

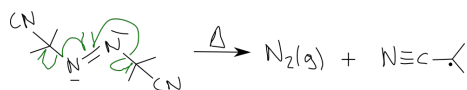
Chapitre 1

Étude de quelques polymères formés à partir de styrène (inspiré de Centrale-Supélec 2007)

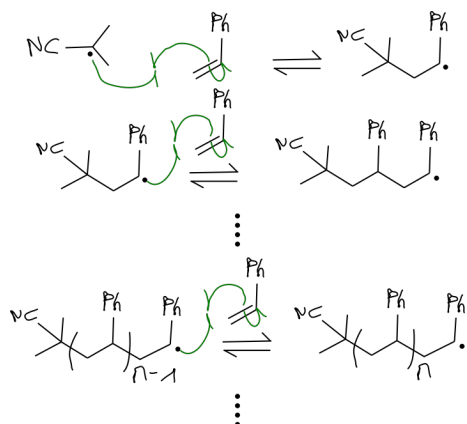
1.1 Polymérisation radicalaire du styrène

R 1. Proposition de mécanisme réactionnel :

Amorçage

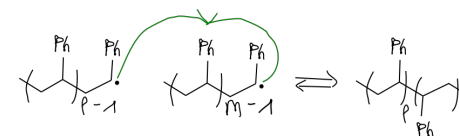


Propagation



où est indiqué le motif de la chaîne macromoléculaire. On peut donner la terminaison à titre indicatif pour les questions suivantes :

Terminaison



On peut justifier la régiosélectivité par l'effet mésomère stabilisateur en position benzylique.

R 2. On fait les hypothèses suivantes :

- la chaîne est supposée linéaire,
- la terminaison se fait exclusivement par couplage radicalaire,
- les "bords" du polymère du polymère sont négligés (d'où \approx ci-dessous.)

Cela implique qu'il y a deux fonctions nitriles par macromolécules.

On note :

N_i : Nombre de macromolécules composées de i motifs

M_i : Masse molaire de la chaîne composée de i motifs

$\%_w(N)$: la fraction massique de l'élément N

On trouve

$$\begin{aligned}\%_w(N) &= \frac{m(N)}{m_{tot}} \\ &\approx \frac{\sum_i N_i M(N)}{\sum_i N_i M_i} \\ &\approx 2 \frac{M(N)}{\bar{M}_n}\end{aligned}$$

A.N. : Résultat avec 2 C.S.

$$\bar{M}_n \approx 38 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$$

R 3. On calcule la masse molaire d'un motif de formule brute : C_8H_8

Soit

$$\begin{aligned}M_0 &\approx 8M(C) + 8M(H) \\ &\approx 104 \text{ g mol}^{-1}\end{aligned}$$

Soit un degré de polymérisation définit comme :

$$\bar{X}_n \approx \frac{m_{tot}}{m_0} \approx \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

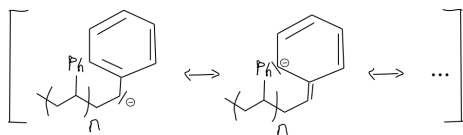
qui vaut :

A.N. : Résultat avec 2 C.S.

$$\bar{X}_n \approx 36 \cdot 10^1$$

1.2 Polymérisation anionique du styrène

R 4. Interprétation des effets stabilisateurs du carbanion



Le cycle stabilise l'anion par effet mésomère attracteur.

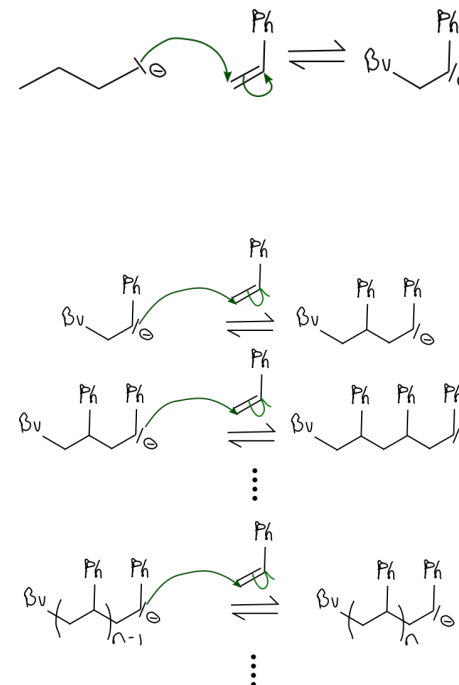
R 5. Proposition de mécanisme

Amorçage

(1.1)

(1.2)

(1.3) **Propagation**



On parle de polymérisation vivante car en l'absence d'espèce chimique réactive vis-à-vis des anions, le centre réactif terminal est conservé. On a absence de processus de terminaison ou de transfert.

R 6. On utilise les notations suivantes :

$[M_n Bu]$: Concentration en intermédiaire réactionnel composé de n motifs

$[BuLi]_0$: Concentration initiale en butyle lithium

On fait les hypothèses suivantes :

- la réaction de polymérisation est la seule réaction qui a lieu dans le réacteur.
- L'amorçage est total. On peut écrire une équation de conservation du nombre

de centre réactif :

$$\forall t > 0, \quad [\text{BuLi}]_0 = \sum_{n=0}^{\infty} [\text{BuM}_n](t) \\ \approx \sum_{n=1}^{\infty} [\text{BuM}_n](t)$$

avec $\lim_{n \rightarrow \infty} [M_n \text{Bu}] = 0$ (le chaîne infinie n'existe pas et il faut assurer la convergence de la série).

