) Représenter l'allure de son diagramme d'état : module d'Young E en fonction de la température.
 c) Industriellement, ce polymère est fabriqué sous forte pression (100 bars). Justifier ce choix.

P11) Etude cinétique de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

Soit M le monomère, le bilan schématisé s'écrit $n M \rightarrow M_n$ où n prend des valeurs variables.

a) On rappelle la schématisation du mécanisme radicalaire en chaîne :

Amorçage = initiation + transfert

initiation : $A \rightarrow 2 I^\circ$ constante k_d ; A est l'amorceur.

transfert: $I^\circ + M \rightarrow R_1^\circ$ vitesse $v_a = k_a[I^\circ][M]$

Propagations : $R_1^\circ + M \rightarrow R_2^\circ$; ... $R_{j-1}^\circ + M \rightarrow R_j^\circ$; ...

Ruptures ou terminaisons : $R_j^\circ + R_k^\circ \rightarrow M_{j+k}$

On suppose les constante de propagation, k_p , toutes identiques, et les constantes de terminaison, k_t , toutes identiques.

Par A.E.Q.S. appliquée à I° , exprimer v_a en fonction de k_d et $[A]$, la concentration en amorceur.

En appliquant l'A.E.Q.S. aux radicaux et en utilisant certaines approximations, montrer que la vitesse de disparition du monomère, v , a pour expression : $v = v_a + k_p[M].(2k_d[A]/k_t)^{1/2}$.

Dans le cas d'une chaîne longue, le deuxième terme, terme de propagation, est beaucoup plus important que le premier.

Dans tout ce qui suit, le monomère est le méthacrylate de méthyle et l'amorceur est l'AIBN. Initialement, $[A] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[M] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A 60°C , $k_d = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 705 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_t = 3,6 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) Exprimer la concentration en amorceur en fonction du temps. Calculer le temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale d'amorceur a été consommée. Conclure pour une durée de polymérisation de 1 heure.

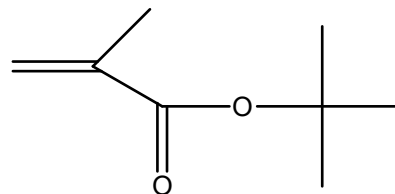
c) Calculer la concentration totale en centre actif ($\Sigma[R_j^\circ]$) et la durée de vie moyenne d'un centre actif.

d) Calculer la longueur cinétique de chaîne, L , définie comme le rapport de la vitesse de propagation à la vitesse d'amorçage. Comment varie-t-elle au cours du temps ?

e) Calculer la masse molaire moyenne en nombre en début de réaction en supposant que la terminaison se fait uniquement par couplage; la masse molaire du monomère valant $M_0 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$.

P12) Polymérisation anionique : contrôle d'un degré de polymérisation moyen

On polymérise du méthacrylate de tert-butyle en solution dans un solvant aprotique à la concentration $[M]_0 = 0,26 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de butyllithium à la concentration $[A]_0 = 0,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



a) Quel est le rôle du butyllithium ? De quel type de polymérisation s'agit-il ? Pourquoi est-elle possible avec ce monomère ? Ecrire le mécanisme en justifiant la régiosélectivité. Représenter le motif (unité de répétition) du polymère. Pourquoi parle-t-on ici de polymère vivant ?

b) Etablir la loi de vitesse ($v = -d[M]/dt$) en supposant l'amorçage instantané (donc la vitesse d'amorçage nulle après un temps très bref) et la réactivité des centres actifs indépendants de leur degré de polymérisation.

On mesure la concentration en monomère et le degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$, en fonction du temps :

temps/s	0	4	6	10	16	25	50
$[M]/\text{mol.L}^{-1}$	0,260	0,240	0,233	0,219	0,198	0,166	0,102
$\langle DP_n \rangle$		29	57	79	115	165	284

c) Montrer que la cinétique de polymérisation est bien d'ordre 1 par rapport au monomère et déterminer les valeurs de la constante apparente de vitesse et de la constante de propagation.

d) Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre $\langle DP_n \rangle$, en fonction de la concentration initiale en amorceur $[A]_0$, de la concentration initiale de monomère $[M]_0$ et de la concentration en monomère en cours de réaction, $[M]$. Vérifier graphiquement la relation obtenue avec les valeurs expérimentales de $\langle DP_n \rangle$.

e) Application : On veut obtenir, par voie anionique, un polybutadiène de masse molaire moyenne en nombre 35000 g.mol^{-1} . L'amorceur est le butyllithium à la concentration $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'hexane. On a mis au départ 20 mL de butadiène pur, liquide de densité $d = 0,65$. La masse molaire du butadiène vaut 54 g.mol^{-1} . L'amorçage est supposé instantané (de sorte que la vitesse d'amorçage devient rapidement

nulle). Calculer le volume de solution de butyllithium à ajouter afin d'obtenir le polymère souhaité pour un taux de conversion du monomère de 100%.

Le taux de conversion du monomère est $\tau = (n(M)_0 - n(M))/n(M)_0$.

P13) Polymérisation par étapes (2 monomères en quantités identiques)

On étudie une polymérisation par étapes en milieu homogène, à partir d'un mélange de deux monomères possédant chacun deux groupes fonctionnels identiques, notés schématiquement AA et BB. Un groupe fonctionnel A ne peut réagir qu'avec un groupe fonctionnel B. La réactivité des groupes A et B est supposée indépendante de la longueur des chaînes qui les portent.

