

H. Arcostanzo • F. Édard • D. Loeuillet

CHIMIE

PC/PC*

Tout-en-un

- Tout le cours
- Fiches de synthèse
- Conseils méthodologiques
- Vrai/faux
- Exercices guidés
- Exercices d'application
- Approches documentaires
- Problèmes de synthèse
- Sujets de concours
- Tous les corrigés détaillés

CONFORME
AU PROGRAMME

Table des matières

Retrouvez sur le site www.vuibert.fr,
à la page du livre, des annexes,
des contenus numériques et des analyses documentaires.

I. Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques 5

Chapitre 1. Changements d'état isobares de mélanges binaires 7

1. Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre 8 – 2. Construction d'un diagramme d'équilibre entre plusieurs phases d'un système binaire 14 – 3. Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur 27 – 4. Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide 48 – **Synthèse et méthodes 63 – Exercices 69 – Corrigés 79**

Chapitre 2. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique 93

1. Rappel de thermodynamique 93 – 2. Systèmes en réaction chimique 95 – 3. Détermination d'une enthalpie standard de réaction 101 – 4. Transfert thermique en réacteur monobare 108 – **Synthèse et méthodes 113** – 1. Le premier principe et ses conséquences 113 – 2. État standard d'un constituant physico-chimique 113 – 3. État standard de référence d'un élément 114 – 4. Grandeurs de réaction et grandeurs standard de réaction 115 – 5. Réactions standard de formation d'un constituant 116 – 6. Réaction de dissociation de liaison 116 – 7. Calcul d'une enthalpie standard de réaction 116 – 8. Transformation monobare et monotherme 117 – 9. Transformation monobare et adiabatique 117 – **Exercices 118 – Corrigés 124**

Chapitre 3. Application du second principe de la thermodynamique à la réaction chimique 133

1. Le second principe et l'évolution d'un système 133 – 2. Le potentiel chimique 137 – 3. Entropie et enthalpie libre de réaction 144 – 4. L'affinité chimique 150 – 5. L'équilibre chimique 156 – 6. Optimisation d'un procédé 160 – **Synthèse et méthodes 170** – 1. Second principe 170 – 2. Entropie absolue 170 – 3. Enthalpie libre 171 – 4. Identités thermodynamiques 171 – 5. Potentiel chimique 171 – 6. Entropie et enthalpie libre de réaction 173 – 7. Entropie standard de réaction 173 – 8. Enthalpie libre standard de réaction 174 – 9. Constante d'équilibre 174 – 10. Affinité chimique 175 – 11. Évolution et équilibre d'un système en réaction 176 – 12. Optimisation d'un procédé 177 – **Exercices 178 – Corrigés 188**

II. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage 203

Chapitre 4. Thermodynamique de l'oxydoréduction 205

1. Couple oxydant/réducteur 205 – 2. Réaction d'oxydoréduction entre deux couples 207 – 3. Utilisation de l'enthalpie libre électrochimique standard 211 – 4. Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique 214 – **Synthèse et méthodes 218** – 1. Enthalpie libre électrochimique 218 – 2. Réaction d'oxydoréduction entre deux couples 218 – 3. Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile 219 – **Exercices 221 – Corrigés 232**

Chapitre 5. Cinétique des réactions d'oxydoréduction	247
1. Vitesse d'une réaction électrochimique 247 – 2. Courbes intensité-potentiel 251 – 3. Utilisation dans le cas de transformations spontanées 264 – 4. Utilisation dans le cas de transformations forcées 271 – Synthèse et méthodes 279 – 1. Réaction électrochimique 279 – 2. Courbes intensité-potentiel 279 – 3. Tension délivrée par une pile 282 – 4. Électrolyse 283 – Exercices 285 – Corrigés 299	
III. atomes, molécules, complexes : modélisation quantique et réactivité	313
Chapitre 6. Orbitales atomiques	315
1. Une brève introduction de la mécanique quantique à l'usage des chimistes 315 – 2. L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes 321 – 3. Le spin de l'électron 334 – 4. Atomes polyélectroniques 335 – Synthèse et méthodes 347 – Exercices 349 – Corrigés 356	
Chapitre 7. Orbitales moléculaires	363
1. Présentation de la théorie des orbitales moléculaires 363 – 2. Interaction de deux orbitales atomiques identiques ns - Exemple de H_2 371 – 3. Interaction de deux orbitales identiques - Exemple des molécules diatomiques homonucléaires de la deuxième période 375 – 4. Molécules diatomiques hétéronucléaires 384 – 5. Interaction d'orbitales de fragments 390 – Synthèse et méthodes 398 – Exercices 402 – Corrigés 412	
Chapitre 8. Orbitales moléculaires et structure des complexes	423
1. Les complexes métalliques 423 – 2. Orbitales atomiques ou moléculaires du métal et des ligands 429 – 3. Orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique présentant des ligands σ -donneurs 433 – 4. Orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique présentant des ligands π -donneurs ou π -accepteurs 443 – Synthèse et méthodes 461 – Exercices 465 – Corrigés 474	
Chapitre 9. Activité catalytique des complexes	483
1. Cycle catalytique 483 – 2. Processus élémentaires 489 – 3. Interprétation de la modification de la réactivité d'un alcène 498 – Synthèse et méthodes 501 – Exercices 503 – Corrigés 512	
Chapitre 10. Réactivité en chimie organique – Orbitales frontalières	517
1. La réactivité chimique 517 – 2. Le modèle orbitalaire 521 – 3. Étude des substitutions nucléophiles bimoléculaires 527 – 4. Addition nucléophile sur $C=O$ 529 – 5. Limites de validité de l'approximation des OF 532 – Synthèse et méthodes 533 – 1. Contrôle thermodynamique 533 – 2. Contrôle cinétique 533 – 3. Postulat de Hammond 533 – 4. Contrôle de charge 533 – 5. Contrôle orbitalaire 533 – 6. Orbitales Frontalières (OF) 534 – 7. Approximation des OF ou approximation de Fukui 534 – 8. Nucléophile - Électrophile 534 – 9. Substitution Nucléophile Bimoléculaire 534 – 10. Addition Nucléophile sur $C=O$ 534 – 11. Limites de validité de l'approximation des OF 534 – Exercices 535 – Corrigés 544	

IV. molécules et matériaux organiques : stratégie de synthèse et applications . . 551**Chapitre 11. Acides carboxyliques et dérivés Mécanisme $A_N + E$ 553**

1. Les différentes fonctions et leurs réactivités 553 – 2. Obtention des esters 570 – 3. Obtention des amides 578 – 4. Hydrolyse des dérivés d'acides 582 – 5. Réactivité chimique des dérivés d'acides 589 – **Synthèse et méthodes 596** – 1. Structure commune 596 – 2. Réaction d'acylation 596 – 3. Interconversions entre dérivés 597 – 4. Modification du squelette carboné : synthèse d'un alcool tertiaire 599 – 5. Réduction des dérivés d'acide 599 – **Exercices 600 – Corrigés 623**

Chapitre 12. Énolates et carbanions stabilisés. Création de liaisons C–C 643

1. L'équilibre céto-énolique 643 – 2. Ions énolates et carbanions stabilisés 649 – 3. Réactions de substitution nucléophile 654 – 4. Réactions d'addition nucléophile suivie d'élimination 657 – 5. Réactions d'addition nucléophile 660 – 6. Réactions d'addition nucléophile sur des α -énones 668 – **Synthèse et méthodes 673** – 1. L'équilibre céto-énolique 673 – 2. Formations des ions énolates et des carbanions stabilisés 673 – 3. Réactivité des ions énolates 674 – 4. C-alkylation des cétones – S_N2 674 – 5. Réaction d'aldolisation ou cétoalisation (A_N) – Réaction de crotonisation 675 – 6. Addition de Michael – $A_N-1,4$ 676 – 7. Autres réactions – $A_N + E$ 676 – **Exercices 677 – Corrigés 693**

Chapitre 13. Réaction de Diels-Alder Formation de cycles 715

1. Présentation de la réaction 715 – 2. Résultats expérimentaux 720 – 3. Réaction de Diels-Alder : une réaction sous contrôle orbitalaire 723 – 4. Réaction de Diels-Alder : un large spectre d'utilisations 741 – **Synthèse et méthodes 744** – 1. Présentation 744 – 2. Conditions opératoires et mécanisme 744 – 3. Contrôles de la réaction 745 – **Exercices 746 – Corrigés 755**

Chapitre 14. Synthèses des hydrocarbures insaturés 769

1. Réaction de Wittig : oléfination avec allongement de la chaîne carbonée 769 – 2. Réaction de métathèse avec modification de la chaîne carbonée 776 – 3. Formation de liaisons $C = C / C \equiv C$ sans modification de la chaîne carbonée 782 – **Synthèse et méthodes 788** – 1. Réaction de Wittig 788 – 2. Réaction de métathèse 789 – 3. Réactions de β -éliminations 789 – **Exercices 790 – Corrigés 796**

Chapitre 15. Réactivité des hydrocarbures insaturés 803

1. Présentation 803 – 2. De l'alcène à l'alcool 817 – 3. Oxydation des alcènes 827 – 4. Réduction des alcènes 836 – **Synthèse et méthodes 844** – 1. Réaction d'hydratation des alcènes (et réactions apparentées) 844 – 2. Séquence hydroboration-oxydation 845 – 3. Oxydation d'un alcène en époxyde 845 – 4. Oxydation d'un alcène en diol vicinal 846 – 5. Réduction d'un alcène en alcane : hydrogénation catalytique 847 – 6. Réduction d'un alcyne en alcène ou alcane : hydrogénation catalytique 847 – 7. Allongement de la chaîne carbonée : création de liaison C–C 848 – **Exercices 849 – Corrigés 863**

Chapitre 16. Matériaux polymères organiques 881

1. Définir et caractériser un polymère 881 – 2. Structure des polymères 886 – 3. Propriétés mécaniques 895 – **Exercices 899 – Corrigés 902**

16
Chapitre

Matériaux polymères organiques

Même si le nom « polymère » est très ancien (Berthelot l'utilisait pour qualifier le produit obtenu lors du chauffage du styrène), la notion de polymère telle que nous l'entendons aujourd'hui a été introduite par Staudinger (prix Nobel de chimie en 1953) dans les années 1920.

Les polymères, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ont une grande importance aussi bien pour l'analyse de la chimie du vivant que dans le domaine des matériaux.

Le chapitre se limite

- aux caractéristiques principales des polymères ;
- aux différents états physiques particuliers des polymères ;
- à l'étude des propriétés mécaniques.