- Les étapes de propagations sont équivalentes. Chimiquement, cela signifie qu'elles ont la même énergie d'activation :

$$k_{p,1} = k_{p,2} = \dots = k_{p,\infty} = k_p$$

- L'amorçage est total et instantané, ce qui se traduit par :

$$v_a \gg v_p$$

Les étapes cinétiquement déterminantes (ECD) sont les étapes de propagation. On peut appliquer l'approximation de l'ECD et montrer que :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} \quad (> 0) \quad (1.4)$$

$$\approx \sum_i v_{p,i} \quad (1.5)$$

$$\approx k_p [M] \underbrace{\sum_{i=0}^{\infty} [\text{BuM}_i]}_{[\text{BuLi}]_0} \quad \text{d'après van't Hoff} \quad (1.6)$$

Les équations modélisant l'évolution de la concentration en monomère sont :

$$\frac{d[M]}{dt}(t) + k_p [\text{BuLi}]_0 [M](t) = 0 \quad (1.7)$$

$$[M](0) = [M]_0 \quad (1.8)$$

On reconnaît une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficient constant qui a pour solution :

$$[M](t) = [M]_0 e^{-k_p [\text{BuLi}]_0 t}$$

R 7. On sait que le styrène est la seule espèce chimique qui absorbe, la loi de Beer-Lambert est donnée par :

$$A(t) = \epsilon l [M](t) \implies A(t) \propto [M](t)$$

On linéarise 1.9 et on obtient :

$$\ln A(t) = \underbrace{\ln A_0}_b - \underbrace{k_p [\text{BuLi}]_0}_a t$$

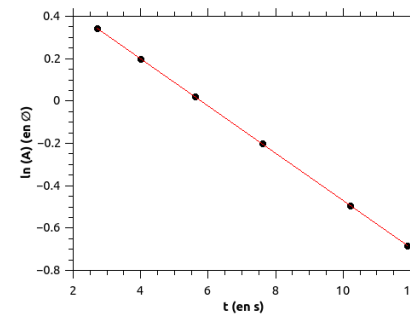


FIGURE 1.1 – Relation entre l'absorbance et le temps [● : linéarisation des points expérimentaux; – : régression].

Après régression linéaire ($Y = b - aX$), on a (3 C.S.) :

$$a = (1.12 \pm 0.01) \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$b = (6.45 \pm 0.03) \cdot 10^{-1}$$

$$R^2 = 0.999953 \dots$$

$$\chi^2 = 6.7608 \dots \cdot 10^{-6}$$

On a :

1. une dispersion "aléatoire" des résidus de part et d'autre de la droite de régression
2. le R^2 est proche de 1 et le χ^2 proche de 0.

La modélisation cinétique est validée.

1.3 Analyse de la masse molaire du styrène

R 8. La viscosité intrinsèque se lit à dilution infinie de la viscosité spécifique (extrapolée à l'ordonnée à l'origine) :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \xrightarrow{c \rightarrow 0} [\eta]$$

Les données originelles nous donne exactement (3 C.S. / 2 C.S.) :

M	$[\text{g mol}^{-1}]$	$6.0 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^5$	$5.8 \cdot 10^4$
$[\eta]$	$[\text{dL g}^{-1}]$	2.04	0.705	0.369

TABLE 1.1 – Viscosité intrinsèque du polystyrène dans le toluène à 1 atm. et 30 °C.

ATTENTION !

L'hypothèse d'isométrie est importante car elle vous permet d'avoir

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_v = M$$

R 9. On applique la loi MHS,

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$$

On linéarise et fait une régression linéaire sur l'ensemble des données :

$$\ln [\eta] = \ln K + \alpha \ln \bar{M}_v$$

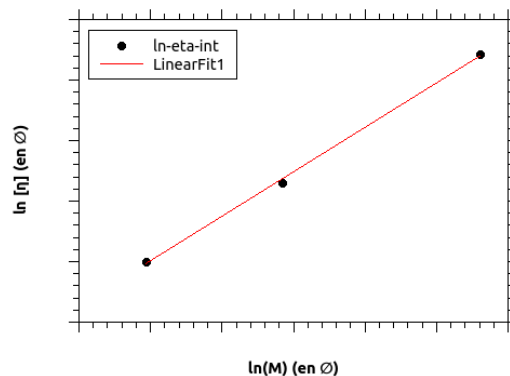


FIGURE 1.2 – Viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire viscosimétrique [• : points expérimentaux linéarisés; – : régression].

En superposant la droite aux points expérimentaux, on ne voit pas de gros biais apparent. Les tests statistiques indiquent une bonne corrélation des données avec le modèle :

$$R^2 = 0.998982 \dots \quad (\rightarrow 1)$$

$$\chi^2 = 1.516913 \dots \cdot 10^{-3} \quad (\rightarrow 0)$$

On peut faire une estimation assez rudimentaires des paramètres MHS (2 C. S.) :

$$\alpha \approx 0.74 \quad (1.10)$$

$$K \approx 1.2 \cdot 10^{-4} \text{dL mol}^\alpha \text{g}^{-1-\alpha} \quad (1.11)$$

R 10. 1. On peut appliquer la statique des fluides à l'extérieur du tube capillaire, là où le système peut être considéré en équilibre mécanique.

Le tube latéral est un ajout de Ubbelohde au viscosimètre de Ostwald, il garantit :

- l'absence de surpressions en bas du tube causé par l'écoulement,
- il garantit que le gradient de pression ne dépende que de la hauteur du fluide dans le tube de longueur L et soit constant tout le long de l'expérience.