Notations : N_A^0 et N_A sont les nombres de groupe fonctionnels A existant à $t = 0$ et à un instant quelconque, ces groupes fonctionnels étant présents dans les monomères, dans les oligomères ou dans les polymères. On définit de même N_B^0 et N_B . N_0 est le nombre total de monomères (AA et BB) initialement présents et N_t le nombre de chaînes (monomères, oligomères et polymères) présentes à l'instant t .

1) Etude d'un mélange équimolaire des deux groupes fonctionnels A et B ($N_A^0 = N_B^0$)

Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est défini comme le rapport entre le nombre de groupes A disparus à l'instant t au nombre initial de groupes A.

a) Exprimer N_A et N_B en fonction de N_A^0 et p .

b) Exprimer N_t en fonction de N_A^0 et p .

c) Le DP d'une macromolécule est le nombre **total** de monomères qu'elle contient (donc le double du nombre de motifs dans le cas étudié). Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre $\langle DP_n \rangle$, en fonction de p . A quelle condition $\langle DP_n \rangle$ prend-il une valeur élevée ?

2) Cinétique d'une polyamidification en milieu homogène

Les groupes fonctionnels $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$ sont pris en proportion stœchiométrique.

Toutes les étapes, schématisées par $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{NH}_2 \rightarrow \text{RCONHR}' + \text{H}_2\text{O}$, ont la même constante de vitesse k (indépendante de la longueur des chaînes). La vitesse volumique de disparition des groupes carboxyle est alors de la forme $v = k \cdot [-\text{COOH}] \cdot [-\text{NH}_2]$ où $[-\text{COOH}]$ et $[-\text{NH}_2]$ représentent les concentrations en groupe carboxyle et amine.

d) Etablir la loi de variation de la concentration $C = [-\text{COOH}]$ en fonction du temps et de la concentration C_0 à $t = 0$.

e) le polyamide est préparé à 280°C par réaction en masse (sans solvant) d'une mole d'hexane-1,6-diamine AA avec une mole d'acide hexanedioïque BB. L'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Après 5 heures de réaction, il s'est formé 21,3 g de polymère qui est récupéré et dosé par la soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; le volume équivalent est $v_e = 2,5 \text{ mL}$.

e-1) Représenter l'unité de répétition et calculer sa masse molaire. En déduire la masse molaire de l'unité monomère, qui est, dans ce cas, la moitié de la masse molaire de l'unité de répétition.

e-2) Déterminer le nombre moyen de fonctions acides par chaîne de polymère. En déduire la masse molaire moyenne en nombre, le degré de polymérisation moyen en nombre et le degré d'avancement p .

e-3) La masse volumique du mélange de monomères AA + BB vaut $\mu = 0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; calculer la valeur de la constante de vitesse de cette polycondensation.

P14) Polymérisation par étapes (2 monomères en quantités différentes)

On étudie une polymérisation par étapes en milieu homogène, à partir d'un mélange de deux monomères possédant chacun deux groupes fonctionnels identiques, notés schématiquement AA et BB. Un groupe fonctionnel A ne peut réagir qu'avec un groupe fonctionnel B.

Notations : N_A^0 et N_A sont les nombres de groupe fonctionnels A existant à $t = 0$ et à un instant quelconque, ces groupes fonctionnels étant présents dans les monomères, dans les oligomères ou dans les polymères. On définit de même N_B^0 et N_B . N_0 est le nombre total de monomères (AA et BB) initialement présents et N_t le nombre de chaînes (monomères, oligomères et polymères) présentes à l'instant t .

Les groupes A sont pris en défaut par rapport aux groupes B. Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est défini pour le groupe en défaut, c'est le rapport entre le nombre de groupes A disparus à l'instant t et le nombre initial de groupes A.

On définit le rapport stœchiométrique r par $r = N_A^0 / N_B^0$; par hypothèse, $r < 1$.

a) Exprimer N_A et N_B en fonction de N_A^0 , N_B^0 et p .

b) Exprimer N_t en fonction de N_A^0 , r et p .

- c) Dans le cas étudié, le DP d'une macromolécule est le nombre **total** de monomère qu'elle contient (ou le double du nombre de motifs). Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre $\langle DP_n \rangle$, en fonction de p et r . Que devient cette expression si $r = 1$?
- d) La polycondensation en masse d'un mélange formé de 1 mole d'acide hexanedioïque BB et d'hexane-1,6-diamine AA en défaut conduit, pour un degré d'avancement égal à 1, à un polymère (nylon) de masse molaire moyenne en nombre de 20000 g.mol^{-1} .
- d-1) Quelle est la nature des extrémités des chaînes ? Comment peut-on obtenir un degré d'avancement égal à 1 ?
- d-2) Représenter l'unité de répétition et calculer sa masse molaire. En déduire la masse molaire de l'unité monomère, qui est, dans ce cas, la moitié de la masse molaire de l'unité de répétition.
- d-3) Déterminer $\langle DP_n \rangle$ et la valeur du rapport stœchiométrique r .
- d-4) A partir de la formule établie au c), on constate que $\langle DP_n \rangle$ chute fortement avec l'écart à la stœchiométrie; par exemple, $r = p = 0,98$ donne $\langle DP_n \rangle = 33,4$. Comment réussit-on à respecter la stœchiométrie dans la préparation du nylon entre le diacide et la diamine ?

P15) Phénoplastes (HP)

Les résines phénoliques constituent la matière organique de nombreux matériaux composites (panneaux de particules de bois, panneaux isolants en fibre de verre).

- a) Le phénol, Ph-OH, réagit avec le méthanal en présence d'acide sulfurique pour donner deux composés isomères, A et B, de formule brute $C_7H_8O_2$. Représenter A et B et expliquer leur formation.
- b) Si on poursuit la réaction (chauffage en présence d'acide), on obtient un polymère tridimensionnel thermodurcissable nommé bakélite. Expliquer comment se forme ce polymère et représenter son allure.