On se référera au chapitre 11 sur les additions nucléophiles sur les acides et dérivés pour retrouver les réactions de formation des polyamides et des polyesters.

1. Définir et caractériser un polymère

1.1. Macromolécules, motifs constitutifs, polymères, monomères

Définitions 16.1.

Une macromolécule correspond à l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités structurales répétitives appelées **motifs constitutifs**.

Le **motif constitutif** ou **unité de répétition** est la plus petite entité constitutive dont la répétition conduit à une macromolécule régulière. Les motifs sont donc enchaînés les uns aux autres.

Un **polymère** est un système formé d'un ensemble de **macromolécules** ne comportant pas toutes le même nombre de motifs constitutifs.

On appelle **polymérisation** toute réaction qui conduit à un polymère par enchaînement de motifs, éventuellement différents. Les molécules qui réagissent et s'enchaînent pour constituer le polymère sont appelées **monomères**.

Dans un **homopolymère**, tous les motifs constitutifs sont identiques ; un **copolymère** est constitué de plusieurs types de motifs.

Exemples (les extrémités des macromolécules ne sont pas toujours précisées)

Nom du polymère	Formule générique du polymère	Motif constitutif
Polystyrène	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	$\text{---CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \text{---}$
Nylon-6	$\text{H}_2\text{N} \left[\text{CH}_2 \right]_5 \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} \left[\text{CH}_2 \right]_5 \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$	$\left[\text{CH}_2 \right]_5 \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} \text{---}$
1,4-cis-polybutadiène	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	$\text{---H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \text{---}$ $\quad \diagdown \quad \diagup$ $\quad \text{C} = \text{C}$ $\quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \text{H} \quad \text{H}$

1.2. Degré de polymérisation et masses molaires

Le degré de polymérisation (noté x dans la suite immédiate du paragraphe) d'une macromolécule est le nombre de motifs constitutifs de cette macromolécule.

Dans un polymère, les macromolécules n'ont pas toutes le même degré de polymérisation.

Le degré moyen de polymérisation \overline{DP}_n (en nombre) d'un polymère est le nombre moyen de motifs constitutifs que comporte le polymère.

Soit N_x le nombre de macromolécules de degré de polymérisation x , le degré moyen de polymérisation s'exprime de la manière suivante :

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{x=1}^{x=\infty} x N_x}{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x}$$

\overline{DP}_n peut prendre de très grandes valeurs, on parle de hauts polymères si \overline{DP}_n est supérieur à 100.

On appelle oligomères les polymères de faible \overline{DP}_n .

Un polymère étant constitué de macromolécules de masses molaires différentes, on définit plusieurs types de masses molaires pour caractériser le polymère.

La **masse molaire moyenne en nombre** \overline{M}_n d'un polymère est la masse molaire moyenne (moyenne des masses pondérées par le nombre de macromolécules ayant la masse correspondante).

Pour un homopolymère, soit M la masse molaire du motif constitutif, soit N_x le nombre de macromolécules de degré de polymérisation x et M_x la masse molaire de la macromolécule ($M_x = x M$) alors :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x x M}{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x} = \frac{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x M_x}{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x}.$$

La **masse molaire moyenne en masse** \overline{M}_w correspond à une moyenne des masses molaires des macromolécules pondérées par la masse de ces dernières :

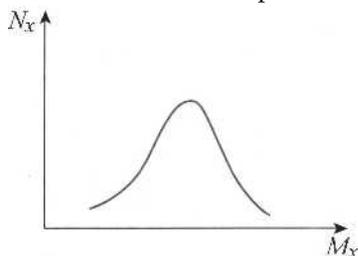
$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{x=\infty} W_x M_x}{\sum_{x=1}^{x=\infty} W_x} = \frac{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x x M x M}{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x x M} = \frac{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x M_x^2}{\sum_{x=1}^{x=\infty} N_x M_x}.$$

avec W_x la masse des N_x macromolécules de degré de polymérisation égal à x : $W_x = x M N_x$.

1.3. Polymolécularité

Dans un échantillon de polymères, selon la méthode de polymérisation et la nature des macromolécules, on trouve une gamme plus ou moins large de masses molaires. La distribution des masses molaires autour de la masse molaire moyenne constitue la **polymolécularité** ou **polydispersité** de l'échantillon de polymère.

On peut représenter l'allure de la courbe donnant la répartition des masses molaires. La polymolécularité est d'autant plus élevée que la distribution est large.



Le maximum de la courbe se trouve généralement aux environs de la masse molaire moyenne. L'indice de polymolécularité I ou polymolécularité est définie par le rapport des masses molaires moyennes en masse et en nombre selon : $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$.

I est supérieur à 1 (égal à 1, si toutes les macromolécules ont la même masse molaire).

L'indice de polymolécularité varie selon le type de polymère et la méthode de polymérisation.

1.4. Les différents types de polymérisation

On distingue les différents types de polymérisation selon le mécanisme réactionnel en jeu.

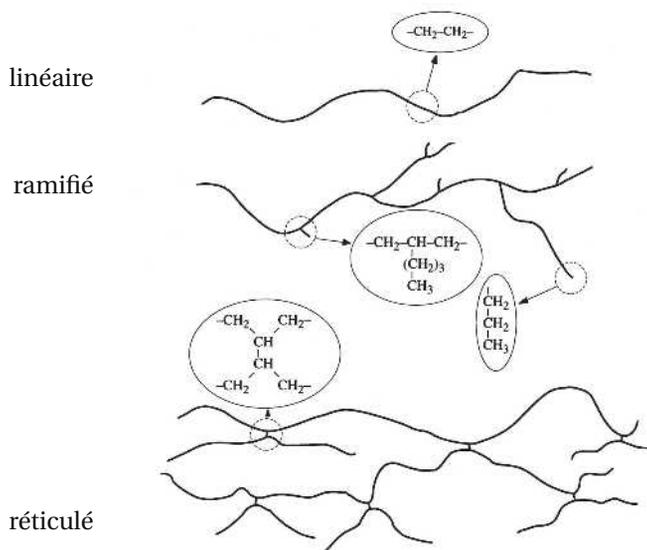
- **Polymérisation par étapes** : un grand nombre de molécules possèdent au moins deux groupes fonctionnels qui réagissent entre eux par des réactions du type estérification, formation d'amides,... avec élimination de petites molécules (**polycondensation**) ou sans élimination (**polyaddition**).
- **Polymérisation en chaîne** : la polymérisation résulte de la réaction entre un (ou des) monomère(s) et un (ou des) site(s) réactif(s) de la chaîne polymère en croissance, il y a formation d'un nouveau site actif sur le polymère. Le monomère s'additionne donc à une extrémité réactive de la chaîne en croissance.

S'il y a élimination d'une petite molécule, on dira qu'il s'agit d'une polymérisation en chaîne avec condensation. Pour ce type de polymérisation, il existe des polymérisations radicalaires, cationiques et anioniques.

- **Polymérisation grâce à des complexes de métaux de transition**, dite de type Ziegler-Natta : des catalyseurs à base de métaux de transition (TiCl_4 en présence de triméthylaluminium) permettent d'obtenir, par exemple, des polymères stéréoréguliers.

1.5. Structure spatiale des polymères

Les polymères sont classés en différents types : linéaires, ramifiés (ou branchés) et réticulés. Dans les **polymères linéaires**, les motifs constitutifs s'enchaînent, formant une chaîne unique. Dans un **polymère ramifié**, des chaînes latérales sont accrochées sur une chaîne principale. Enfin, si des branches unissent plusieurs grandes chaînes, on parle de **polymère réticulé**. Les différents types de polymères dans le cas du polyéthylène :



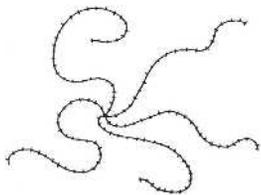
Les polymères linéaires ou ramifiés sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement **thermoplastiques**, ils deviennent liquides à haute température, ils redeviennent solides à basse température en conservant la forme qui leur a été donnée à chaud.

Les **polymères réticulés** constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles. En présence de solvant, ils gonflent plus ou moins fortement, le taux de gonflement permet la mesure de la masse molaire moyenne en nombre entre les liaisons pontales. La mise en forme de tels polymères doit être effectuée avant que la réticulation ne soit réalisée et que le matériau n'acquière ses propriétés définitives : ces polymères sont **thermodurcissables**.

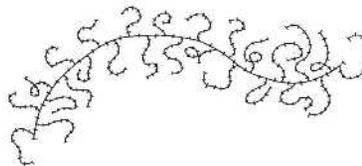
La méthode de polymérisation, la nature du (ou des) monomères, le type de réaction en jeu déterminent la structure du polymère, laquelle entraîne les propriétés mécaniques par exemple. Un autre facteur déterminant des propriétés des polymères est leur régularité configurationnelle.

Il existe, en outre, quelques cas particuliers de structure des polymères : les polymères en peigne et en étoile.

Polymère en étoile



Polymère en peigne



Les petits traits transversaux marquent la limite entre deux unités répétitives.

1.6. Structure configurationnelle des polymères

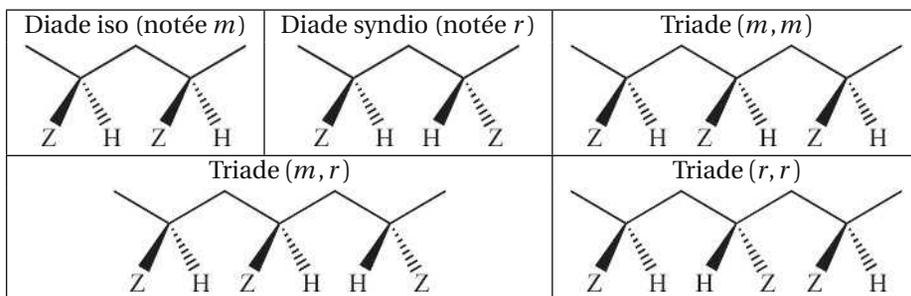
La **stéréorégularité** ou **tacticité** d'une macromolécule correspond à la régularité d'enchaînements se distinguant par la configuration relative par exemple des carbones ou des doubles liaisons. Lorsque la chaîne est représentée en complète extension (on dit aussi en zigzag plane), avec tous les atomes de carbone dans le même plan, les substituants vont se trouver de part et d'autre de la chaîne.