La statique des fluides est donnée par la relation :

$$g \vec{\text{rad}} P = \rho \vec{g} \implies \frac{dP}{dz} = -\rho g \quad (1.12)$$

On note le bas de la colonne M_b , le haut de la colonne a été noté M_f , qui constituent des points d'équilibre statique.

$$P(M_b) = P_0$$

$$P(M_f) = P_0 + \rho g L$$

avec P_0 la pression extérieure. C'est le principe de force motrice.
d'où

$$\frac{V_{el}}{\Delta t} \approx \frac{\pi a^4}{8\eta} \left| \frac{\Delta P}{L} \right| \approx \frac{\pi a^4}{8\eta} g \rho \quad (1.13)$$

donc

$$\eta = A\rho\Delta t$$

avec A un paramètre ne dépendant que de V_{el} : le volume du réservoir B , a : la largeur du tube capillaire et g : le champ de pesanteur terrestre.

2. On peut calculer les grandeurs de viscosité utiles :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho\Delta t}{\rho_0\Delta t_0}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\rho\Delta t - \rho_0\Delta t_0}{\rho_0\Delta t_0}$$

R 11. On fait une approximation de dilution $\rho \approx \rho_0$,

A.N. :

$$\eta_r \approx \frac{\Delta t}{\Delta t_0} \approx 1.6$$

$$\eta_{sp} \approx \frac{\Delta t - \Delta t_0}{\Delta t_0} \approx 0.6$$

R 12. Dans cette approximation, on a directement :

$$[\eta] \approx \frac{\eta_{sp}}{c}$$

A.N. :

$$c \approx 0.1 \text{ g dL}^{-1}$$

$$[\eta] \approx 6 \text{ dL g}^{-1}$$

On peut inverser la loi M.H.S. en utilisant la calibration 1.10 & 1.11,

$$\bar{M}_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

A.N. : Avec 2 C.S.,

$$\bar{M}_v \approx 2.2 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$$

1.4 Étude du copolymère styrène-acrylate de butyle

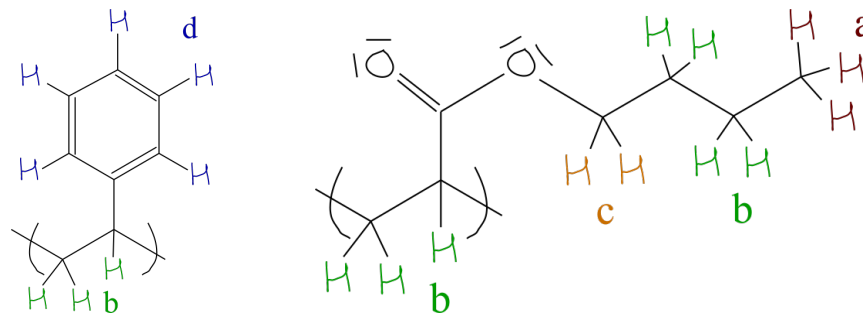
(1.14) **R 13.** Un copolymère est un polymère constitué de plusieurs unités de répétition différentes.

La répartition est dite statistique si les différentes unités de répétition sont réparties de manière aléatoires.

R 14. En s'appuyant sur les données de l'annexe, on a les affectations suivantes :

δ [ppm]	Affectation
0.9	a
1.2 - 3.1	b
3.9	c
7.0	d

TABLE 1.2 – Relation entre le déplacement chimique et les affectations pour les deux motifs présents dans la séquence du copolymère.



R 15. On sait que l'intégration d'un pic RMN (I) est proportionnelle au nombre de proton dans l'échantillon ayant un environnement chimique donné. En cherchant les intensité

À partir des affectations, on construit le tableau suivant :

Signal	Motifs	H	Intensité absolue	Intensité relative par proton
a	acrylate	3	1	0.33
b	acrylate + styrène	10	4.31	0.43
c	acrylate	2	0.66	0.33
d	styrène	5	3.30	0.66

(1.17) On peut estimer le rapport entre le nombre de motifs "styrène" et le nombre de motifs "acrylate" en utilisant les signaux c et d :

A.N. :

$$(1.18) \quad \frac{\text{nombre moyen d'unité styrène}}{\text{nombre moyen d'acrylate de butyle}} = \frac{0.66}{0.33} = 2$$

Il y a 2 fois plus d'unités styrène que d'unités acrylate.

1.5 Synthèse d'une résine polyester

R 16. On obtient un copolymère statistique, c'est-à-dire une séquence aléatoire des motifs issus de l'anhydride orthophthalique + propane-1,2-diol et des motifs issus d'anhydride maléïque + propane-1,2-diol.

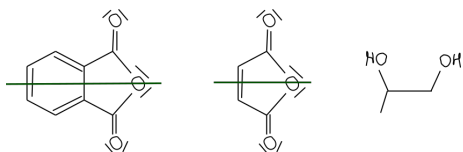


FIGURE 1.3 – Anhydride orthophthalique, anhydride maléïque et propane-1,2-diol [— : plan de symétrie].