P16) Polysiloxanes ou silicones

Thermiquement très stables, les silicones sont utilisés entre -50°C et 250°C . On les utilise notamment comme gaine des cordons d'alimentation électrique des appareils chauffant.

L'élément Si se situe sous l'élément C dans la classification périodique.

Le dichlorodiphénylsilane (Ph_2SiCl_2) traité par l'eau donne un composé A de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{SiO}_2$. En présence d'acide, A se polymérise par des réactions de type éthérisation.

- a) Ecrire l'équation bilan de formation de A. De quel type de réaction s'agit-il ?
- b) Proposer un mécanisme pour la polymérisation et représenter le motif du polymère.
- c) Ecrire l'équation bilan de formation d'une molécule de polymère à n motifs à partir de A.
- d) De quel type de polymérisation s'agit-il ?

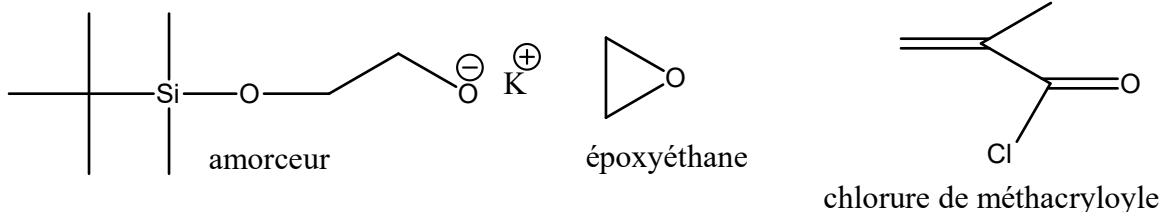
P17) Polymérisation cationique de l'isobutène

L'isobutène ou 2-méthylpropène peut être polymérisé par voie cationique, processus au cours duquel les intermédiaires réactionnels sont des carbocations obtenus par addition électrophile sur $\text{C}=\text{C}$. L'amorceur est le chlorure d'aluminium (AlCl_3) en présence d'une infime quantité d'eau. Le solvant est le trichlorométhane.

- a) Ecrire l'équation de la réaction mole à mole entre l'eau et le chlorure d'aluminium. En déduire l'étape d'amorçage de la polymérisation cationique.
- b) Proposer un mécanisme pour une étape de propagation en justifiant sa régiosélectivité.
- c) La réaction de rupture régénère un proton. Représenter une molécule de polymère précisant la nature du motif et des extrémités.
- d) En s'en tenant aux couplages ^3J et en ne tenant pas compte des protons des extrémités ou des irrégularités, indiquer l'allure du spectre RMN du polyisobutène.
- e) Le spectre RMN permet-il de distinguer ce polymère de celui où l'enchaînement serait du type tête-à-tête ?

P18) Synthèse d'un polymère greffé

- a) L'amorceur est introduit dans le THF puis de l'époxyéthane (ou oxyde d'éthylène, noté OE) est ajouté. Quel type de polymérisation se produit ? Donner la structure d'une chaîne macromoléculaire en mettant en évidence la structure de l'unité de répétition.



b) A la fin de la réaction, on ajoute un excès de chlorure de méthacryloyle. Quelle réaction se produit ? Ecrire la formule des chaînes ainsi obtenues.

c) On ajoute une solution aqueuse de fluorure de tétrabutylammonium Bu_4N^+ , $\text{F}^{(-)}$ en excès afin de transformer le groupe silylé en groupe $-\text{OH}$. La réaction est de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Ecrire l'équation bilan de cette réaction et préciser le rôle possible de l'ion tétrabutylammonium.

d) Le polymère est alors mis en solution dans le benzène avec du styrène en grand excès et du peroxyde de benzoyle. On chauffe à 60°C . Quel type de polymérisation se produit ? Préciser la structure des chaînes obtenues.

Aide : les chaînes radicalaires obtenues par polymérisation du styrène s'additionnent "parfois" sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$ apportée par le chlorure de méthacryloyle.

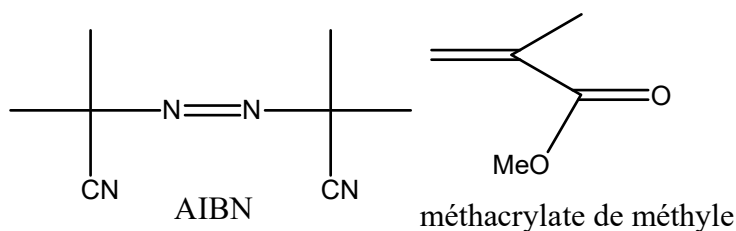
P19) Efficacité d'un amorceur

L'AIBN est un amorceur de polymérisation radicalaire (processus de polymérisation s'effectuant par des additions radicalaires successives). Par chauffage, il se décompose en deux radicaux I° ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}^\circ$) et en diazote (étape d'initiation). L'étape de transfert est une addition de I° sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du monomère pour donner un radical I-M° . Elle se schématise par l'équation : $\text{I}^\circ + \text{M} \rightarrow \text{I-M}^\circ$. L'ensemble initiation-transfert est appelé **amorçage**.

Les étapes de **propagation** sont de type : $\text{I-M}_k\text{-M}^\circ + \text{M} \rightarrow \text{I-M}_{k+1}\text{-M}^\circ$.

Quel que soit le type de **terminaison**, la quantité d'azote dans le polymère est égale à la quantité de I° à l'origine d'une chaîne. Parmi les radicaux I° créés lors de l'initiation, certains sont détruits avant d'avoir pu réagir sur une molécule de monomère.