Si les substituants sont distribués régulièrement, on dit que le polymère est **stéréorégulier**. On distingue alors deux cas :

- si tous les substituants identiques sont du même côté du plan, le polymère est dit **isotactique** :
- si tous les substituants identiques sont alternativement d'un côté puis de l'autre du plan, le polymère est dit **syndiotactique** :
- si les substituants sont distribués de façon quelconque, le polymère est dit **atactique** (il n'est pas stéréorégulier) :



Dans un polymère, on distingue des diades, des triades,... Ainsi dans le cas (fréquent) où Y est un atome d'hydrogène, on aura :



Par spectroscopie (RMN en particulier), on peut trouver les pourcentages de diades m ou r, de triades, ... dans un polymère.

Les propriétés des polymères sont étroitement liées à leur structure configurationnelle. Celle-ci dépend de la nature chimique du polymère et du type de polymérisation utilisé pour sa synthèse.

2. Structure des polymères

2.1. Interactions faibles entre les polymères

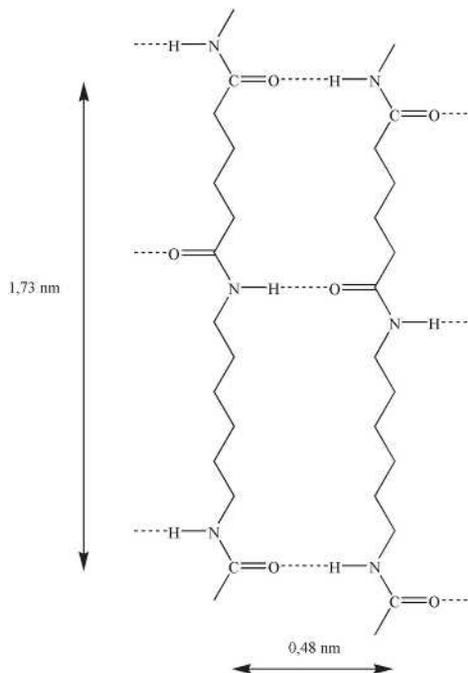
Les interactions entre les macromolécules des polymères sont de même nature qu'entre les petites molécules, il s'agit des liaisons hydrogène et des interactions de van der Waals.

Les interactions de van der Waals intervenant sur de grandes longueurs, leur importance est accrue par rapport au cas des petites molécules. Ces interactions seront d'autant plus grandes que les polymères seront peu ramifiés et que les macromolécules pourront se placer bien parallèlement. Quoi qu'il en soit, la faiblesse de ces interactions permet aux macromolécules de se déplacer les unes par rapport aux autres sous l'effet de l'agitation thermique.

Les liaisons hydrogène existent seulement si des groupes particuliers sont présents dans les molécules. Prenons l'exemple du nylon 6-6. Les chaînes peuvent se placer de façon à mettre en vis à vis un groupe C=O et un groupe NH. Ainsi, on a établi de liaison hydrogène entre les groupes de deux macromolécules.

On forme ainsi des feuillets entre lesquels s'exercent des interactions de van der Waals.

Lors du filage d'un fil de nylon, on l'étire au maximum pour favoriser le déploiement des grandes chaînes du polymère et favoriser l'établissement des liaisons hydrogène.



2.2. Réticulation des polymères

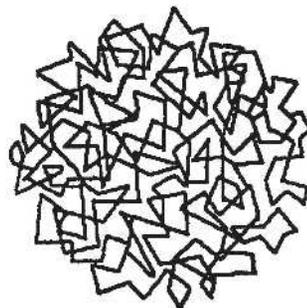
Certains polymères sont nécessairement réticulés de par le choix des monomères (résines glycérophthaliques). On peut les mettre en forme quand la polymérisation n'est que partielle (réseau tridimensionnel non complètement formé), on achève la réticulation dans une ultime étape.

Dans d'autres cas, on traite le polymère par un réactif qui va créer des ponts covalents entre les chaînes. On obtient un polymère plus dur, d'où le nom de durcisseur donné à l'agent polyfonctionnel ajouté. La vulcanisation du caoutchouc naturel en est un exemple. Le caoutchouc présente des liaisons doubles, elles peuvent réagir avec des molécules de soufre. Il se crée des ponts constitués d'atomes de soufre, entre les chaînes. Il y a environ un pont tous les 1000 motifs. On a alors un réseau qui reste assez lâche.

Plus les ponts sont rapprochés les uns des autres, plus le matériau obtenu est rigide.

2.3. Pelote statistique

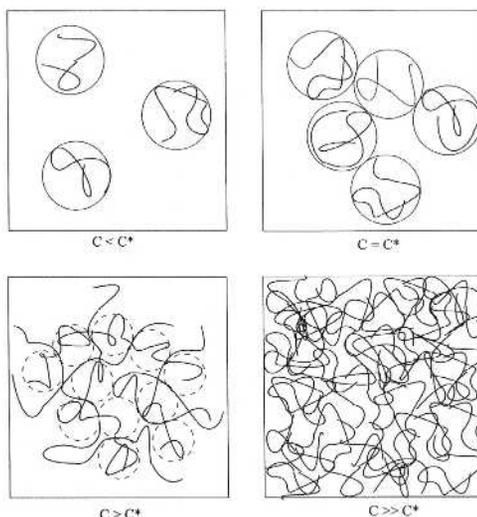
Les libres rotations autour des liaisons simples des polymères induisent un repliement des chaînes. En solution diluée, les chaînes adoptent une forme globulaire désordonnée appelée **pelote statistique**. Cet état n'est pas observé dans le cas où les libres rotations sont empêchées, par exemple, lorsqu'il y a accumulation de noyaux aromatiques dans la chaîne principale. La pelote statistique est l'expression d'un grand nombre de degrés de liberté, elle représente globalement l'enveloppe de toutes les conformations stables possibles. La pelote statistique représente donc l'état le plus stable de la macromolécule et correspond à une entropie très élevée.



Une macromolécule est très sensible à la solvation, la pelote statistique qui la représente en solution diluée acquiert une forme et des dimensions moyennes qui dépendent étroitement de l'intensité des interactions qui se développent entre l'enchaînement macromoléculaire et le solvant.

Lorsque la concentration du polymère augmente, les pelotes deviennent de moins en moins isolées. À partir d'une concentration critique, C^* , propre à chaque type d'enchaînement, les pelotes commencent à s'enchevêtrer. Il y a alors développement d'interactions entre les molécules des pelotes (van der Waals, liaison hydrogène, voire interaction ionique), les zones d'interaction peuvent être assimilées à des zones de contact. Si on concentre de plus en plus la solution, on aboutit, selon la température, à un solide ou à un liquide. Ces états condensés se présentent sous la forme de pelotes enchevêtrées.

Cette description convient aussi pour tout type de chaîne macromoléculaire suffisamment flexible, isolée ou en mélange et reste vraie même si le polymère est réticulé (il est alors insoluble) mais pas si le réseau devient très dense.



2.4. État solide

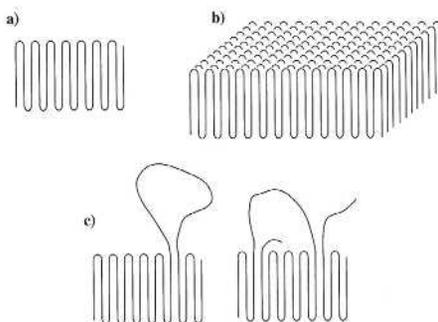
► État vitreux

Le caractère très désordonné adopté en solution peut se retrouver à l'état solide, on a alors un solide amorphe, appelé **état vitreux**. C'est un état proche de l'état liquide, très désordonné. Les pelotes correspondent à des chaînes voisines enchevêtrées. L'état vitreux est un état hors d'équilibre thermodynamique, on le dit métastable, il est cinétiquement retardé.

► État semi-cristallin

Pour certains polymères, on peut avoir des domaines, plus ou moins étendus, dans lesquels une structure ordonnée existe.

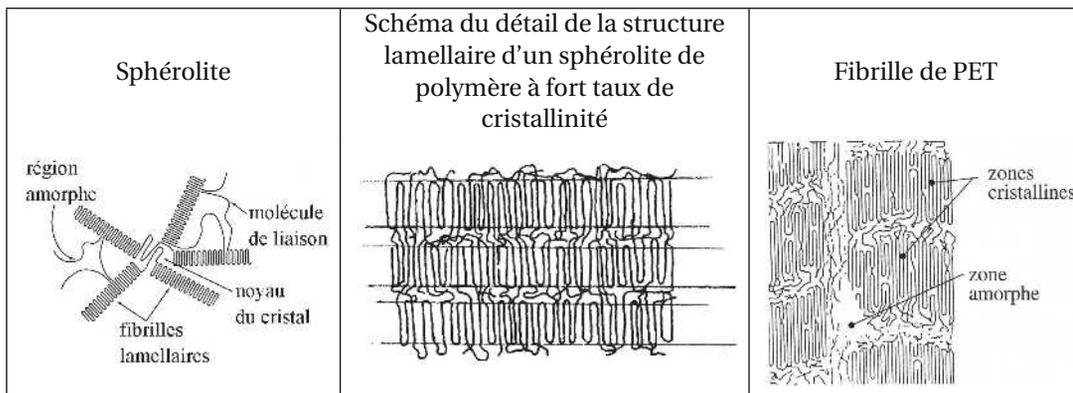
L'arrangement le plus courant est la lamelle. Les chaînes se replient, plusieurs chaînes repliées se placent en parallèle pour former une lamelle. La structure est rarement strictement ordonnée : des chaînes peuvent sortir et revenir.



- a) Chaîne repliée
- b) Lamelle
- c) Des chaînes sortent et reviennent

Les lamelles s'organisent ensuite en **sphérolites** ou en **structure fibreuse**.

Dans l'arrangement en sphérolites, à partir de germes souvent polycristallins, se développent des structures grossièrement sphériques de 10 à 100 nm de diamètre. On observe des lamelles dirigées radialement dans la sphérolite. L'ensemble de lamelles formées selon un rayon est appelé microfibrille. Les différents sphérolites se rejoignent pour former des grains. Le polyéthylène, le polystyrène, le nylon et beaucoup de polymères linéaires donnent ce type de structure.



Les structures fibreuses sont observées lorsqu'on étire le polymère modérément dans une direction. Il se développe des microfibrilles orientées dans le sens de l'étirement. On a donc des lamelles ou des feuillettes et des zones amorphes.

On voit ainsi, qu'au sein d'un polymère coexistent des zones ordonnées, dans lesquelles se développent des interactions, et des zones amorphes (désordonnées) : on parle d'**état semi-cristallin**.

On peut caractériser un polymère par son **taux de cristallinité**, c'est le rapport de la masse de la phase cristalline, m_c , par la masse totale, m : $x_c = \frac{m_c}{m}$.

Les taux de cristallinité sont très variables d'un polymère à l'autre et dépendent bien sûr de la

structure du polymère (linéaire ou réticulé, atactique ou non) et donc de la nature chimique du polymère et de son mode d'obtention.

