

Devoir maison ... – à rendre le jeudi ...**Diagrammes binaires – Polymères****Diagrammes binaires Liq-Vap/Copolymérisation statistique (Centrale 2009)**

Ce problème met en lumière les analogies fortes qui peuvent exister dans des domaines de la chimie aussi différents que peuvent l'être, la thermodynamique des équilibres liquide-vapeur et la cinétique des réactions de copolymérisation. Ainsi, même si les parties I.A et I.B sont largement indépendantes l'une de l'autre certaines questions de la partie I.B feront référence à ce qui aura été démontré dans le I.A.

**I.A - Équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires**

On se propose dans cette première partie d'étudier quelques équilibres liquide-vapeur (notés *ELV* dans la suite) de systèmes à deux constituants chimiques *A* et *B* mutuellement non réactifs. Les hypothèses d'étude sont les suivantes :

- les *ELV* sont réalisés dans des conditions *isothermes* à une température fixée ;
- on néglige l'influence de la pression *P* sur le milieu liquide, qui est toujours *monophasé* (absence de démixtion) ;
- la vapeur surmontant le liquide est supposée avoir un comportement de *gaz parfait*.

Les compositions des phases en équilibre seront repérées par les fractions molaires du constituant *A*, et notées respectivement  $x_A$  pour le liquide, et  $y_A$  pour la vapeur.

On appelle **diagramme de composition**, ou **diagramme carré**, la courbe des variations de  $y_A$  en fonction de  $x_A$  dans des conditions expérimentales données.

De même que les diagrammes isothermes (composition, pression) ou isobares (composition, température), ces diagrammes carrés donnent un mode de représentation des systèmes binaires en état d'*ELV*.

**I.A.1)** Le mélange liquide des constituants *A* et *B* est supposé *idéal*.

- Quelle loi d'origine expérimentale suivent les mélanges liquides idéaux pour toute composition ? Donner avec précision la signification des termes qui apparaissent dans cette loi.
- Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant (*i*,  $i = A, B$ ) du mélange liquide idéal. Retrouver cette expression à partir de la condition d'*ELV* relative aux potentiels chimiques.
- On définit à la température *T* le *coefficient de volatilité relative* noté  $\alpha$ , tel que :

$$\alpha = \frac{p_A^*(T)}{p_B^*(T)}$$

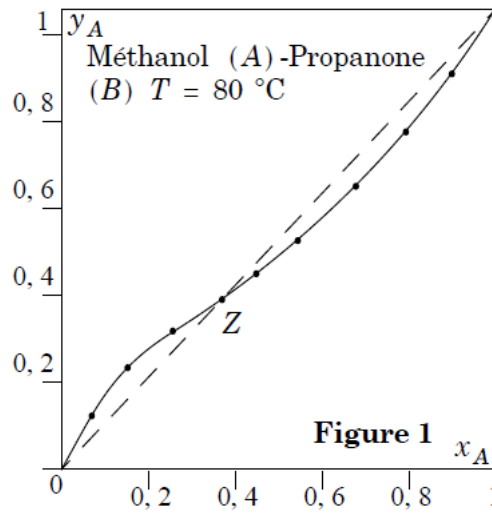
expression dans laquelle  $p_i^*(T)$  désigne la pression de vapeur saturante (ou pression de saturation) du constituant *i* à la température *T* ( $i = A, B$ ).

- Montrer que, tant que les enthalpies molaires de vaporisation de *A* et *B* restent voisines, on peut négliger les variations de  $\alpha$  avec la température.
- Établir l'expression donnant  $y_A$  en fonction de  $x_A$  et de  $\alpha$ , lorsque l'*ELV* est réalisé à la température *T*.

Le mélange liquide Benzène (*A*) –Méthylbenzène (*B*) peut être considéré idéal ; on donne pour ce mélange :

$x_A$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$y_A$				0,82	0,93	

Compléter le tableau ci-dessus, et tracer l'allure du diagramme carré à 40 °C pour ce système binaire. On adoptera comme échelle en abscisse et en ordonnée 1 cm pour 0,1 unité de fraction molaire. En déduire quel est le constituant le plus volatil, c'est-à-dire celui qui s'incorpore préférentiellement dans la phase vapeur.  
On donne : à 40 °C,  $p_A^* = 0,243$  bar ;  $p_B^* = 0,078$  bar.



**I.A.2)** La figure 1 représente le diagramme carré du binaire Méthanol (A) – Propanone (B) à 80 °C. On précise que le mélange liquide de ce binaire n'est plus idéal.