Au vu des symétries moléculaires, on en déduit qu'il existe 4 motifs possibles répartis aléatoirement sur la chaîne :

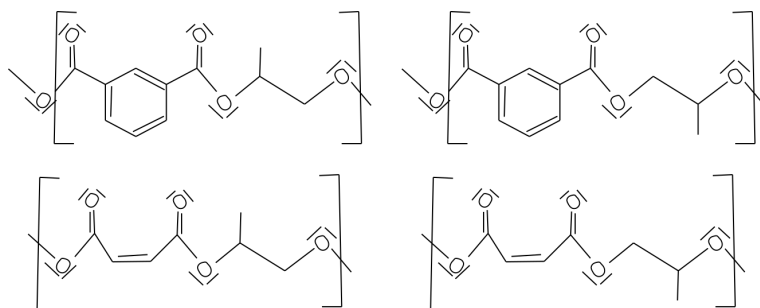


FIGURE 1.4 – Motifs pouvant exister dans un polymère statistique.

R 17. Le peroxyde est un agent d'amorçage radicalaire par voie thermique (faible énergie de liaison O-O) qui va permettre de réticuler les chaînes polyester entre elles et former un réseau.

On peut représenter cette réticulation à différentes échelles :

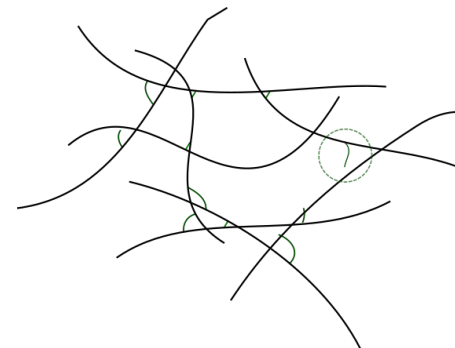


FIGURE 1.5 – Réticulation des chaînes à l'échelle de plusieurs chaînes.

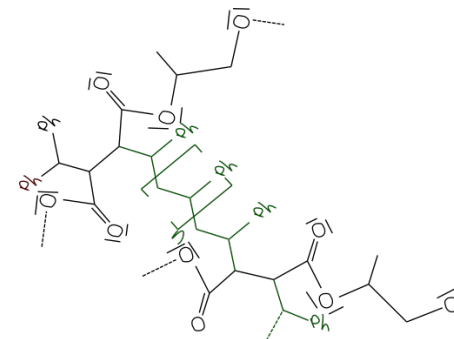


FIGURE 1.6 – Réticulation des chaînes à l'échelle d'un motif.

A l'échelle moléculaire, on a fait le choix du amorceur type peroxyde de benzoyle (groupement phényle indiqué rouge). Les chaînes "liant les macromolécules" sont représentées en vert. La présence de liaison covalente interchaîne va fortement augmenter la viscosité.

1.6 Synthèse d'une résine fonctionnalisée : la résine de Merrifield

R 18. Le para-divinylbenzène est un composé bifonctionnel, il peut donc ponter deux chaînes macromoléculaires entre elles !

REMARQUE :

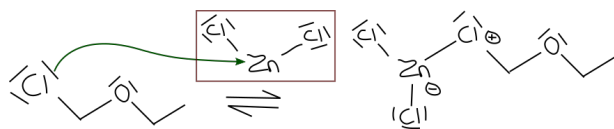
Ce composé joue un rôle important dans l'élaboration des phases stationnaires des chromatographies d'exclusion stérique.

► pour la **perméation de gel (GPC)** la phase stationnaire la plus courante est un polymère styrène-divinylbenzène et la phase mobile un solvant organique (fig. 7.2). Le tétrahydrofuranne, le benzène, le trichlorométhane ainsi que le trichlorobenzène (réservé aux polymères de synthèse difficiles à solubiliser) sont utilisés.

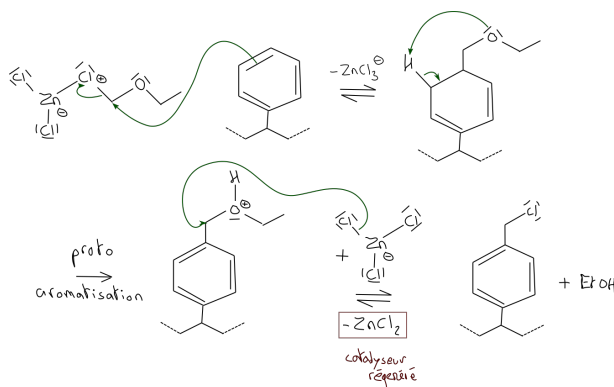
FIGURE 1.7 – Utilisation du styrène-divinylbenzène [Roues-sac, Chp 7. Chromatographie d'exclusion stérique].

R 19. Proposition de mécanisme

Activation de l'électrophilie du carbone



Propagation de la polymérisation



Remarque : Un départ du proton et une coordination O-Zn serait aussi un mécanisme vraisemblable.

R 20. On ajoute un site électrophile halogéné en position terminal d'un carbone primaire! On s'attend à avoir un site extrêmement réactif vis-à-vis des nucléophiles (S_N).

REMARQUE :

La résine de Merrifield a valu un prix Nobel de Chimie en 1984 au scientifique du même nom. Elle joue un rôle crucial en synthèse peptidique. Le groupement halogéné terminal permet d'ajouter un espaceur, servant d'amorceur à la formation d'une chaîne polypeptidique!

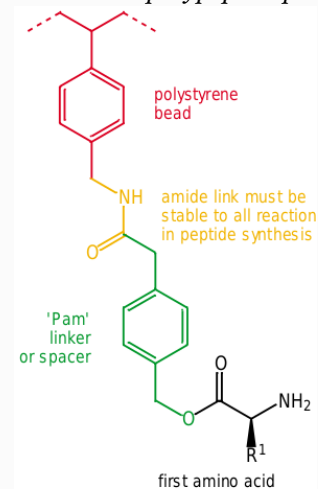


FIGURE 1.8 – Exemple de lien qui peut être fait entre la résine et le premier acide α -aminé [Clayden, Chp 52. Polymérisation].