Le taux de cristallinité dépend de la structure du polymère.

En particulier, la régularité des enchaînements et la facilité des chaînes à acquérir des conformations permettant des enchaînements réguliers favorisent la formation de zones cristallines.

En revanche, les ramifications, la réticulation, la présence de molécules étrangères (plastifiants, monomères résiduels) font chuter le taux de cristallinité.

Ainsi, le polyéthylène basse densité obtenu par polymérisation radicalaire présente un taux de cristallinité de l'ordre de 50 %, sa densité est ainsi relativement faible 0,92. Le polyéthylène stéréorégulier presque sans ramification obtenu par une polymérisation de type ZIEGLER-NATTA est très cristallin, sa densité est d'environ 0,96, on le nomme polyéthylène haute densité (PEhd). La grande rigidité de la chaîne du PET (noyaux aromatiques) le rend très peu cristallin.

Polymère	Taux de cristallinité maximum	État du polymère
Polyéthylène haute densité	80	Très cristallin
Polypropylène isotactique	65	Très cristallin
Nylon 6-6	70	Très cristallin
PET	50	Amorphe
Polystyrène syndiotactique		Très cristallin
Polystyrène atactique		Amorphe
Polytétrafluoroéthylène	> 80	Très cristallin
Polyméthacrylate de méthyle atactique		Amorphe
Polychlorure de vinyle atactique	5	Amorphe

2.5. État élastomère ou caoutchoutique

C'est la morphologie qui correspond au maximum de conformations stables, en équilibre, de la chaîne macromoléculaire principale ainsi que des différents autres édifices atomiques éventuellement présents (chaînes secondaires, segments de réticulation, motifs et substituants latéraux). On accède à ces conformations par des libres rotations, plus ou moins gênées, autour des liaisons simples. Cela correspond à la stabilité et à l'entropie maximales. On peut imaginer des pelotes entremêlées avec une agitation rotationnelle continue.

Si le polymère est semi-cristallin, pour une température inférieure à la température de fusion, cette morphologie est mêlée à des zones cristallines de structure entièrement différente.

L'état élastomère ou caoutchoutique est observé pour une température supérieure à la température dite de **transition vitreuse**, notée T_g .

Un polymère semi-cristallin présente aussi une température de fusion T_f , qui correspond à la fusion des zones cristallines, $T_g < T_f$.

L'état caoutchoutique ou élastomère est assimilable à un état pseudo-liquide, puisqu'il s'agit d'un système totalement désordonné fluctuant dans l'espace et dans le temps (les mouvements de translation sont, en revanche, très limités du fait de la taille et de l'enchevêtrement des molécules). Ce pseudo-liquide est souvent très visqueux. Ce passage à l'état caoutchoutique assimilé

à un pseudo-liquide est une fusion, au sens physique du terme, seulement si les chaînes sont peu ou pas ramifiées et le polymère non cristallin. Le matériau est pâteux, mou et malléable, il garde la forme imprimée par un effort, il peut être moulé, extrudé, injecté,..., ceci correspond au caractère thermoplastique. La viscosité dépend de la température d'observation par rapport à la température de transition vitreuse.

Lorsque le matériau présente une réticulation chimique (liaisons covalentes entre les chaînes) ou physique (interactions faibles), le système devient tridimensionnel et acquiert des propriétés particulières. Ces dernières sont très importantes si la température de transition vitreuse est largement en dessous de la température d'utilisation.

Plusieurs structures sont à considérer selon le type de réticulation.

- Les réticulations sont courtes et nombreuses, la mobilité des chaînes est très réduite, on obtient un matériau ferme, voire dur et extrêmement cassant. C'est le cas des résines obtenues par réticulation chimique à chaud, elles sont thermodurcissables, insolubles et infusibles.

Un polymère hautement cristallin donc très réticulé physiquement possède des caractéristiques voisines, c'est le cas du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du polyéthylène ou du polypropylène haute densité. Si la réticulation physique est moindre (x_C plus bas), le matériau est plus souple. Dans ces deux cas, le matériau reste fusible (si la température de fusion des cristaux est inférieure à la température de rupture des liaisons covalentes des macromolécules) et soluble (dans un solvant capable de désagréger les cristaux). On peut utiliser ces matériaux pour une température supérieure à T_g et inférieure à T_f , grâce à cette réticulation physique qui les rend moins mous (leur état vitreux étant inaccessible aux températures ordinaires, T_g entre -40 et -128 °C).

- La réticulation chimique est peu dense et s'exerce sur des chaînes principales souvent très flexibles. On obtient un élastomère vrai ou caoutchouc. C'est un matériau infusible et insoluble qui présente des propriétés mécaniques très particulières. Dans ce cas, l'état morphologique et la propriété physique d'usage (allongement important sous l'action d'une faible force de traction, l'allongement peut dépasser 300 %) portent le même nom mais il faut éviter de faire l'amalgame. En pratique, pour les matériaux les plus courants, ce type de réticulation est réalisée avec des réactifs chimiques très simples (voir section 2.2, l'exemple de la vulcanisation du caoutchouc).
- La réticulation physique est localement forte, mais il reste de nombreuses sections de chaînes libres. Cette structure est observée lors de la présence de zones cristallines de taille limitée ou lors de la formation de nœuds entre les chaînes ou dans des copolymères blocs dont un type de bloc présente une température de transition vitreuse nettement au-dessus de la température ambiante, ces blocs ou ces zones cristallines servent d'ancrage aux chaînes élastomères de l'autre bloc ou du reste du polymère. On retrouve des propriétés caoutchoutiques voisines des précédentes mais la réticulation est détruite par un solvant approprié et surtout par la chaleur. On peut ainsi mettre en forme les matériaux à chaud d'où leur nom d'élastomères thermoplastiques. Un exemple de tels polymères est le copolymère triséquencé butadiène-styrène.

Dans les deux derniers cas, élastomère vrai et élastomère thermoplastique, le matériau est un réseau tridimensionnel formé de longues sections de chaînes flexibles ancrées les unes aux autres par la réticulation. Les segments flexibles sont dans une morphologie d'élastomère car leur

température de transition vitreuse T_g est largement en dessous de la température d'utilisation, ils sont donc dans un état pseudo-liquide avec une entropie aussi élevée que le permet la structure du réseau et tendent globalement vers une structure de pelote statistique.

Lorsqu'on exerce une traction sur le matériau, l'effort est transmis à l'ensemble du réseau, par les points de réticulation, à toutes les chaînes flexibles. Ces dernières perdent alors leurs degrés de liberté et tendent, si la traction se poursuit, vers la conformation la plus étirée possible compatible avec les contraintes géométriques du réseau et donc vers une entropie minimale.

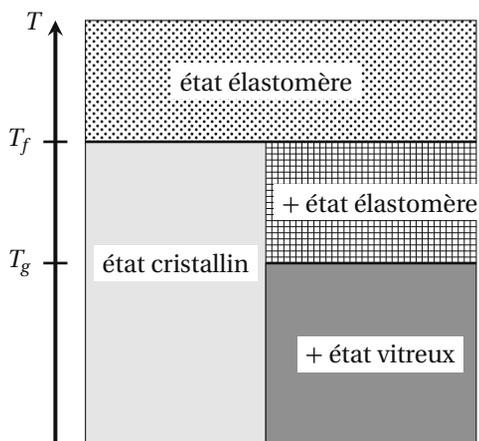
Si on relâche la contrainte, la température étant toujours supérieure à T_g , les sections de chaînes flexibles retrouvent leur liberté thermodynamique et retournent vers la forme pelote à entropie maximale. C'est un effet purement entropique, on ne peut modéliser ce matériau par un ressort, car il y aurait alors une composante enthalpique forte.

2.6. Transition entre les états vitreux et élastomère : transition vitreuse ou viscoélastique

Le passage de l'état vitreux à l'état dit caoutchoutique ou élastomère se fait par élévation de la température, on appelle ce phénomène la transition vitreuse ou transition viscoélastique. La température correspondante est appelée température de transition vitreuse et est notée T_g (g pour « glass », verre en anglais), parfois T_v .

Pour un polymère linéaire, la température de transition vitreuse est la température au-delà de laquelle il peut s'écouler.

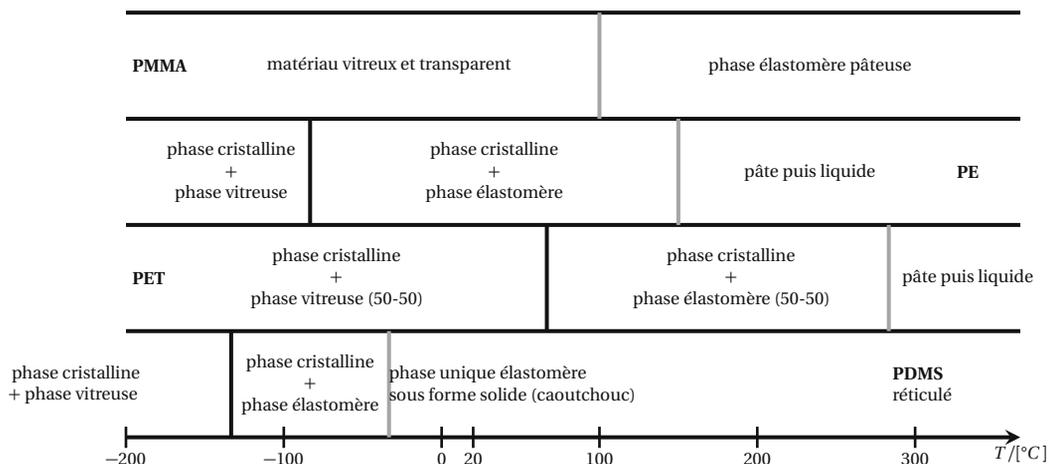
Physiquement, l'état vitreux se présente toujours sous forme solide, alors que l'état élastomère peut être soit un solide, soit un liquide très visqueux, cela dépend de la structure complète du matériau. Tout polymère présente, sauf s'il est hyper-rigidifié, une température de transition vitreuse. La température de fusion cristalline (T_f) correspond à la température de disparition des zones cristallines, c'est la fusion des cristaux. Pour une température supérieure à T_f , on obtient un état élastomère. Un matériau semi-cristallin présente les trois morphologies (schéma ci-contre). T_f est supérieure à T_g , le matériau ne peut être thermoformé qu'au-dessus de T_f .



Un matériau ne présentant aucune zone cristalline (état vitreux uniquement à basse température) peut être mis en forme à une température supérieure à T_g . Il n'y a pas de fusion pour ces matériaux.