On polymérise, à 60°C , 12,35 g de méthacrylate de méthyle en utilisant 0,2450 g d'AIBN, soit $1,4939 \cdot 10^{-3}$ mol. Après 660 s de réaction, on arrête la polymérisation et on récupère 1,928 g de polymère.



Ce polymère contient 0,0074 % d'azote en masse. La constante de vitesse de décomposition de l'amorceur vaut $k_d = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 60°C .

a) La réaction de décomposition de l'amorceur s'écrit schématiquement $\text{AIBN} \rightarrow 2 \text{I}^\circ + \text{N}_2$. Quelle est la quantité d'AIBN décomposé au bout de 660 s ? Quelle est la quantité de radicaux I° formés ?

b) Représenter le motif du polymère.

c) Déterminer la quantité de radicaux ayant servi à la construction des chaînes.

d) Définir et calculer l'efficacité f de l'amorceur.

P20) Copolymérisation et rapports de réactivité

On étudie la cinétique d'une copolymérisation en chaîne entre deux monomères A et B.

Les propagations peuvent être schématisées par l'écriture suivante :

$---\text{X}^* + \text{Y} \rightarrow ---\text{X-Y}^*$ où $---\text{X}^*$ représente un centre actif et Y un monomère. Le symbole * est à remplacer par \circ , + ou - selon le caractère radicalaire, cationique ou anionique de la polyaddition.

On utilise le modèle terminal dans lequel on considère que la réactivité de la chaîne vis à vis d'un monomère ne dépend que de la nature de l'unité terminale, cette approximation étant justifiée dans le cas des chaînes longues.

Selon que X et Y sont les monomères A ou B, les constantes de vitesse des étapes de propagation k_{XY} sont notées k_{AA} , k_{AB} , k_{BA} et k_{BB} .

On définit les rapports de réactivité des sites actifs :

pour $---A^*$: $r_A = k_{AA}/k_{AB}$ et pour $---B^*$: $r_B = k_{BB}/k_{BA}$.

a) En admettant que la vitesse de formation du centre actif $---A-B^*$ est égale à la vitesse de formation du centre actif $---B-A^*$ (c'est l'AEQS appliquée aux centres actifs), établir la relation :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] \cdot (r_A \cdot [A] + [B])}{[B] \cdot ([A] + r_B \cdot [B])}$$

On définit F_A la fraction molaire **instantanée** en unité A du copolymère formé à un instant donné : entre les temps t et $t + dt$, dn_A moles de A et dn_B moles de B sont incorporés au polymère et on a $F_A = dn_A / (dn_A + dn_B)$.

On définit f_A la fraction molaire en monomère A du mélange de monomères à l'instant t .

On appelle diagramme carré ou diagramme de composition le diagramme portant f_A en abscisse et F_A en ordonnée. Ce diagramme peut être tracé à partir de l'équation précédente.

b) Etablir la relation donnant F_A en fonction de f_A , r_A et r_B .

Remarque (ou aide) : Compte tenu des définitions données pour f_A et F_A , on a

$$f_A = [A] / ([A] + [B]) \text{ et } F_A = d[A] / (d[A] + d[B]).$$

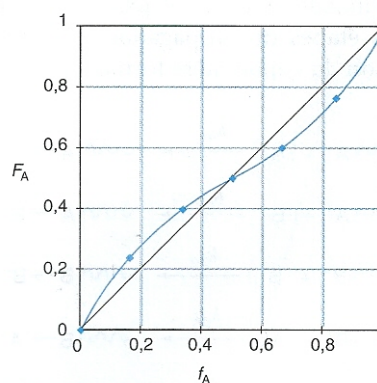
c) On s'intéresse à la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle.

Le diagramme de composition est représenté ci-contre.

Partant d'un mélange quelconque des deux monomères, on observe au cours du temps une "dérive de composition".

Expliquer ce terme.

Montrer qu'il existe un mélange de monomères pour lequel il n'y a pas de dérive de composition. Ce mélange est qualifié d'azéotrope. Justifier ce terme.



P21) Polymérisation par étapes d'un monomère bifonctionnel de type A-B

Le monomère est tel qu'un groupe fonctionnel A ne peut réagir qu'avec un groupe fonctionnel B.

a) Donner un exemple d'un tel monomère.

Soient N_0 la quantité de matière de monomères à $t = 0$ (début de la polymérisation) et N_t la quantité de matière (polymères, oligomères et monomères) restant à l'instant t . Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est défini comme le rapport du nombre de groupes fonctionnels disparus à l'instant t au nombre initial de groupes fonctionnels.

b) En supposant qu'il n'y a pas de réaction parasite détruisant les groupes fonctionnels, donner l'expression de p en fonction de N_0 et de N_t .

c) Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$, en fonction de p .

d) Quel doit-être le degré d'avancement pour obtenir un degré de polymérisation moyen en nombre de 50, valeur à partir de laquelle de nombreux polymères commencent à montrer des propriétés mécaniques suffisantes ? Conclure.

P22) Polymérisation par étapes d'un monomère bifonctionnel de type A-B

Le monomère est tel qu'un groupe fonctionnel A ne peut réagir qu'avec un groupe fonctionnel B.

Soient N_0 la quantité de matière de monomères à $t = 0$ (début de la polymérisation) et N_t la quantité de matière (polymères, oligomères et monomères) restant à l'instant t . Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est défini comme le rapport du nombre de groupes fonctionnels disparus à l'instant t au nombre initial de groupes fonctionnels.

a) En supposant qu'il n'y a pas de réaction parasite détruisant les groupes fonctionnels, donner l'expression de p en fonction de N_0 et de N_t .

b) Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$, en fonction de p .