Chapitre 2

Structure, caractérisation et purification des protéines (inspiré de X-ENS PC 2020)

2.1 Étude structurale des enzymes et protéines

R 21. Les interactions qui favorise le repliement des protéines sont les suivantes ($k_B T \sim 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) :

Nature	ionique/électrostatique	liaison hydrogène	vdW
ODG [kJ mol^{-1}]	100	40	1 - 5
ODG [$k_B T$]	40	15	0.2 - 2

R 22. Les acides α -aminés sont des ampholytes, c'est-à-dire qu'ils existe une plage de pH pour lesquelles l'amine et le carboxylate sont ionisés. Au bilan, cet édifice, appelé zwitterion, est électriquement neutre.

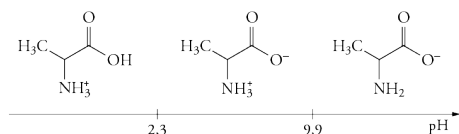


FIGURE 2.1 – Diagramme de prédominance de la glycine.

Une modification du pH changerait l'état de charge des acides aminés et la nature des interactions au sein de la protéines. On s'attend en milieu acide à avoir moins d'accepteur de liaison hydrogène au sein de la protéine.

En conséquence, la protéine est dénaturée pour des pH trop éloignés des valeurs physiologiques.

ATTENTION !

Il est important de se rappeler ceci pour les montages. Ce sont des questions typiques en électrophorèse. Pour méditer, justifier le $pK_{A,1}$ est 2-3 points en-dessous de la valeur attendue dans les acides carboxyliques.

R 23. On écrit le premier principe à pression constante entre 0 et t :

$$q_P = \int dH = C_P \int_{T_0}^T dT' = \alpha C_P \int_0^t dt' = \alpha C_P t \quad (2.1)$$

en supposant que la capacité calorifique est constante sur la plage de température balayée.

R 24. On fait le bilan pour chacun des compartiments :

$$\text{Référence : } q_p^{ref} = \alpha C_P t$$

$$\text{Échantillon : } q_p^{echan} = \alpha(C_P + C_P^{ex})t$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} q^{ex} &= q_p^{echan} - q_p^{ref} \\ &= \alpha C_P^{ex} t \end{aligned}$$

Or $q^{ex} = P^{ex} t$ donc :

$$C_P^{ex} = \frac{P^{ex}}{\alpha} \quad (2.2)$$

R 25. À partir de 40 °C, il faut fournir plus d'énergie à l'échantillon qu'à la référence. Il y a donc un processus endothermique se déroulant dans la référence correspondant à la dénaturation des protéines.

On pourrait estimer l'enthalpie nécessaire pour dénaturer la protéine en estimant l'aire sous la courbe du thermogramme. On peut donner un ordre de grandeur rapide :

$$\begin{aligned} q^{ex} &\approx C_{P,max}^{ex} \cdot \left(\frac{T_{max} - T_1}{2} + \frac{T_2 - T_{max}}{2} \right) \\ &\approx C_{P,max}^{ex} \cdot \frac{T_2 - T_1}{2} \end{aligned}$$

A.N.

$$q^{ex} \approx 0.2J$$

Cet énergie thermique d'excès peut paraître faible, mais elle est grande à l'échelle du quantum thermique ramené en joule. Les mesures sont surement faites sur des échantillons très dilués.

R 26. Les protéines sont le plus souvent organisées en domaines hydrophiles et domaines hydrophobes. Les séquences hydrophiles sont exposées en "surface" afin de garantir leur solvation dans l'eau et les séquences hydrophobes assurent la cohésion au sein de la protéine repliée.

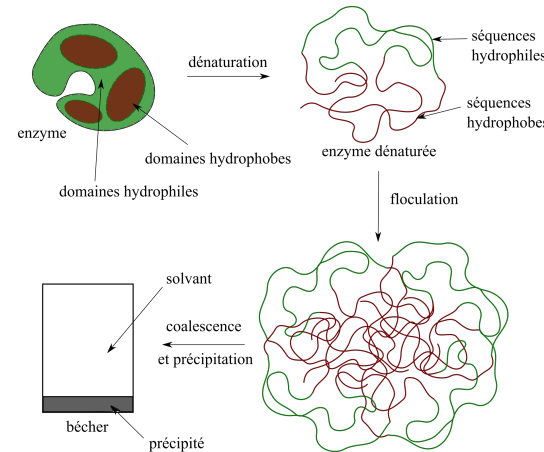


FIGURE 2.2 – Processus de précipitation des protéines.

La perte de la structure tertiaire entraîne l'exposition des séquences hydrophobes dans le solvant, enthalpiquement défavorable. On s'attend à la formation d'agglomérats lesquelles vont floculer, coalescer puis précipiter.

Pour comprendre les classifications usuelles entre hydrophilicité/hydrophobicité des acides aminés, consultez Biologie, Campbell, Chap. 5, Fig 5.16, pg 87.

2.2 Étude des protéines par osmométrie

On fixe immédiatement le cadre théorique de notre analyse. On note V_m est le volume molaire de l'eau dans le mélange, V_m^* le volume molaire de l'eau dans le mélange, γ^* : le coefficient d'activité de l'eau dans le mélange, x : la fraction molaire en eau.

