

ELEMENTS DE CORRECTION CHIMIE ORGANIQUE 2
EXAMEN L3 SPI Chimie-Matériaux 1^{ère} session S5 - mardi 15 déc. 2014

I) Des rapports de réactivité aux diagrammes de composition /5 pts

a) Expression générale de Finemann-Ross ? /1 pt

$$X = \frac{1 + r_{Ax}}{1 + r_B/x} \Rightarrow X \left(1 + \frac{r_B}{x}\right) = 1 + r_A x \text{ d'où } \frac{X-1}{x} = r_A - r_B \frac{X}{x^2}$$

X est le rapport molaire au sein des chaînes copolymères initialement formées

X est le rapport molaire des monomères A et B introduits initialement dans le réacteur

r_A et r_B sont les rapports de réactivités des monomères A et B. Ils dépendent uniquement des constantes de vitesses impliquées dans la propagation radicalaire entre macroradical en croissance et monomère A ou B.

$$\text{on pose } x = \frac{[A]}{[B]} ; X = \frac{d[A]}{d[B]}$$

b) Méthode de calcul de Finemann-Ross pour déduire r_A et r_B ? /1pt

A partir de plusieurs valeurs de $x=(A)_0/(B)_0$ et les X correspondants déduits d'une campagne d'essais expérimentaux, les termes $\frac{X-1}{x}$ et $\frac{X}{x^2}$ sont calculés, puis représentés graphiquement. L'analogie est faite entre pente/ordonnée à l'origine de la droite de régression $\frac{X-1}{x} = f\left(\frac{X}{x^2}\right)$ et l'équation de Finemann-Ross

$$\frac{X-1}{x} = r_A - r_B \frac{X}{x^2}$$

Ainsi, r_B correspond dans ce calcul à la pente de la droite obtenue et r_A correspond à l'ordonnée $\frac{X}{x^2} = 0$

Le calcul doit être recommencé ensuite en prenant $1/x$ au lieu de x (soit $x=(B)_0/(A)_0$) et les nouvelles valeurs de X associées (X devient $1/X$). Cet artifice permet de considérer ici l'équation $\frac{X-1}{x} = r_B - r_A \frac{X}{x^2}$

Ainsi r_A correspond désormais à la pente de la droite obtenue et r_B correspond à l'ordonnée $\frac{X}{x^2} = 0$

Enfin, ce sont les moyennes arithmétiques de r_A et r_B (déduites pour chacun des deux graphiques) qui sera prise comme valeurs définitives.

Cette méthode mathématique permet de lever les problèmes de distribution statistique des points expérimentaux souvent constatés par Finemann et Ross.

c) Intérêt des diagrammes 1 et 2 ? /1 pt

Ces diagrammes permettent de prévoir la composition initiale des chaînes copolymères qui se forment pour une fraction molaire initiale choisie en monomère. On note que les fraction molaires sont respectivement : $f_A=(A)_0/((A)_0+(B)_0)$ pour les monomères introduits initialement et $F_A=(A)/((A)+(B))$ pour les monomères insérés au sein des chaînes polymères formées.

Par exemple, si la courbe est au dessus de la composition azéotropique ($F_A=f_A$), cela signifie que l'on consomme plus vite du A que du B lors de la construction des chaînes polymères. Si la courbe est proche de cette droite, alors on peut obtenir aisément un copo « AB » à 50/50.

En bilan, on constate que le diagramme 1 implique un monomère A plus réactif que B, ce qui n'est pas le cas dans la copolymérisation illustrée par le diagramme 2. Les courbes sont représentatives des limites de composition possibles.

d) *Diagramme 1* : f_A correspondant à la compo azéotropique ? /2 pts

La composition azéotropique correspond à $X=x$ ou $F=f$. On peut ainsi écrire une expression pour calculer x en fonction de r_A et r_B :

$$X = \frac{[A]}{[B]} = x = \frac{1 + r_A x}{1 + r_B/x} \Rightarrow 1 + r_A x = x + r_B \Rightarrow (1 - r_A)x = 1 - r_B \Rightarrow x = \frac{1 - r_B}{1 - r_A}$$

On peut déduire ainsi une expression pour calculer f_A en fonction de r_A et r_B :

$$F_A = f_A = \frac{x}{1+x} = \frac{\frac{1-r_B}{1-r_A}}{1 + \frac{1-r_B}{1-r_A}} \Rightarrow f_A = \frac{1-r_B}{1-r_A+1-r_B} \Rightarrow f_A = \frac{1-r_B}{2-r_A-r_B}$$

Application numérique : $r_A=0,22$ et $r_B=0,35$, on trouve $x=0,83$ et $f_A=0,45$

e) *Diagramme 2* : f_A correspondant à la compo azéotropique ?