On s'intéresse maintenant à la polymérisation de 1 mole d'acide-6-aminohexanoïque (contenant les groupes fonctionnels amine et acide carboxylique). Elle est effectuée à 200°C et sous courant de diazote de manière à éliminer l'eau gazeuse formée en cours de polymérisation. Au bout d'un certain temps, on arrête la réaction et on note une perte de poids du système de 17,88 g.

c) Déterminer la quantité d'eau formée. En déduire les valeurs du degré d'avancement p de la réaction de polymérisation et du degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$.

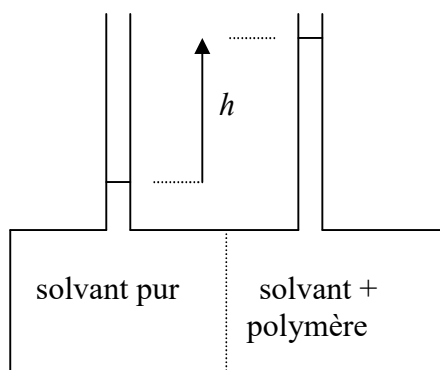
d) Déterminer la masse molaire M_0 du motif du polymère, en déduire la valeur de la masse molaire moyenne en nombre, $\langle M_n \rangle$.

e) On admet que la masse molaire moyenne en masse, $\langle M_w \rangle$, est donnée par la relation

$\langle M_w \rangle = M_0(1 + p)/(1 - p)$. Déterminer la valeur de $\langle M_w \rangle$ puis celle de l'indice de polymolécularité I sachant que $I = \langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$.

P23) Détermination de la masse molaire moyenne en nombre d'un PVC par osmométrie (Centrale)

La pression osmotique, notée π , est la différence de pression à l'équilibre de part et d'autre d'une membrane perméable uniquement à un solvant ; d'un côté de la membrane, le solvant est pur, de l'autre il contient un polymère. Le solvant considéré par la suite est le cyclohexane. La solution étant diluée est supposée idéale pour le solvant.



π est déterminée à partir de la dénivellation h par la relation $\pi = \rho \cdot g \cdot h$ où ρ est la masse volumique de la solution, assimilée à la masse volumique du solvant pur.

a) Exprimer le potentiel chimique μ du solvant en fonction de μ° , P , P° , T , x_p et V_m , x_p étant la fraction molaire du polymère dans la solution et V_m le volume molaire du solvant.

b) Ecrire la condition d'équilibre pour le solvant dans les deux compartiments à une même altitude. En déduire une relation entre les variables : R , T , g , V_m , x_p , h et ρ .

c) Soit C la concentration du polymère en masse par unité de volume, montrer que si la solution est suffisamment diluée, on a $C = x_p \cdot M_p / V_m$ où M_p est la masse molaire moyenne en nombre du polymère.

d) En déduire que si la solution est suffisamment diluée, la pression osmotique π vaut

$$\pi = \rho \cdot g \cdot h = RTC / M_p$$

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

C (g.L ⁻¹)	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h (cm)	0,47	0,92	1,78	2,94	3,63

Tracer la courbe π/C en fonction de C . En déduire la valeur de M_p .

On donne $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$, $\rho = 980 \text{ kg.m}^{-3}$ et $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

f) La masse molaire du motif $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ du PVC valant $62,5 \text{ g.mol}^{-1}$, déterminer la valeur du degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$ de ce PVC.

P24) Température plafond (Centrale 2004)

On s'intéresse à l'étude thermodynamique de la polymérisation radicalaire de l' α -méthylstyrène ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$). On en rappelle le mécanisme schématisé dans lequel A est l'amorceur et M le monomère :

Amorçage : $A \rightarrow 2 I^\circ$; $I^\circ + M \rightarrow IM$.

Propagation : $IM_j + M \rightarrow IM_{j+1}$. Terminaison : $IM_i + IM_j \rightarrow I-M_{i+j}-I$.

- a) Rappeler la condition thermodynamique pour qu'une réaction évolue dans le sens direct.
- b) Donner l'expression de l'enthalpie de polymérisation par unité monomère $\Delta_p H$ en fonction de $\Delta_a H$, enthalpie de la phase d'amorçage (formation d'un IM), $\Delta_{pr} H$ enthalpie de la réaction de propagation, $\Delta_t H$ enthalpie de la réaction de terminaison, et i degré de polymérisation de la chaîne obtenue.
- c) A quoi se réduit $\Delta_p H$ quand i est très grand ?
- d) Ecrire l'équation d'une étape de propagation et en déduire l'ordre de grandeur de $\Delta_p H$ sachant que les enthalpies de dissociation de liaison sont : $D_{C-C} = 347 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D_{C=C} = 610 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- e) Prévoir le signe de l'entropie absolue de polymérisation par unité monomère. Justifier.
- f) Lors de la croissance d'une chaîne, en considérant que les activités de IM_j et IM_{j+1} sont égales, donner l'expression de $\Delta_{pr} G$ en fonction de $\Delta_{pr} H^\circ$, $\Delta_{pr} S^\circ$ et de l'activité du monomère a_M .
- g) En déduire l'existence d'une "température plafond" T_{pf} dont on donnera l'expression, température au dessus de laquelle la polymérisation n'est pas possible, sachant que $\Delta_{pr} H^\circ$ et $\Delta_{pr} S^\circ + R \ln a_M$ sont négatifs.
- h) Donner la valeur de T_{pf} pour la polymérisation en masse (sans solvant) de l' α -méthylstyrène avec $\Delta_{pr} H^\circ = -29,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_{pr} S^\circ = -103,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $a_M = 7,57$ et $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

P25) Polymérisation par étapes : fonctionnalité supérieure à 2

On mélange N_1 molécules d'un monomère bifonctionnel AA et N_2 molécules d'un monomère trifonctionnel BBB de manière à avoir un mélange équimolaire en groupes fonctionnels A et B. Les groupes A réagissent uniquement avec les groupes B et on néglige les réactions intramoléculaires. Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est défini comme le rapport entre le nombre de groupes A (ou B) disparus à l'instant t au nombre initial de groupes A (ou B). On note N_0 le nombre total initial de monomères et N le nombre total de molécules (monomères, oligomères et polymères) existant à l'instant t .