- on se place dans l'ERCP,
- on considère que les phases condensées sont incompressibles et indilatables,

$$V_m(T, P, x) \rightarrow V_m(x)$$

- on considère le système comme idéal, laquelle peut-être valable en condition de dilution :

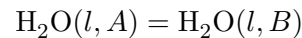
$$\begin{aligned} \gamma^*(x \rightarrow 0) &\rightarrow 1 \\ V_m(x) &\rightarrow V_m^* \end{aligned}$$

Dans ce cadre, le potentiel chimique du solvant se réduit à :

$$\mu(T, P, x) = \mu^{\circ,*}(T) + \int_{P^{\circ}}^P V_m(T, P', x) dP' + RT \ln \gamma^*(T, P, x)x$$

$$\mu(T, P, x) = \mu^{\circ,*}(T) + V_m^*(P - P^{\circ}) + RT \ln x$$

R 27. On regarde un équilibre chimique :



On peut écrire un tableau d'avancement :

	$\text{H}_2\text{O}(l, A)$	$\text{H}_2\text{O}(l, B)$	Total H_2O
$t = 0$	n_A	n_B	n
t	$n_A - \xi$	$n_B + \xi$	n

L'évolution spontanée, en l'absence de travail utile, du système $\{A + B\}$ est donnée par :

$$dG = (\mu_B - \mu_A)d\xi < 0 \quad (2.3)$$

On a alors dans la situation initiale (a) :

$$\mu_A(T, P^{\circ}) = \mu^{\circ,*}(T) \quad (2.4)$$

$$\mu_B(T, P^{\circ}, x) = \mu^{\circ,*}(T) + \underbrace{RT \ln x}_{<0} \quad (2.5)$$

Donc

$$\mu_A > \mu_B \implies d\xi > 0 \quad (2.6)$$

Le flux de H_2O ira de A vers B, vers les potentiels les plus faibles.

R 28. À l'équilibre (situation b.), on a pour $\{A + B\}$

$$dG = 0 \implies \mu_A(T, P^{\circ}) = \mu_B(T, P^{\circ} + \Pi, x) \quad (2.7)$$

On en déduit la relation suivante :

$$V_m^* \Pi + RT \ln(x) = 0$$

En utilisant les conditions de dilution (ϵ : fraction molaire en soluté) on peut faire un DL autour de $\epsilon = 0$

$$\ln 1 - \epsilon \approx -\epsilon - \frac{1}{2}\epsilon^2 - \dots$$

On trouve alors :

$$\Pi \approx RT \frac{\epsilon}{V_m^*} \approx RT c \quad (2.8)$$

où C est la concentration molaire en soluté dans le compartiment B.

R 29. Si on a un polymère, il faut prendre en compte la distribution en taille :

$$\Pi = RT \sum_i c_i$$

en sommant sur la concentration associées aux différentes tailles de soluté. Or ,

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{C_m}{\sum_i c_i}$$

d'où :

$$\frac{\Pi}{C_m} = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

R 30. On cherche à estimer la masse molaire avec une méthode :

- un montage qui compare le solvant CP au mélange,
- en condition de dilution.

La pression osmotique (propriété du solvant) est une propriété dites colligative, c'est-à-dire, que son écart au CP ne dépend que du nombre de soluté en solution et non de leur nature. On s'attend à pouvoir en tirer la masse molaire en nombre.

R 31. On trace les données avec la loi linéarisée et on réalise une régression linéaire :

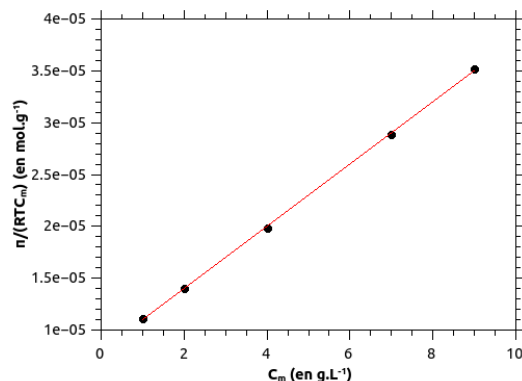


FIGURE 2.3 – Évolution de $\Pi/(RTC_m)$ en fonction de la concentration massique totale en polymère [\bullet : linéarisation des points expérimentaux; $-$: régression].

La distribution des résidus ne montre aucun biais statistique apparent. Les grandeurs statistiques sont en accord avec le modèle :

$$R^2 = 0.9997625 \dots (\rightarrow 1)$$

$$\chi^2 = 3.2221312 \dots \cdot 10^{-10} (\rightarrow 0)$$

Le modèle est validé.

R 32. On relève l'ordonnée à l'origine et la pente (3 C.S.) :

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = 8.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \quad \bar{M}_n = 1.25 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$A_2 = 3.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L g}^{-2}$$

R 33. L'interprétation la plus simple et sans aucune discussion est de faire ce raisonnement simple en utilisant l'entropie comme une grandeur mesurant le nombre de configuration accessible par le système, c'est-à-dire en employant la relation de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω mesure le nombre de configuration (i.e. microétats) accessibles.