L'usage d'un polymère dépend des températures de transition vitreuse et de fusion et de la température d'utilisation.

Le mode d'obtention du polymère est déterminant puisqu'il est responsable de la structure du polymère et donc de son aptitude à donner des polymères plus ou moins cristallins ou amorphes. L'énergie d'interaction entre les macromolécules conditionne les températures T_g et T_f .



Morphologies de matériaux polymères courants en fonction de la température (en trait plein : T_g ; en trait hachuré : T_f)

- PMMA : polyméthacrylate de méthyle (unité de répétition : $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-$)
- PE : polyéthylène (unité de répétition : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)
- PET : polyéthylènetéréphtalate
- PDMS : polydiméthylsiloxane (unité de répétition : $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$)

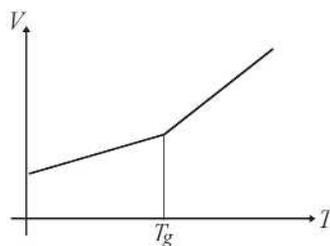
► Observation de la transition vitreuse

Dans l'état vitreux, les mouvements des sections de chaîne sont très limités. Pour que le passage à l'état élastomère ou au liquide visqueux s'opère, il faut que le volume non occupé par les chaînes (volume libre) augmente. Ainsi, les chaînes auront la place nécessaire pour se mouvoir.

Notons que, même dans l'état vitreux, le volume occupé par l'échantillon de polymère est supérieur au volume des seules chaînes. En effet, le volume d'une solution de polymère est inférieur à la somme des volumes du solvant seul et de l'échantillon pur.

Il y a donc, pour un polymère pur, à l'état vitreux, un volume libre (volume non occupé par les macromolécules) non nul. Cependant, ce volume libre est trop faible pour permettre aux chaînes de changer notablement de conformation.

Le suivi du volume massique V de l'échantillon de polymère en fonction de la température T permet le repérage de la température de transition vitreuse : on observe une discontinuité de la pente de la courbe.



Polymère amorphe

Rappelons que, pour un corps pur, à la température de fusion, il y a discontinuité du volume massique de l'échantillon.

► Paramètres structuraux influençant la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse dépend de la vitesse du refroidissement de l'échantillon : elle est plus élevée pour un refroidissement rapide, la transition vitreuse est, en effet, un phénomène cinétique.

Tout facteur influençant le volume libre a une incidence sur la température de transition vitreuse, de même que tout facteur influençant la rigidité des chaînes.

- **Effet de la masse molaire**

Pour une unité de répétition donnée, la température T_g est une fonction croissante de la masse molaire moyenne. La proportion de volume libre apporté par les extrémités diminuant lorsque la masse molaire moyenne \bar{M} augmente (moins d'extrémités si \bar{M} croît). Cette influence n'est plus sensible si \bar{M} est supérieure à $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- **Structure moléculaire du polymère**

- Le développement d'interactions moléculaires diminue la mobilité des chaînes et accroît T_g . Ainsi, pour le polypropylène $-\text{[CH}_2-\text{CH(CH}_3\text{)]}_n-$, la transition vitreuse a lieu à une température de -10°C , pour le poly(alcoolvinylique) $-\text{[CH}_2-\text{CH(CH}_2\text{OH)]}_n-$, $T_g = +70^\circ\text{C}$ (présence de liaisons hydrogène).
- Certains substituants de la chaîne principale induisent une rigidification et accroissent T_g .

Exemples

Atomes de fluor très électronégatifs du polytétrafluoroéthylène $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2\text{]}_n-$:

PE : $T_g \approx -120^\circ\text{C}$; PTFE : $T_g \approx +125^\circ\text{C}$;

Atomes d'oxygène dans la chaîne du polyoxyméthylène $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O]}_n-$:

$T_g \approx -83^\circ\text{C}$ au lieu de -120°C pour PE ;

Noyaux aromatiques : poly-1,4-oxyphénylène $-\text{[O-C}_6\text{H}_4\text{]}_n-$:

$T_g \approx +85^\circ\text{C}$.

- L'ancrage latéral de chaînes linéaires de taille croissante augmente le volume libre et donc diminue T_g . Si les chaînes latérales sont rigides, l'effet est inverse.
- L'effet de la tacticité est sensible seulement sur certains types de polymères.

Exemples

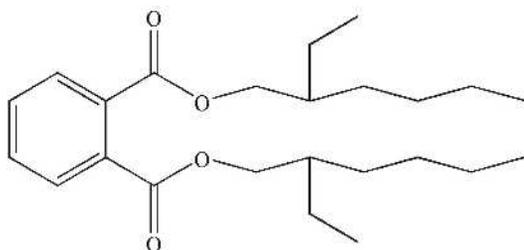
Cet effet est très sensible sur les polyméthacrylates $-\text{[CH}_2-\text{C(CH}_3\text{)(COOR)]}_n-$: si R est un méthyle $T_g \approx +45^\circ\text{C}$ pour le polymère isotactique et $+150^\circ\text{C}$ s'il est syndiotactique, l'énergie rotationnelle étant très différente pour les deux types de tacticité.

Pour les 1,4-polydiènes naturels, l'isomérisation due à la double liaison induit une plus ou moins grande rigidité de la chaîne.

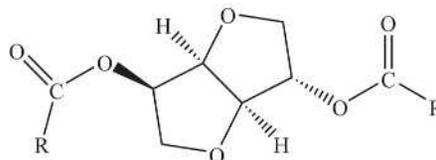
Pour le caoutchouc naturel (cis-1,4-polyisoprène), $T_g \approx -72^\circ\text{C}$, pour la gutta-percha (trans-1,4-polyisoprène), $T_g \approx -58^\circ\text{C}$.

- L'effet de la **copolymérisation** est largement utilisé, la température de transition vitreuse est fonction des températures de transition vitreuse des homopolymères correspondants et des proportions des deux types d'unités de répétition. Un copolymère bloc a deux températures de transition vitreuse voisines de celles des homopolymères correspondants.
- **Effet des plastifiants** Le phénomène de plastification résulte de l'addition à un polymère d'un diluant appelé plastifiant avec lequel il est miscible en toutes proportions. Ce diluant apporte du volume libre et il y a remplacement d'une partie des interactions entre macromolécules par des interactions diluant-macromolécule, il s'ensuit une diminution de T_g et le matériau devient plus souple.

Les molécules utilisées comme plastifiant doivent être de petites molécules souples, avoir une faible tension de vapeur afin de rester piégées au sein du matériau.



phtalate de di(2-éthylhexyle)



diester d'isosorbide

C'est grâce à l'ajout de plastifiant que le polychlorure de vinyle $-\text{[CH}_2-\text{CHCl]}_n-$ a des utilisations très diverses, la proportion de plastifiant peut atteindre 40 à 50 %.

2.7. Exemples de polymères et morphologies dans leur domaine d'utilisation

- Élastomères vrais (T_g inférieure à la température ambiante)

Cis-1,4-polyisoprène	$T_g \approx -70\text{ °C}$
Cis-1,4-polybutadiène	$T_g \approx -60\text{ °C}$
Chloroprène [trans-1,4-polychlorobutadiène]	$T_g \approx -50\text{ °C}$
Caoutchouc silicone [polydiméthylsiloxane réticulé]	$T_g \approx -120\text{ °C}$
Caoutchouc butyl [polyisobutène-co-styrène vulcanisé]	$T_g \approx -70\text{ °C}$
Caoutchouc SBS [copolymère acrylonitrile-bloc-butadiène-bloc-styrène]	$T_g \approx -60\text{ °C}$
Caoutchouc NBR [copolymère acrylonitrile-bloc-butadiène]	$T_g \approx -50\text{ °C}$
- Élastomères thermoplastiques (T_g inférieure à la température ambiante)

Polyuréthanes blocs	$T_g \approx -20\text{ à }50\text{ °C}$
---------------------	---
- État vitreux (T_g supérieure à la température ambiante)

Polystyrène	$T_g \approx 95\text{ °C}$
Polychlorure de vinyle (matériau très sensible à la plastification, la T_g est alors abaissée, le matériau devient souple)	$T_g \approx 80\text{ °C}$
Polyméthacrylate de méthyle (verre organique)	$T_g \approx 100\text{ à }105\text{ °C}$
- Semi-cristallins

Polyacrylonitrile	$T_g \approx 100\text{ °C}$ et $T_f = 315\text{ °C}$
Polyéthylènetéréphtalate	$T_g \approx 80\text{ °C}$ et $T_f = 265\text{ °C}$
Polyamides aliphatiques (nylon 6-6, 6, 11 ou 12)	$T_g \approx 20\text{ °C}$ et $T_f = 170\text{ à }250\text{ °C}$
Polyamides aromatiques ou aramides	T_g et $T_f > 300\text{ °C}$

Les températures de transition vitreuse sont approximatives, elles varient avec la nature de la vulcanisation ou le taux de réticulation. Il n'y a pas d'état gazeux pour les polymères, les interactions entre les macromolécules sont suffisamment fortes pour empêcher la transition de l'état liquide à l'état gazeux à une température inférieure à la température de dégradation du polymère.

3. Propriétés mécaniques

Un matériau donné peut subir divers types de contrainte mécanique : élongation, cisaillement, torsion, compression. La façon dont le matériau répond à ces contraintes caractérise ses propriétés mécaniques.

3.1. Module d'Young

La grandeur caractérisant la résistance à la traction est le module d'Young (voir cours de physique). On l'obtient en étirant un échantillon de polymère, appelé éprouvette, de longueur initiale ℓ_0 et de section initiale S_0 . On soumet donc l'éprouvette à une force \vec{F} , la contrainte est $\sigma = \frac{F}{S_0}$. On suit l'évolution de l'allongement relatif ou déformation relative ou taux d'allongement $\varepsilon = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}$. Quand la fonction $\sigma = f(\varepsilon)$ est linéaire, on définit le module d'Young ou

module d'élasticité selon : $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{S_0}}{\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}}$. C'est alors la loi de Hooke. Le module est homogène

à une pression et s'exprime en MPa.

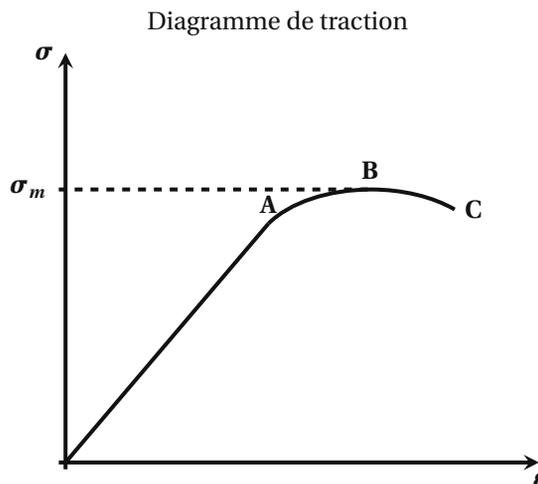
Pour les polymères, E est nettement plus faible que pour les matériaux métalliques et la partie linéaire de la fonction $\sigma = f(\varepsilon)$ peut être très limitée.