$r_A=2,0$ et $r_B=2,7$: on trouve $x=0,59$ et $f_A=0,37$

II) Homopolymérisation /10 pts

2.1) Calcul des masses molaires moyennes de P /2,5 pts

V_i	h_i	$\text{Log}(M_i)$	M_i	$M_i \cdot h_i$	h_i/M_i
125	45	4,5	3405063	153227830	1,322E-05
130	85	4,2	1708020	145181684	4,977E-05
135	170	3,9	814041	138386903	2,088E-04
140	80	3,6	365616	29249268	2,188E-04
145	28	3,3	153158	4288421	1,828E-04
150	5	3	59049	295245	8,468E-05
Sommes	413			470629351	7,581E-04
			$M_n = 544770$	g/mole	
			$M_w = 1139538$	g/mole	

Origine des expressions ? La méthode de détection permet de dire que h_i est proportionnel à $N_i M_i$ grammes de polymère au sein du détecteur. Ainsi, on peut dire que $h_i = K \cdot N_i M_i$ où K n'est qu'une constante qui s'élimine dans les expressions de M_n et M_w classiques :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum h_i}{\sum h_i/M_i} \text{ et } \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i}$$

2.2) Synthèse de (P)

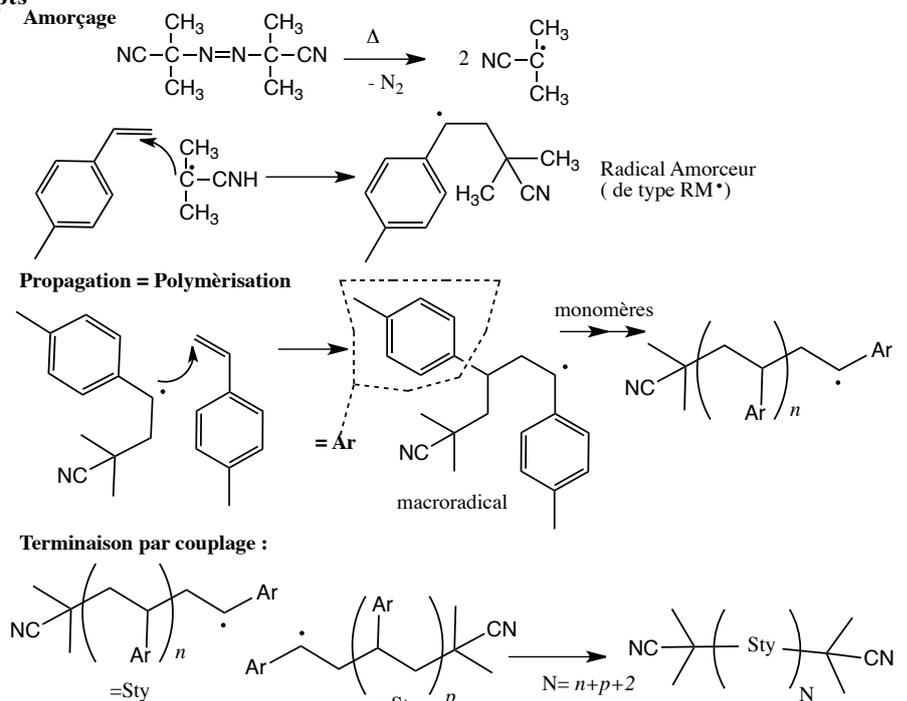
a) M_n pour $^2(P)$? /1,5 pts

Relation utile: $\frac{1}{M_n} = \sum w_i M_i$

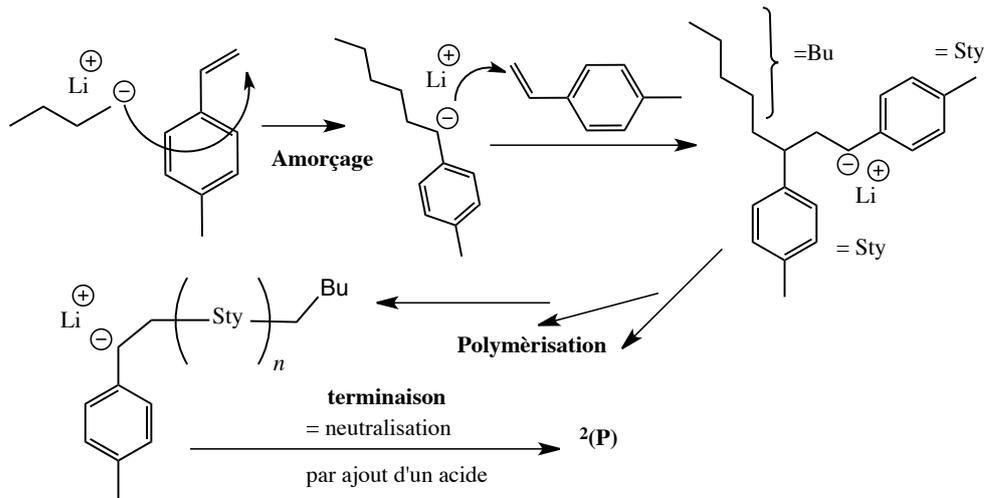
Constat : La masse moyenne du polymère $^1(P)$ est **près de 10 fois plus importante** que celle du polymère $^2(P)$ estimé ici à 96051 g/mole. En voie anionique, les chaînes en croissance sont stables car sous forme de sels nucléophiles. Elles ont donc le temps de grandir... Par voie radicalaire en solution, la durée de vie des macroradicaux étant très courte (quelques secondes voire millisecondes), la croissance des chaînes se termine rapidement par couplage sans avoir le temps de consommer trop de monomères. Ainsi, les chaînes polymères sont plus courtes, le M_n plus faible.

	M_i	w_i	w_i/M_i
1	500000	0,15	0,0000003
2	250000	0,25	0,000001
3	180000	0,2	1,11111E-06
4	50000	0,4	0,000008
		somme	1,04111E-05
	$M_n =$	96051	g/mole

b) Mécanismes méthodes (1) : /1,5 pts



Mécanismes méthodes (2) : /1,5 pts



- c) Vitesse de polymérisation (mol/L.s⁻¹) dans la méthode (2) : /1 pt