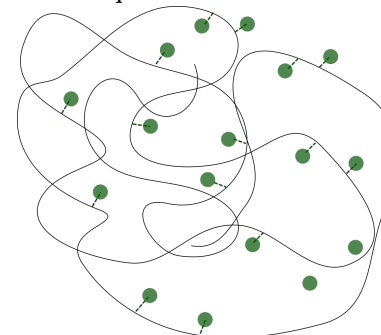
Si la chaîne est linéaire, il n'existe qu'une configuration représentée ci-dessous :



$$\Omega = 1$$

$$S = 0$$

Si la chaîne est repliée, il existe de multiples configurations pour la décrire :



$$\Omega \gg 1$$

$$S \gg 0$$

Ceci constitue la force motrice du repliement. On trouve souvent dans la littérature le terme de force entropique.

REMARQUE :

L'hypothèse de "bon solvant" dans la question invite à négliger les interactions intramoléculaires dans l'interprétation. Entre les deux états au-dessus, les interactions sont de même nature : chaîne-solvant.

R 34. Dans un bon solvant, les motifs de la chaîne interagissent favorablement avec le solvant. Des molécules de solvant sont incorporées dans le pelote ce qui la fait gonfler :

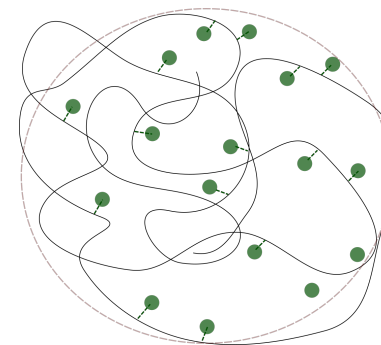


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'un bon solvant [$-$: chaîne, \bullet : solvant, $-$: interaction solvant-chaîne = les plus favorables, $-$: rayon quadratique moyen.]

R 35. Dans un mauvais solvant, les motifs de la chaîne interagissent défavorablement avec le solvant et interagissent préférentiellement entre eux. Les molécules de solvant restent préférentiellement à l'extérieur de la pelote :

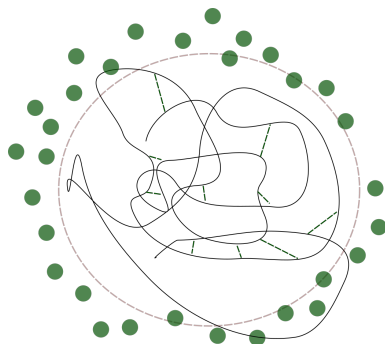


FIGURE 2.5 – Représentation schématique d'un mauvais solvant [— : chaîne, ● : solvant, — : interaction solvant-solvant & chaîne-chaîne = les plus favorables, — : rayon quadratique moyen.]

2.3 Utilisation de la chromatographie par exclusion stérique

R 36. Plusieurs raisons peuvent être invoquées dans l'emploi d'un bon solvant :

- les polymères ne doivent interagir uniquement avec la phase mobile afin que l'interaction chaîne-pores ne soient que de nature purement entropique,
- l'emploi d'un bon solvant permet d'avoir des "chaînes gonflées" que l'on pourra caractériser par un rayon hydrodynamique maximal.

R 37. L'interaction avec un pore est de nature entropique en chromatographie d'exclusion stérique. On peut raisonner un terme d'occupation ou non des pores. Deux cas de figures se présentent à nous :

$R_H < R$: la pelote peut s'insérer dans le pore,

$R < R_H$: la pelote ne peut pas s'insérer dans le pore,

Plus un pore est grand, plus une chaîne peut occuper de configuration en son sein. Cela se traduit par un temps d'occupation allongé et des temps de rétention plus grand.

R 38. Au vu du raisonnement précédent, nous savons que le temps d'élution d'une macromolécule est lié à sa "taille".

Les macromolécules de faible (resp. grand) poids moléculaire auront tendance à occuper (resp. à ne pas occuper) les pores de la phase stationnaire. Celles-ci seront d'avantage (resp. moins) retenues, ce qui se traduira par de grands (resp. courts) temps de rétention.

Le chemin 2 passe préférentiellement par les pores de la phase stationnaire tandis que le chemin 1 passe par la phase mobile. Cela se traduit par :

grande macromolécule \Rightarrow chemin 1

petite macromolécule \Rightarrow chemin 2

R 39. Le volume d'élution d'une macromolécule j correspond au volume d'exclusion auquel s'ajoute le volume des pores accessible.

$$V_j = V_0 + V_{\text{pore}} x_j$$

où V_j est le volume d'élution de la molécule j .

or $V_{\text{pore}} = V_t - V_0$. On a donc la relation :

$$V_j = V_0 + (V_t - V_0)x_j \quad (2.9)$$

Lorsque qu'une macromolécule est petite, elle peut visiter l'intégralité des pores, on est dans le cas limite où $x_j \rightarrow 1$, soit :

$$V_j = V_t \quad (2.10)$$

R 40. On identifie immédiatement : $V_1 = V_0$ le volume d'exclusion, et $V_2 = V_t$ le volume total.

Il existe trois régimes :

$V < V_0$: domaine d'exclusion total, c'est-à-dire que toutes les chaînes sont encore dans la colonne. A V_0 , en général on a un pic dans le chromatogramme correspondant aux chaînes trop grandes pour être retenues par la colonne ;

$V_0 < V < V_t$: domaine de perméation sélective qui correspond au domaine où les pores permettent une rétention sélective des chaînes en fonction de leur taille ;

$V > V_t$: domaine de perméation total, c'est-à-dire que l'intégralité des chaînes ont traversés la colonne. On trouve à V_t le pic correspondant aux chaînes plus petites que la taille des pores.