- a) Donner la relation entre ces trois grandeurs.
- b) Le DP d'une macromolécule est le nombre **total** de monomères qu'elle contient. Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre $\langle DP_n \rangle$ en fonction de N_0 et N .
En déduire la relation liant $\langle DP_n \rangle$ et p . Montrer que l'on doit observer une prise en masse du milieu réactionnel pour une valeur de p inférieure à 1. La prise en masse correspondant à $\langle DP_n \rangle$ tendant vers plus l'infini.

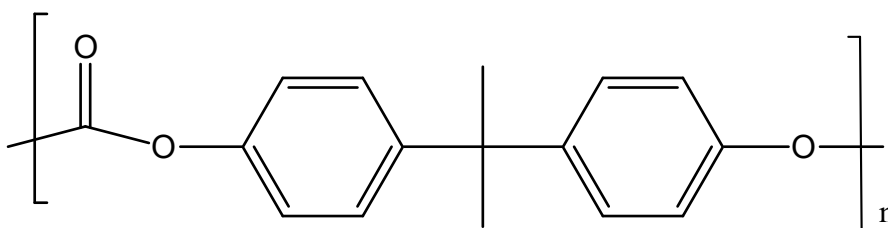
P26) Synthèse d'un polyester (oral X)

Soit le polymère ci-contre.

Est-il coloré?

Quel est son monomère?

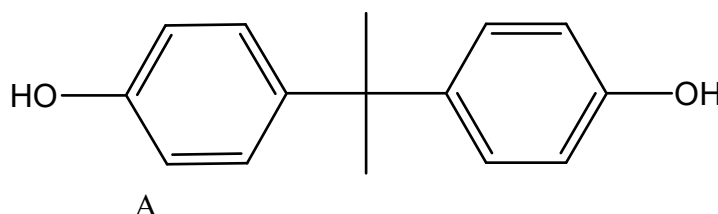
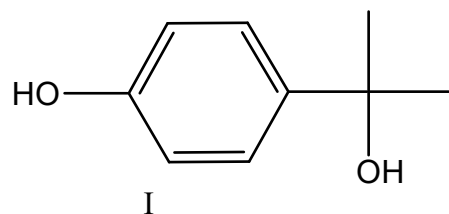
Proposer une synthèse du monomère à partir de phénol, d'iodométhane et de phosgène (COCl_2).



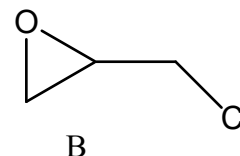
Remarque : l'iodométhane peut avantageusement être remplacé par la propanone.

P27) Synthèse d'un polyéther (oral X)

La réaction de l'acétone (propanone) sur le phénol en présence d'acide conduit à un composé A de formule $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ dont la structure est précisée ci-dessous.



La réaction de **A** sur **B** en milieu basique conduit à un polymère. Donner le motif de ce polymère en expliquant sa formation.



P28) Styrène et polystyrène (oral Centrale)

- 1) Quel est le nom UICPA du styrène ? Quel est le nombre d'électrons délocalisés sur la molécule, sur le cycle? Cette molécule est-elle aromatique ?
- 2) Proposer une synthèse du styrène à partir de bromobenzène et d'oxacyclopropane (époxyéthane). On précisera les conditions opératoires et les mécanismes.
- 3) Qu'obtient-on quand on traite le styrène par le bromure d'hydrogène en l'absence de radicaux. Même question avec le chlorure d'iode, ICl.
- 4) Pourquoi le mécanisme de polymérisation radicalaire du styrène est-il qualifié de tête à queue ?
- 5) On donne $T_g = 100^\circ\text{C}$ pour un polystyrène. Représenter l'allure de la courbe donnant l'évolution de son module d'Young en fonction de la température.
- 6) Pourquoi le polystyrène est-il tridimensionnel ?

P29) Polyméthacrylate de méthyle (oral Centrale)

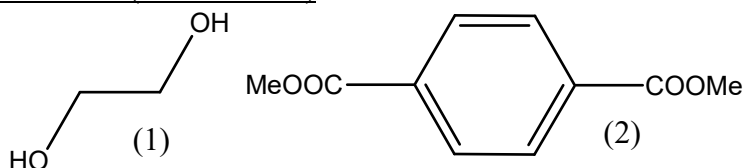
Le méthacrylate de méthyle a pour formule : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{COOMe}$.