- Comment interpréter l'existence du point Z sur ce diagramme ?
- Quelles propriétés présentent le mélange liquide de composition Z vis-à-vis de l'ébullition ? Étayer vos affirmations à l'aide d'un calcul de variance.
- Comment est-il possible expérimentalement de distinguer un tel mélange liquide de composition Z, d'un corps pur liquide ?
- On souhaite tracer l'allure du diagramme isotherme (composition, pression) liquide-vapeur du binaire Méthanol-Propanone à 80 °C. Déduire de la figure 1 s'il doit apparaître dans ce tracé un maximum ou un minimum de pression, et préciser les natures des différents domaines et courbes du diagramme ainsi établi.  
On donne à 80 °C,  $p_A^* = 1,81$  bar et  $p_B^* = 2,15$  bar.
- Dans le cas général, est-il possible de rencontrer un diagramme carré avec une courbe de concavité opposée à celle de la figure 1 (donc en forme de S) ? Si non, dites pourquoi ; si oui, dans quel cas ?

**I.A.3)** On démontre que dans un diagramme carré, la courbe  $y_A$  en fonction de  $x_A$  est nécessairement monotone croissante lorsque la phase liquide est stable, c'est-à-dire ne donne pas lieu à une démixtion liquide-liquide.

L'un des deux théorèmes de Gibbs-Konovalov dit : *pour un système binaire non réactif en état d'ELV isotherme, la pression de vapeur est extrémale si liquide et vapeur ont même composition.*

- Reproduire la démonstration de la relation de Gibbs-Duhem appliquée à une phase homogène, à température et pression constantes.
- Il est encore possible d'appliquer cette relation à une phase liquide homogène dans des conditions seulement isothermes : dire pourquoi. Appliquer alors la relation sous sa forme dérivée à la phase liquide, puis expliciter les conditions d'ELV pour démontrer l'égalité :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dx_A} = \frac{y_A - x_A}{y_A y_B} \cdot \frac{dy_A}{dx_A}$$

où  $P$  est la pression totale de la vapeur surmontant le liquide.

- Démontrer alors que dans un diagramme isotherme liquide-vapeur (composition, pression), lorsque la phase liquide est stable, les sens de variations des courbes d'ébullition et de rosée sont identiques et dépendent du signe de l'écart ( $y_A - x_A$ ).
- En déduire le théorème de Gibbs-Konovalov énoncé ci-dessus.