R 41. La courbe de calibration avec les échantillons isométriques permet d'avoir une relation directe :

$$M_i = M_0 e^{aV_{e,i}+b}$$

avec (a, b) les paramètres issus de la régression linéaire en échelle log.

Ceci permet de construire un deuxième axe sur un chromatogramme d'intérêt :

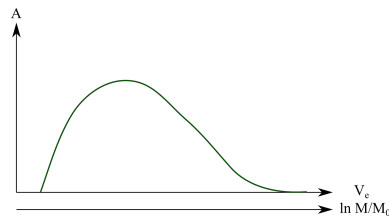


FIGURE 2.6 –
Chromatogramme
vrai d'un polymère avec
l'axe des abscisses me-
suré : V_e et l'axe déduit
de la calibration M .

En ayant une colonne avec suffisamment de plateaux, on peut dis-
crimiser le chromatogramme et remonter à la distribution en masse molaire :

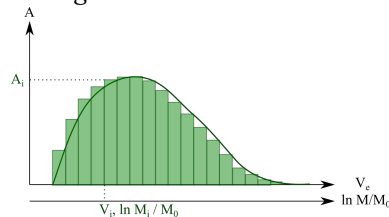


FIGURE 2.7 –
Chromatogramme
mesuré superposé au
chromatogramme vrai.

La connaissance de la distribution permet de remonter aux grandeurs statistiques associées. On peut donner les relations numériques à calculées, on pose :

$$f_i = \frac{A_i}{\sum_j A_j}$$

$$w_i = \frac{A_i M_i}{\sum_j A_j M_j} = \frac{A_i e^{aV_{e,i}+b}}{\sum_j A_j e^{aV_{e,j}+b}}$$

la fraction en nombre et en masse.

On a immédiatement :

$$\bar{M}_n = \sum_i f_i M_i = \sum_i f_i M_0 e^{aV_{e,i}+b}$$

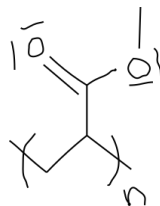
$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i w_i M_0 e^{aV_{e,i}+b}$$

Chapitre 3

Propriétés du polyméthacrylate de méthyle (inspiré de Centrale-Supélec PC 2017)

3.1 Structure du PMMA

R 42. Le motif est le suivant :



3.2 Distribution en taille du PMMA

R 43. On remarque que la distribution est de plus en plus piquée. Cela se traduit par un indice de polymolécularité \bar{I}_P tendant vers 1.

3.3 Propriétés du PMMA

R 44. On peut invoquer de multiples arguments :

- le PMMA absorbe dans l'UV mais pas dans le visible. Ceci est caractéristique du comportement du verre ;

- le PMMA présente une transition de comportement mécanique : cassant à ductile, caractéristique d'une transition vitreuse autour de 40-50 °C

R 45. La transition vitreuse du PMMA amorphe peut se lire dans les variations de module d'Young. On observe que cette transition se déroule entre 90 et 130 °C.

R 46. En dessous de T_g , on a deux régimes :

1. le double décimètre peut être fléchi de manière réversible, son comportement est élastique,
2. une flexion trop importante conduirait à une rupture.

Si on le sort du réfrigérateur, on s'attend à avoir un comportement élastique moins important, la rupture serait atteinte pour une extension moindre.

Si on le sort de l'étuve, on s'attend à avoir un comportement élastique suivi d'un comportement plastique (déformation irréversible). La rupture n'arriverait que pour de très grandes extensions.

R 47. Le PMMA [url] est transparent dans le visible, rigide à température ambiante et très léger. On peut citer les applications suivantes :

1. fibre optique,
2. vitre, hublot,

3. prothèse dentaire,
4. ...

Il est connu par le grand public sous le nom de Plexiglas.

R 48. L'ajout des nanoparticules Ag/C a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse (gain de $\sim 20^\circ\text{C}$ pour 0.1 %) du PMMA et le rendant légèrement plus rigide (faible augmentation du module d'Young).

Ces nanoparticules permettent d'augmenter le domaine de température dans lequel le PMMA peut être employé.

3.4 Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA

R 49. On considère que les chaînes sont composées de :

- l motifs MAM,
- n motifs PMMA.

Le raisonnement est simplifié en considérant que toutes les chaînes ont la même quantité de MAM et PMMA.

Dans ce cas, le pourcentage molaire en MAM est donné par :

$$x = x(\text{MAM}) = \frac{l}{n + l} \quad (3.1)$$

Or la fraction massique en azote est donnée par :

$$w(N) = \frac{lM(N)}{lM(\text{MAM}) + nM(\text{PMMA})} \quad (3.2)$$

$$= \frac{xM(N)}{xM(\text{MAM}) + (1 - x)M(\text{PMMA})} \quad (3.3)$$

On inverse la relation 3.3, et on obtient :

$$x = \frac{w(N)M(\text{PMMA})}{M(N) - w(N)(M(\text{PMMA}) - M(\text{MAM}))}$$

L'analyse élémentaire est une méthode permettant d'analyser la composition d'un copolymère si celui-ci possède des hétéroatomes de nature différent entre deux motifs.

R 50. Au vu de la structure du MAM, les unités des groupements amides dans la structure. Les groupements amides sont des donneuses et acceptrices de liaisons hydrogènes. On s'attend donc à une meilleure cohésion des chaînes, due à une augmentation du nombre de liaisons hydrogènes.

Ceci se traduit microscopiquement par une diminution des degrés de liberté de la chaîne principale et macroscopiquement par une augmentation de la température de transition vitreuse.