 (A)₀ = 0,001 mole/L ; f = 0,55 ; (M) = 5 mol.L⁻¹ ; k_d = 0,85.10⁻⁵ s⁻¹ ; k_p = 176 L.mol⁻¹ s⁻¹ ; k_t = 7,2.10⁷ L.mol⁻¹ s⁻¹

$$EQS: V_{\text{amorçage}} = 2fk_d[A]_0 \simeq V_{\text{terminaison}} = k_t[M^\ominus]^2 \Rightarrow [M^\ominus] = \sqrt{\frac{2fk_d[A]_0}{k_t}}$$

$$V_{\text{polymérisation}} = k_p[M][M^\ominus] = k_p[M]\sqrt{\frac{2fk_d[A]_0}{k_t}} = 176 \times 5 \sqrt{\frac{2 \times 0,55 \times 0,85 \cdot 10^{-5} \times 0,001}{7,2 \cdot 10^7}} = 4,375 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- d) Temps nécessaire pour atteindre 10% de conversion ? /1 pt

$$V_{\text{polymérisation}} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^\ominus] = K[M] \text{ avec } K = k_p[M^\ominus]$$

$$K = k_p \sqrt{\frac{2fk_d[A]_0}{k_t}} = 176 \times \sqrt{\frac{2 \times 0,55 \times 0,85 \cdot 10^{-5} \times 0,001}{7,2 \cdot 10^7}} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = -Kt = \text{expression issue de l'équation différentielle: } -\frac{d[M]}{dt} = K[M]$$

Après 10% de conversion, il reste 90% de monomères. On peut donc écrire :

$$\ln \frac{[0,9]}{[1]} = -8,75 \cdot 10^{-3} \times t \text{ soit temps nécessaire } t = 70,6 \text{ secondes}$$

- e) Conversion atteinte après 10h de réaction ? /1 pt

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = -Kt \Rightarrow \frac{[M]}{[M_0]} = e^{-Kt}$$

$$\text{Conversion } Q = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \Rightarrow Q(t) = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - e^{-Kt} \Rightarrow Q = 1 - e^{-8,75 \cdot 10^{-3} \times 3600 \times 10} = 1$$

La conversion est donc complète pour t=10h.

Remarque : A partir de quel temps a-t-on 99,99% de conversion?

$$Q = 1 - e^{-8,75 \cdot 10^{-3} \times t} = 0,9999 \Rightarrow e^{-8,75 \cdot 10^{-3} \times t} = 0,0001 \Rightarrow t = 1052,6 \text{ s ou } 17,5 \text{ min}$$

Cela signifie qu'il n'était pas utile de s'intéresser aux temps de synthèse très long (comme demandé ici), voire de considérer la décomposition de l'amorceur au cours du temps.

III) Notions de Cours (/6pts)

Voir le cours