- 1) a) La première étape de sa synthèse est l'addition de HCN sur la propanone. Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- b) On utilise en fait du cyanure de potassium et de l'acétone puis on acidifie progressivement par l'acide chlorhydrique. Justifier le protocole.
- c) Proposer un enchaînement synthétique conduisant au MMA.
- d) L'amorçage de la polymérisation est réalisé à l'aide de tertibutylolithium. Pourquoi la polymérisation anionique est-elle possible dans ce cas ? Préciser le mécanisme de la polymérisation ainsi que la structure du motif. Pourquoi parle-t-on de polymère vivant ? Quel type de solvant faut-il alors utiliser ?
- 2) On s'intéresse maintenant au système à l'équilibre. On note A l'amorceur et M le monomère. On note K_a la constante de l'équilibre $A + M = \text{AM}$. On considère que les équilibres successifs $\text{AM}_{k-1} + M = \text{AM}_k$ ont la même constante d'équilibre K. On note **n** le degré maximum de polymérisation des chaînes de polymère.
 - a) Exprimer la relation liant $[A]$, $[M]$, $[A]_0$, $[M]_0$, K_a , K et n .
 - b) Soit $\langle \text{DP}_n \rangle$ le degré de polymérisation moyen en nombre, justifier la relation $\langle \text{DP}_n \rangle = \{[M]_0 - [M]\} / \{[A]_0 - [A]\}$.

P30) Les bouteilles en PET et l'eau qu'elles contiennent (oral Centrale)

A : le PET

- 1) Les monomères du polyéthylène téréphtalate (PET) sont les composés (1) et (2).



Proposer une synthèse du composé (1) à partir d'éthylène et une synthèse du composé (2) à partir de 1,4-dibromobenzène et de méthanol.

- 2) Préciser le motif du polymère.
- 3) Ecrire le mécanisme de la polycondensation en présence d'acide. Pourquoi utilise-t-on le composé (2) plutôt que le diacide correspondant ?

B : aspect cinétique

4) On part d'un mélange des deux monomères en mêmes quantités. On désigne par C_0 la concentration initiale en groupe alcool et par C la concentration en groupe alcool au temps t. ($2C_0$ et $2C$ représentent alors les concentrations totales en groupe fonctionnel alcool et ester méthylique).

Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est le rapport entre le nombre de groupes alcool ayant réagi à l'instant t et le nombre initial de groupes alcool.

Donner la relation entre p , C et C_0 .

5) Soit v la vitesse volumique de disparition des groupes alcool; justifier et commenter l'expression $v = k.C^2$. Intégrer cette expression et en déduire une relation entre p , k , C_0 et t .

6) Le DP d'une macromolécule est le nombre **total** de monomères qu'elle contient (donc le double du nombre de motifs dans le cas étudié). Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$, en fonction de p ; en déduire la relation liant $\langle DP_n \rangle$ et le temps.

C : Détermination de $\langle M_n \rangle$ et $\langle DP_n \rangle$

La masse molaire du motif vaut 192 g.mol^{-1} . Le tableau ci-dessous donne la fraction molaire de chaque "coupe" du polymère et le nombre de motifs dans ces coupes :

nombre de motifs	5 - 10	10 - 15	15 - 20	20 - 25	25 - 30	30 - 35	35 - 40
fraction molaire	0,05	0,16	0,22	0,27	0,20	0,08	0,02

7) Calculer la masse molaire moyenne en nombre, $\langle M_n \rangle$.

8) En déduire la valeur de $\langle DP_n \rangle$.

D : propriétés physiques du PET

Le PET est un polymère linéaire, thermoplastique à caractère semi-cristallin. Ses températures caractéristiques sont approximativement $T_g = 56^\circ\text{C}$ et $T_f = 260^\circ\text{C}$.

Allure de la courbe représentant le module d'Young en fonction de la température ?

E : Dans cette bouteille, il y a de l'eau et des ions, notamment HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Proposer une méthode précise de dosage pour chaque type d'ion; quelles électrodes doit-on utiliser ?

P31) Styène, polystyrène et copolymérisation (oral Central, HP)

I. Styène (ou vinylbenzène ou phényléthylène)

1. Quel est le nombre d'électrons délocalisés dans la molécule ? Dans le cycle ?

La molécule est-elle aromatique ?

2. Préciser les conditions opératoires adaptées au passage du benzène au bromobenzène.

On fait réagir le bromobenzène avec du magnésium dans de l'éther éthylique anhydre. On obtient **B**. **B** réagit sur l'époxyéthane pour donner **C**. Après hydrolyse et déshydratation, **C** donne **D**. Identifier **B**, **C**, et **D**.

3. Quel produit obtient-on par addition radicalaire de HBr sur le styrène ?

4. On fait réagir ICl sur le styrène. Mécanisme, produits et stéréochimie ?

5. La polymérisation radicalaire du styrène se fait tête à queue, pourquoi ?

6. Si cette polymérisation s'effectue en présence de paradivinylnbenzène, on forme une macromolécule tridimensionnelle ; justifier.

7. On considère la polymérisation radicalaire du styrène : $P_n \cdot + M = P_{n+1} \cdot \quad \Delta_p H^\circ$

On donne $D^\circ(\text{C}=\text{C}) = 610 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $D^\circ(\text{C}-\text{C}) = 347 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En déduire une valeur approchée de $\Delta_p H^\circ$.

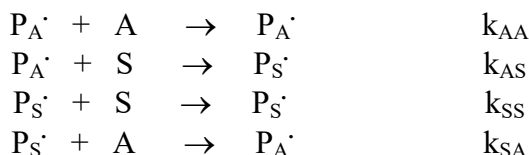
Dans la littérature, on trouve une valeur de $-69,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, comment expliquer cette différence ?

8. On donne $\Delta_p S^\circ = -101 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. On appelle T_{pl} la température plafond à partir de laquelle la réaction devient thermodynamiquement défavorisée. Calculer T_{pl} .

9. Le polystyrène est obtenu à l'état amorphe. Donner l'allure de la courbe représentant les variations du module d'Young en fonction de la température.