La courbe obtenue peut, pour un polymère, avoir l'allure ci-contre.

Le domaine linéaire s'étend ici jusqu'au point A.

Au-delà, la déformation devient permanente, l'éprouvette ne reprend pas sa longueur originelle si la contrainte cesse, elle conserve un allongement permanent.

En B, il se produit une striction, la rupture de l'éprouvette survient peu après au point C.



La résistance à la contrainte correspond au maximum de la courbe : $\sigma_m = \frac{F_m}{S_0}$.

La résistance à la traction est donc l'aptitude d'un matériau à subir plus ou moins un allongement sous l'effet d'une traction.

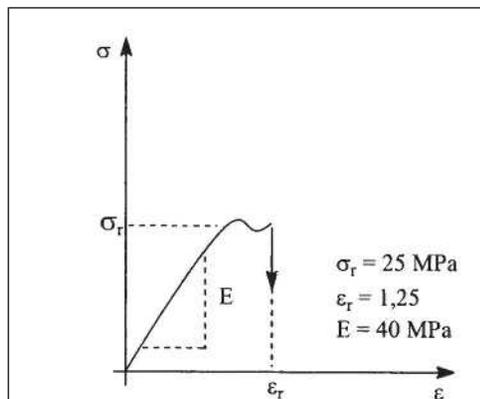
On la distinguera de la rigidité qui traduit la résistance à cette déformation. Un matériau est rigide s'il se déforme peu sous l'effet d'une contrainte (E est très grand, pente très forte du diagramme de contrainte).

3.2. Influence de la structure sur les propriétés mécaniques

On distingue plusieurs types de diagramme de traction selon le type de polymère. Ils se distinguent par la forme de la courbe et par les ordres de grandeur de E , de σ_m et de σ_r contrainte à la rupture.

- **Polymère mou et peu résistant**

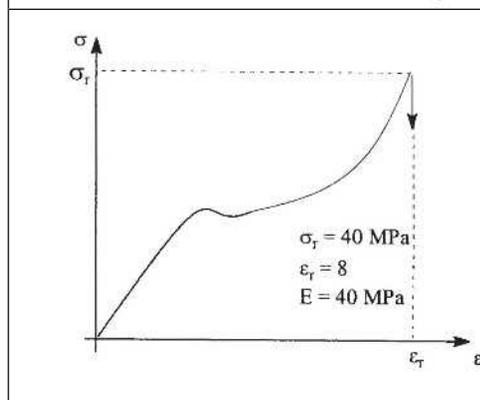
Il s'agit de polymères de faible masse molaire, dépourvus d'enchevêtrements. E est modeste, ces polymères présentent une faible résistance à la rupture, laquelle survient peu après la zone de linéarité.



- **Polymère mou et résistant**

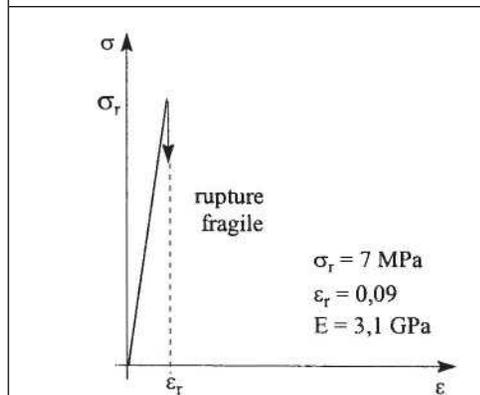
Ce sont des élastomères présentant un module d'élasticité relativement modeste mais pouvant subir des déformations importantes avant de rompre. Leur déformation est quasi-élastique jusqu'au point de rupture. La forte augmentation du module d'élasticité dans la zone précédant la rupture indique un alignement des chaînes de polymère dans l'axe de la déformation.

Exemples : polyisoprène, polybutadiène



- **Polymère dur et fragile**

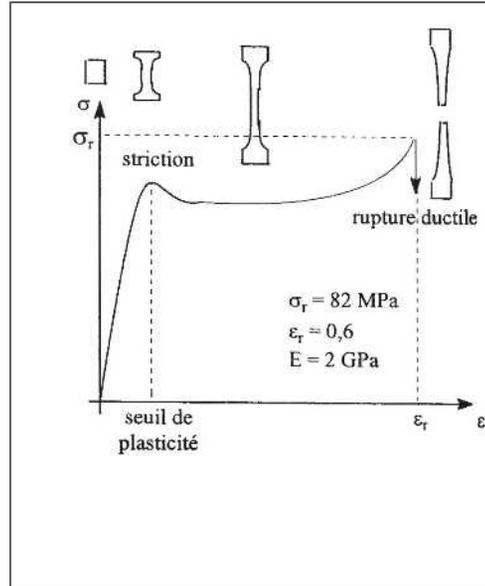
Certains thermoplastiques comme le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle sont, à une température inférieure à T_g , durs et cassants. Leur module d'élasticité est élevé et la rupture survient dans la partie linéaire de la courbe de contrainte, leur déformation est nécessairement faible.



- **Polymère dur et ductile**

D'autres thermoplastiques, tels le polyéthylène et certains polyesters ou polyamides, subissent une rupture ductile. Au-delà de la zone linéaire, les chaînes s'écoulent, l'échantillon se déforme de manière irréversible (au sens trivial du mot), c'est le phénomène de striction, la section de l'éprouvette diminue, la température augmente, la viscosité est réduite, l'écoulement est favorisé.

Au-delà du seuil de plasticité, la striction se propage, la déformation intervenant à contrainte égale voire inférieure. La courbe peut remonter juste avant la rupture reflétant l'existence de points d'enchêtrements limitant le déplacement des chaînes.



3.3. Influence de la température

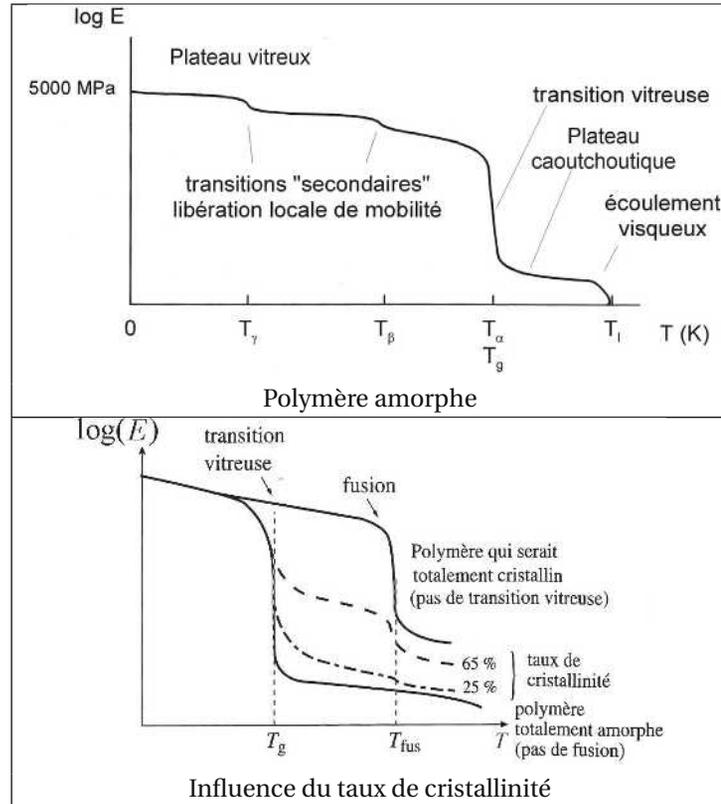
- **Matériaux thermoplastiques ou matériaux thermodurcissables**

Un matériau est **thermoplastique** s'il se ramollit et devient malléable par augmentation de la température, le phénomène est inverse lors du refroidissement, le phénomène peut se répéter un grand nombre de fois. Ce changement de comportement correspond à un changement du diagramme de traction avec la température. Le module de déformation décroît quand la température augmente. La déformation plastique observée avec l'élévation de la température est liée au glissement des chaînes linéaires ou des macromolécules tridimensionnelles de petite taille, les liaisons intermoléculaires étant vaincues par l'agitation thermique croissante (augmentation de la température).

Les matériaux **thermodurcissables** ne se ramollissent pas quand la température augmente, ils durcissent. L'augmentation de la dureté est liée à une réticulation qui se poursuit lorsque la température croît.

- **Variation du module d'Young avec la température**

Le module subit une variation brutale à la transition vitreuse, il diminue d'un facteur 1000 environ entre l'état vitreux et l'état élastomère. La courbe de variation de E ou de $\log(E)$ en fonction de la température dépend du taux de cristallinité du polymère.



On retrouve les observations faites lors de l'étude de la structure proprement dite, la mobilité des chaînes dans l'état caoutchoutique confère des propriétés mécaniques particulières.

Exercices

Matériaux polymères organiques

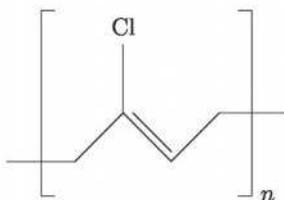
Vrai ou faux ? _____

	Vrai	Faux
a) Il existe des polymères naturels comme la cellulose ou le caoutchouc.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b) Un polymère est une macromolécule de masse molaire définie.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c) L'indice de polymolécularité est défini par : $I = \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d) Un polymère amorphe ne possède pas de température de fusion.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
e) Plus la structure du polymère est régulière, plus le taux de cristallinité augmente.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
f) À l'état caoutchoutique, le module d'Young est plus élevé qu'à l'état vitreux.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Exercices _____

●○○ Exercice 1 (d'après Centrale PSI) (5 min.)

Par polymérisation radicalaire du chloroprène, on obtient le néoprène, polymère de formule :



Polychloroprène ou néoprène

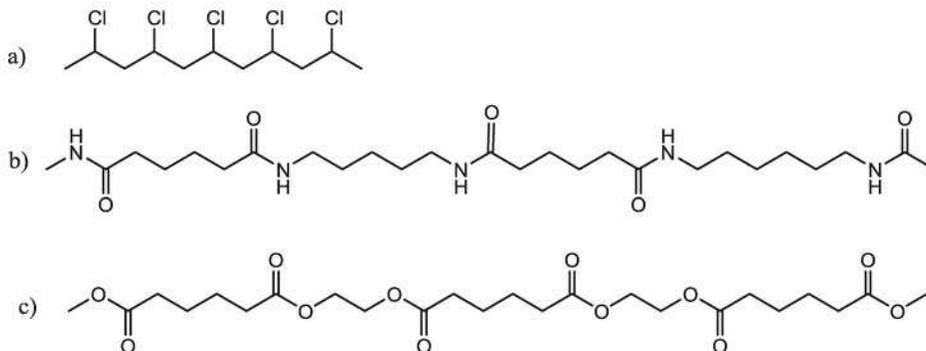
Un échantillon de néoprène a une masse molaire moyenne de $12\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quel est son degré de polymérisation moyen ?

Données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,00 ; C : 12,0 ; Cl : 35,5

●○○ Exercice 2 (5 min.)

Donner le motif des polymères suivants :



●●○ Exercice 3 Polymères fluorés (X-EPSCI PC 2006) (10 min.)

Depuis la découverte du polytétrafluoroéthylène (PTFE) par Roy J. Plunkett en 1938, les polymères fluorés ont fait preuve d'une facilité d'adaptation qu'aucun autre matériau n'a pu égaler. Leurs propriétés antiadhésives, ainsi que leurs inerties thermique et chimique ont fait le succès du PTFE, commercialisé sous la marque Teflon. C'est celui d'autres copolymères.

- 1) Le PTFE est en fait un polymère semi-cristallin (63 % de cristallinité) dont la température de transition vitreuse est de 120 °C.
 - a) Qu'appelle-t-on polymère semi-cristallin ?
 - b) À quel phénomène peut-on attribuer cette transition vitreuse ?
 - c) Le PTFE est à la fois hydrophobe et lipophile. Justifier pourquoi.

Préparation de polymères fluorés par télomérisation : la réaction de télomérisation est un mode particulier de polymérisation dans laquelle un télogène (X–Y) réagit avec quelques molécules d'un monomère $\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$ pour donner un polymère du type $\text{X}-(\text{CR}_2-\text{CR}_2)_n-\text{Y}$.

- 2) Écrire l'équation-bilan dans le cas où le télogène est le 1,1,1,2-tétrafluoro-2-iodoéthane et le monomère est le tétrafluoroéthène.

Données :

Énergies de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: C–F : 546 ; C–H : 446 ; C–I : 213 ; C–C : 348.

- 3) Une étude expérimentale réalisée à 175°C fournit la répartition suivante en fraction molaire pour différents polymères de courte chaîne (oligomères) :

Pourcentages respectifs des polymères précédents : $\text{X}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{Y}$ suivant la valeur de n		
$n = 1$: 70 %	$n = 2$: 20 %	$n = 3$: 10 %

Données :

Masses molaires respectives approchées en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ des polymères selon la valeur de n :

$$n = 1 : M_1 \approx 400 ; n = 2 : M_2 \approx 500 ; n = 3 : M_3 \approx 600 .$$

- a) Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n du polymère obtenu.

- b) Définir et donner l'expression numérique de la masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w du polymère obtenu.
- c) Déterminer la polymolécularité du polymère obtenu.

●●○ **Exercice 4 Propriétés thermoplastiques de différents polystyrènes (CCP PC 2006)** (10 min.)

On compare les propriétés thermomécaniques du polystyrène atactique avec celles d'un polystyrène syndiotactique, homologues en termes de masse molaire et de polymolécularité.

Le polystyrène correspond au motif : $(-\text{CH}_2-\text{CHPh}-)$ où Ph représente le groupe phényl.

- 1) Le PTFE est en fait un polymère semi-cristallin (63 % de cristallinité) En inscrivant les atomes de carbone de la chaîne principale dans un plan, donner une représentation de la chaîne de polystyrène syndiotactique.
- 2) La figure 1 représente la variation avec la température du module d'Young pour les deux polystyrènes précédemment décrits. Attribuer en le justifiant chacun des comportements présentés à une tacticité particulière.

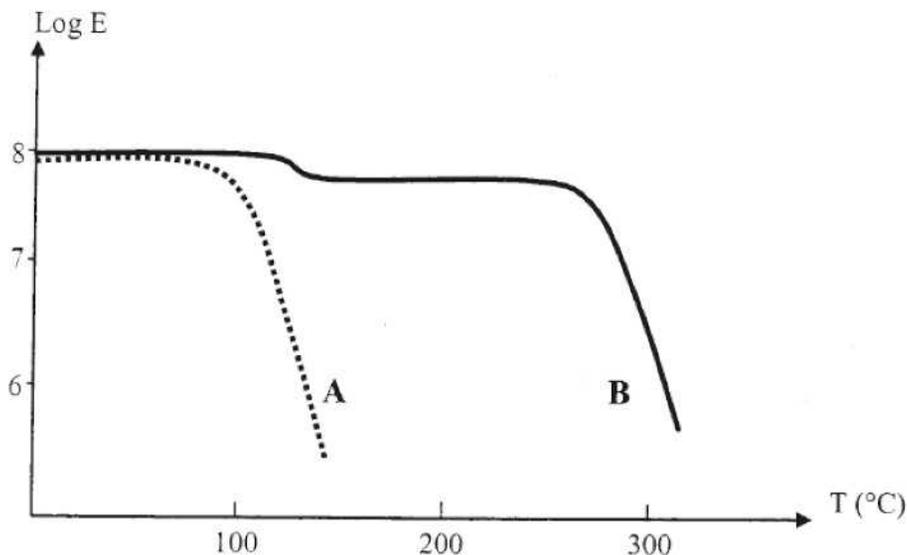


Figure 16.1. Variation avec la température du module d'Young pour deux polystyrènes de tacticités différentes.

Corrigés

Matériaux polymères organiques

Corrigés des Vrai/Faux

Exercice 1

- 1) Vrai. Les polymères ne sont pas tous artificiels.
- 2) Faux. Un polymère est un ensemble de macromolécules, ayant des masses molaires différentes.
- 3) Faux. C'est l'inverse.
- 4) Vrai. Les polymères amorphes présentent seulement une température de transition vitreuse ; température au-delà de laquelle ils peuvent s'écouler.
- 5) Vrai. Lorsque la chaîne a une structure régulière, on observe davantage de zones cristallines ordonnées.
- 6) Faux. À l'état vitreux, le matériau est beaucoup plus résistant à la traction donc le module d'Young est plus élevé.

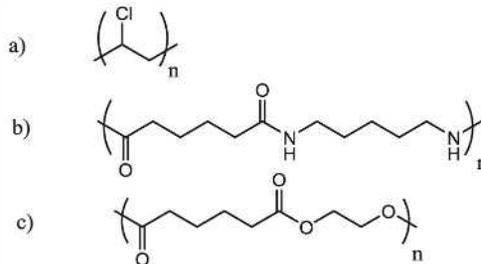
Corrigés des exercices

Exercice 1

Le motif du néoprène a pour formule brute C_4H_5Cl ; ce qui correspond à une masse molaire de $M = 88,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le degré de polymérisation moyen est donc de : $\overline{DP}_n = \frac{12500}{88,5} \approx 141$

Exercice 2



Exercice 3

- 1)
 - a) Un polymère semi-cristallin est constitué de zones amorphes et de zones cristallisées (ou cristallites).
 - b) La transition vitreuse correspond à la température à partir de laquelle le polymère peut s'écouler ; les chaînes peuvent alors bouger les unes par rapport aux autres.
 - c) Le PTFE est une molécule globalement apolaire qui n'a donc pas d'affinité avec l'eau, molécule très polaire ; ce qui explique son caractère hydrophobe.
Néanmoins, la présence des atomes de fluor très électronégatifs crée localement avec des molécules apolaires des interactions peu favorables ; ce qui rend le PTFE également lipophile.

- 2) Si l'on regarde les énergies de liaison, la liaison la plus facile à rompre est la liaison C–I.

Le bilan de la réaction de télomérisation est donc : $n \text{C}_2\text{F}_4 + \text{C}_2\text{F}_4\text{HI} = \text{C}_2\text{F}_4\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{I}$

- a) La masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n est la moyenne des masses pondérées par le nombre de macromolécules ayant la masse correspondante ; connaissant la composition en fraction molaire de l'échantillon, on peut calculer la masse molaire en nombre par : $\overline{M}_n = \sum_n x_n \cdot M_n$ avec x_n la fraction molaire de la macromolécule de masse molaire M_n (ce qui revient à raisonner sur 100 macromolécules).

Application numérique : $\overline{M}_n = 0,70 \cdot M_1 + 0,20 \cdot M_2 + 0,10 \cdot M_3 = 440 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- b) La masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w est la moyenne des masses pondérées par la masse des macromolécules ; connaissant la composition en fraction massique de l'échantillon, on peut calculer la masse molaire en masse par : $\overline{M}_w = \sum_n w_n \cdot M_n$ avec w_n la fraction massique de la macromolécule de masse molaire M_n .

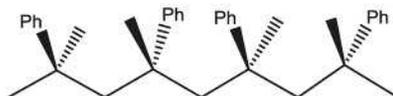
$$\text{Or, } w_n = \frac{x_n \cdot M_n}{\sum_n x_n \cdot M_n}$$

Application numérique : $w_1 = 0,63 ; w_2 = 0,23 ; w_3 = 0,14$ et $\overline{M}_w = 451 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- c) L'indice de polymolécularité I est défini par $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ soit $I = 1,02$ (échantillon peu dispersé)

Exercice 4

- 1) Le polystyrène syndiotactique correspond à des substituants phényle répartis alternativement à l'avant puis à l'arrière du plan de la chaîne carbonée :



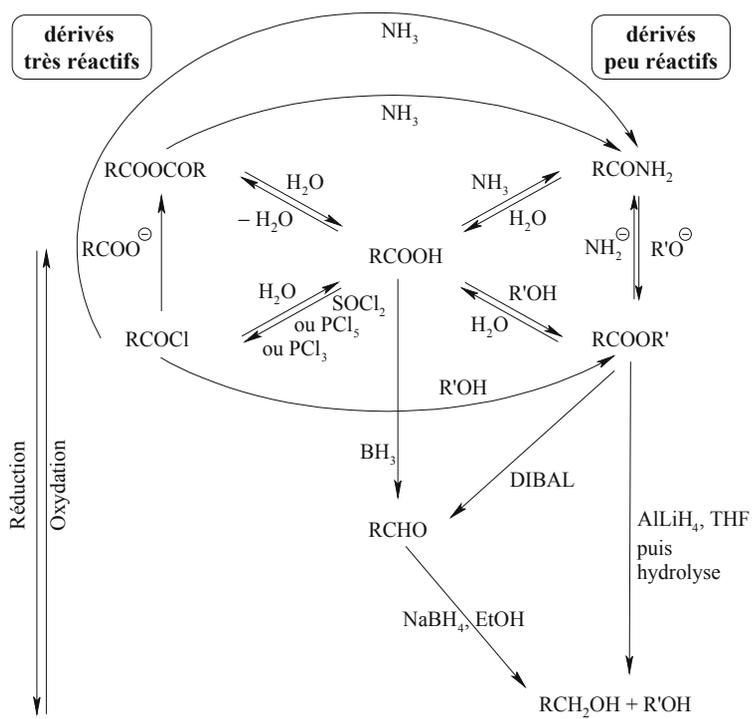
- 2) On constate que le polymère A est amorphe tandis que le polymère B est fortement cristallin (peu de variation du module d'Young au niveau de la température de transition vitreuse et présence d'une température de fusion pour B).