10. Que devient cette courbe si la polymérisation a lieu en présence de paradivinylnbenzène ?

11. On note S le styrène et A un autre monomère. On considère les réactions suivantes :



où $P_A \cdot$ (resp $P_S \cdot$) désigne une chaîne terminée par A \cdot (resp S \cdot)

Exprimer le rapport $d[M_A]/d[M_S]$ en fonction de $[M_A]/[M_S]$ et de $r_A = k_{AA}/k_{AS}$ et $r_S = k_{SS}/k_{SA}$

$[M_A]$ désigne la concentration en monomère A.

12. Montrer que ce rapport peut se mettre sous la forme :

$$d[M_A]/d[M_S] = \frac{r_A x + 1}{1 + r_S / x} \quad \text{où } x = [M_A]/[M_S]$$

13. Que se passe-t-il si $r_A = r_S = 1$? si $r_A < 1$ et $r_S < 1$?

P32) Thermochimie des polyamides et des polyacrylamides (Oral CCP)

1) Pour la réaction $RNH_2 + R'COOH = RNH-CO-R' + H_2O$, on donne $\Delta_r H^\circ = -58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $K = 81$.

On étudie la formation d'un polyamide à partir du monomère $H_2N-(CH_2)_4-COOH$.

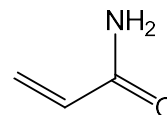
a) On part de n_0 mole de monomères ; soit n le nombre de fonctions acide carboxylique restant à l'équilibre ; on pose $p = (n_0 - n)/n_0$; montrer que le degré de polymérisation moyen en nombre est égal à $1/(1 - p)$.

b) Montrer que $K = p^2/(1 - p)^2$; exprimer p en fonction de K .

c) Que se passe-t-il si on élimine l'eau au fur et à mesure ?

d) Que se passe-t-il si on laisse la température évoluer ?

2) On étudie la polyaddition de la molécule ci-contre (initialement, il y a n_0 mole de monomères). Au-dessus de 75°C , cette molécule se dissocie. On donne les enthalpies standards de dissociation de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: 620 pour $C=C$ et 375 pour $C-C$.



a) Calculer l'enthalpie standard de branchement d'un monomère ; en réalité, on trouve $\Delta_r H^\circ = -83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; expliquer cette différence.

b) Soit $c_{p,m}^\circ$ la capacité calorifique molaire du monomère : $c_{p,m}^\circ = 2,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; l'enceinte est calorifugée et a une capacité thermique $C_{cal} = 10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Comment déterminer simplement C_{cal} ?

c) Montrer que, si la transformation est adiabatique et la réaction quantitative alors :

$$T_f = T_0 - n_0 \Delta_r H^\circ / (C_{cal} + n_0 c_{p,m}^\circ).$$

d) AN : $T_0 = 25^\circ\text{C}$ et $n_0 = 1 \text{ mol}$; conclusion ?

e) On travaille en solution dans l'eau ; Quelle doit être la concentration initiale en monomère pour que T_f ne dépasse pas 50°C ? On donne $c_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

f) Représenter le polymère obtenu.

P33) Variance d'une distribution (oral Centrale)

On considère un homopolymère dont le motif est de masse molaire M_0 . P_i est une molécule de polymère de longueur de chaîne i (ou comportant i motifs).

a) Exprimer w_i , fraction massique en polymère P_i dans le mélange, en fonction des masses molaires des polymères.

Exprimer w_i en fonction de sa fraction molaire x_i et du degré de polymérisation moyen en nombre, dans le cas d'un homopolymère dont le motif est de masse molaire M_0 .

b) Exprimer la masse molaire moyenne en masse en fonction des masses molaires des polymères et de la masse molaire moyenne en nombre.

c) Définir la variance et l'écart-type de la distribution des masses molaires. Déterminer l'expression de la variance en fonction de la masse molaire moyenne en nombre et de la masse molaire moyenne en masse. En déduire l'expression de l'indice de polymolécularité en fonction de la variance et de la masse molaire moyenne en nombre.

d) Commenter les expressions obtenues.

P34) Les résines urée-formol (Oral Centrale)

Les résines urée-formol sont préparées en phase aqueuse légèrement basique à partir de méthanal et d'urée ($H_2N-CO-NH_2$).

La synthèse peut s'opérer à partir des solutions aqueuses des comonomères. Le formaldéhyde possédant de fortes propriétés sensibilisantes et irritantes, il est nécessaire de se protéger de ces effets. Le processus se déroule en deux phases :

* prépolymérisation : formation de précurseurs méthylolés (portant le groupe $-CH_2OH$ conférant la solubilité) en milieu légèrement basique en présence de catalyseurs ;

* polymérisation : durcissement du sirop en milieu non basique à froid. Éventuellement, un chauffage du sirop (condensation physique et chimique) sous pression permettra d'obtenir un produit final tridimensionnel (réseau) fortement réticulé.

Questions

a) Le pK_a de l'urée en tant qu'espèce acide est voisin de 13. Justifier cette valeur en la comparant au pK_a de la propanone (voisin de 22) et au pK_a de NH_3 (couple ammoniac/amidure, voisin de 35).

- b) Ecrire le mécanisme de formation d'un précurseur méthylolé (prépolymérisation).
- c) Proposer un mécanisme pour la polymérisation et représenter une ébauche de structure pour le polymère.
- d) Justifier le caractère réticulé du polymère. Quelle est la fonctionnalité du méthanal dans cette polymérisation ? Quelle est la fonctionnalité de l'urée dans cette polymérisation ?
- e) Tracer la courbe donnant le module d'Young d'un polymère réticulé en fonction de la température.
- D'après le programme, l'étude des propriétés mécaniques ne concerne que les thermoplastiques et les élastomères. Cette question est donc hors programme.*

P35)