Dans le polystyrène syndiotactique, la stéréorégularité favorise la formation de zones cristallines : il correspond à l'échantillon B.

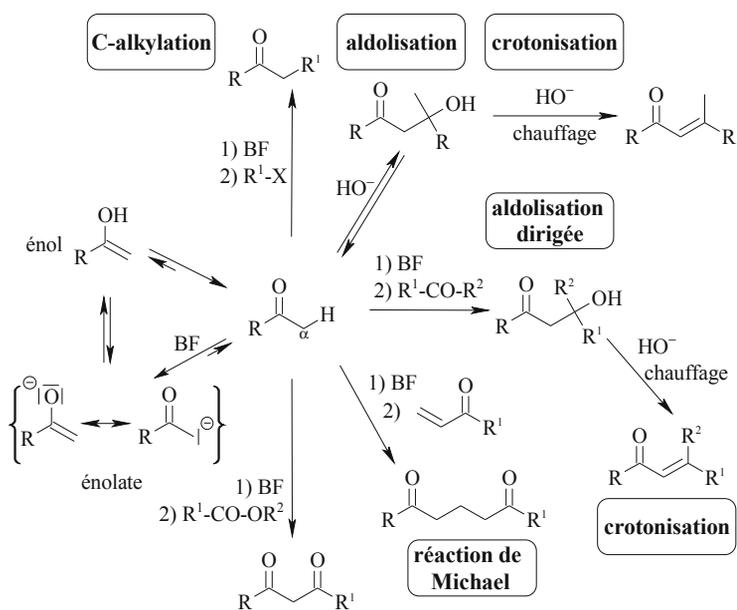
Dans le polystyrène atactique, les groupements phényle sont répartis aléatoirement de part et d'autre du plan, lui conférant un caractère amorphe : il s'agit donc de l'échantillon A.

Organi-cartes

Réactivité des dérivés carboxyliques

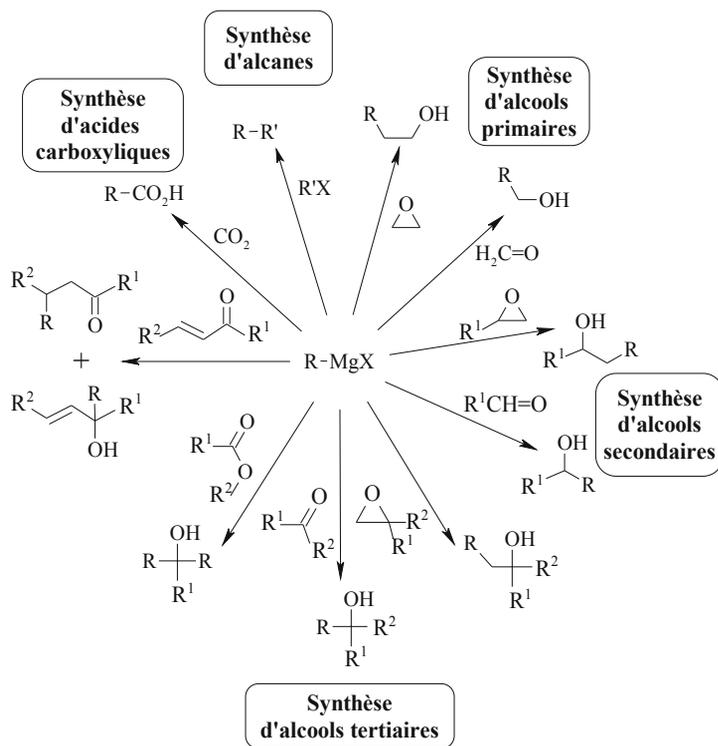


Réactivité des carbanions stabilisés

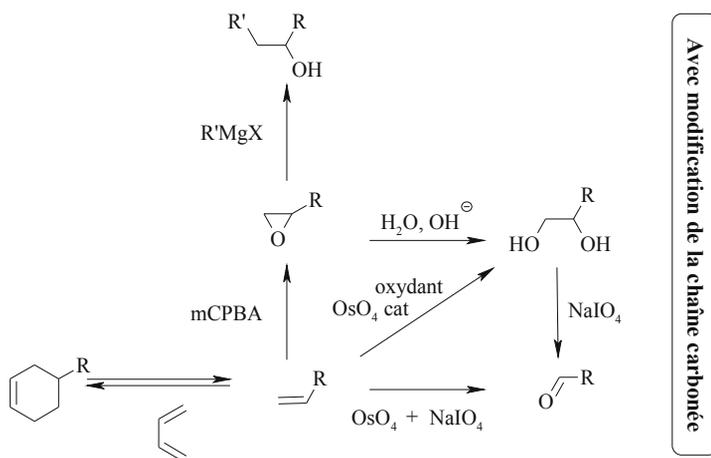
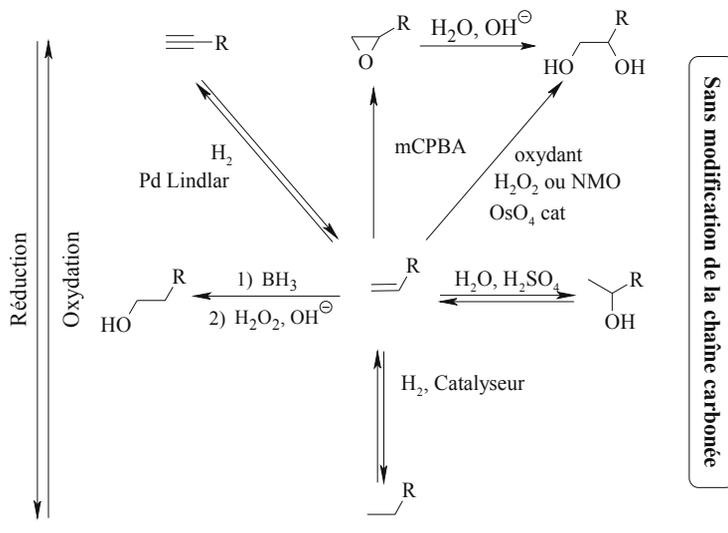


BF = base forte (LDA par ex)

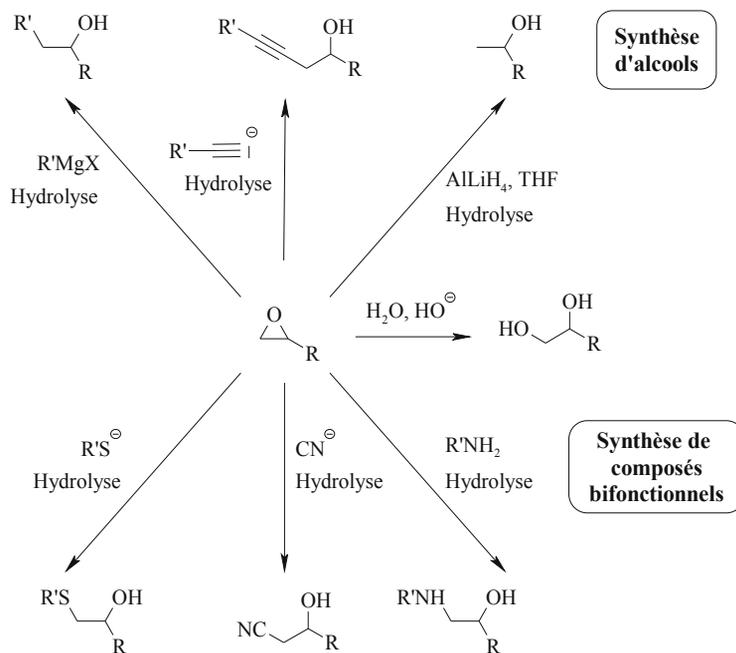
Réactivité des RMgX



Réactivité des alcènes



Réactivité des époxydes



VUIBERT PRÉPAS, des ouvrages pour faire la différence :

- Des cours complets pour acquérir les connaissances indispensables ;
- Des fiches de synthèse et de méthode pour réviser l'essentiel et acquérir les bons réflexes ;
- De nombreux exercices intégralement corrigés pour s'entraîner : Vrai/faux, exercices guidés, exercices d'application, approches documentaires et problèmes de synthèse ;
- Des sujets de concours corrigés pour se mettre en situation d'épreuve.

SOMMAIRE :

Partie I - Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques

1. Changements d'état isobares de mélanges binaires – 2. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique – 3. Application du second principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Partie II - Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

4. Thermodynamique de l'oxydoréduction – 5. Cinétique des réactions d'oxydoréduction

Partie III - Atomes, molécules, complexes : modélisation quantique et réactivité

6. Orbitales atomiques – 7. Orbitales moléculaires – 8. Orbitales moléculaires et structure des complexes – 9. Activité catalytique des complexes

Partie IV - Molécules et matériaux organiques : stratégie de synthèse et applications

10. Réactivités en chimie organique. Orbitales frontalières – 11. Acides carboxyliques et dérivés. Mécanisme $A_N + E$ – 12. Énolates et carbanions stabilisés. Création de liaisons C-C – 13. Réaction de Diels-Alder. Formation de cycles – 14. Synthèses des hydrocarbures insaturés – 15. Réactivités des hydrocarbures insaturés – 16. Polymères.

Les auteurs

Hélène Arcostanzo est professeur en classes préparatoires scientifiques au lycée Albert Schweitzer à Mulhouse.

Florence Edard est professeur en classes préparatoires scientifiques au lycée Camille Guérin à Poitiers.

Dominique Loeuillet est professeur en classes préparatoires scientifiques au lycée Pierre Corneille à Rouen.

ISBN : 978-2-311-40032-8



9 782311 400328