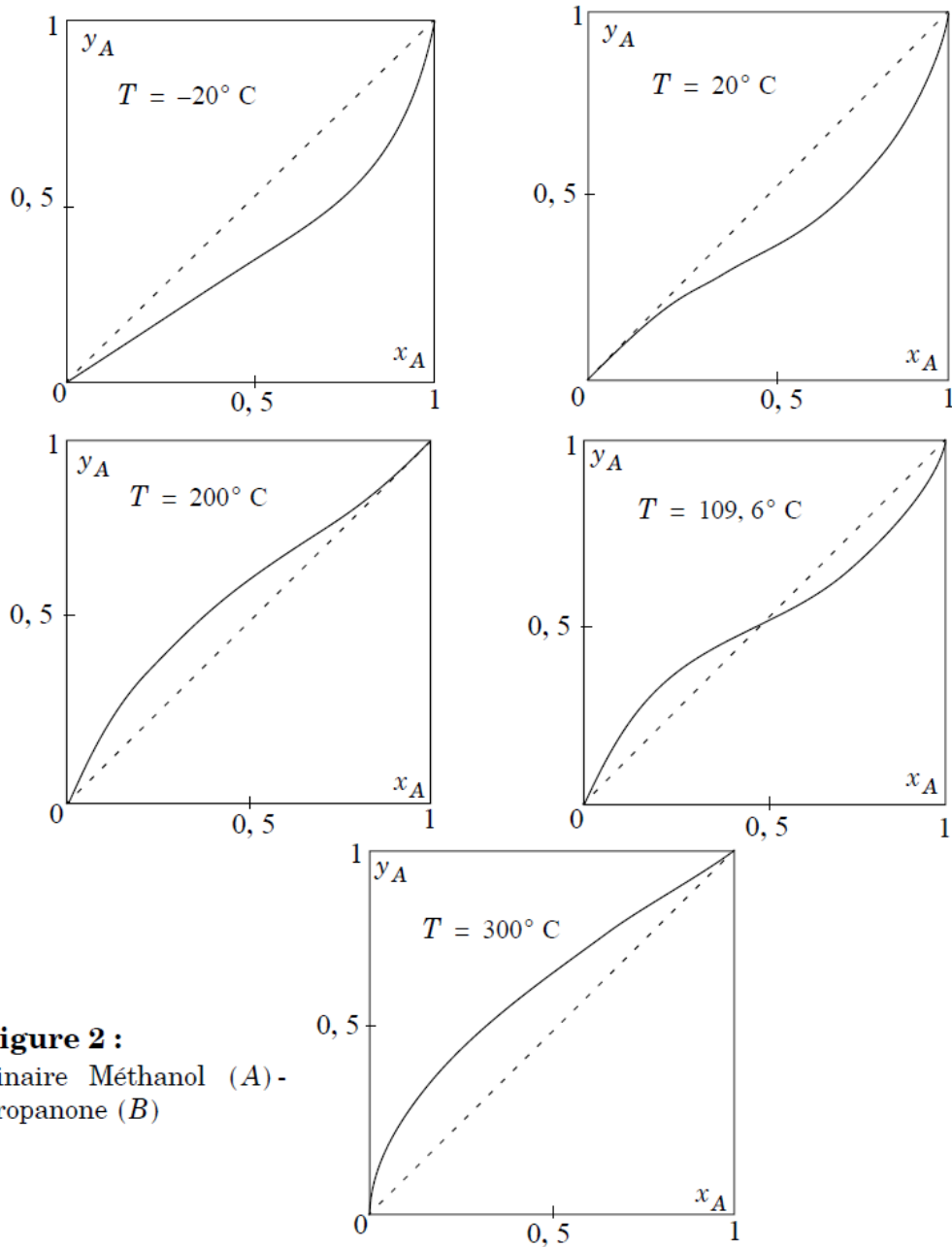
**I.A.4)** On définit, pour un couple de corps purs (A,B), le point de Bancroft (lorsqu'il existe) de coordonnées ( $T_b, p_b$ ) par :  $p_A^*(T_b) = p_B^*(T_b) = p_b$ . Ainsi, pour les corps purs Méthanol (A) et Propanone (B) considérés plus haut :

$$T_b = 109,6 \text{ °C} \quad p_A^*(T) < p_B^*(T) \quad \text{pour } T < T_b$$

$$p_A^*(T) > p_B^*(T) \quad \text{pour } T > T_b$$

On donne en outre la figure 2 (page suivante) qui schématise l'évolution des diagrammes carrés du binaire Méthanol-Propanone en fonction de la température.

- Expliquer pourquoi l'existence d'un point de Bancroft entraîne nécessairement l'existence d'un azéotrope pour le binaire liquide-vapeur associé.
- Considérant les figures 1 et 2, comment interpréter l'évolution des diagrammes carrés avec la température ? On parle dans ce cas d'azéotropie bornée : commenter.
- À l'aide des figures 1 et 2, représenter schématiquement (comme au I.A.2-d) dans un unique système d'axes (composition, pression), l'évolution des diagrammes d'ELV du binaire Méthanol (A)-Propanone (B) avec la température. On échelonnera les différents diagrammes de bas en haut par températures croissantes. Quelle remarque peut-on faire quant à l'orientation de ces diagrammes dans le plan ?



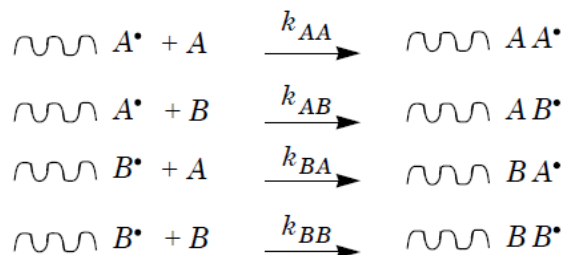
**Figure 2 :**  
Binaire Méthanol (A)-  
Propanone (B)

### I.B - Copolymérisation statistique

On considère dans cette deuxième partie la copolymérisation radicalaire en chaîne de deux monomères A et B, réalisée sous une température  $T$  fixée. Le mélange binaire des monomères sera toujours supposé *monophasé*.

Les hypothèses d'étude de la copolymérisation relèvent du *modèle terminal* selon lequel :

- la réactivité d'un macroradical en croissance ne dépend que de l'unité terminale  $A^\bullet$  ou  $B^\bullet$ ;
- seule la phase de propagation est déterminante pour la composition du copolymère formé (hypothèse des chaînes longues). On rappelle que les différentes étapes élémentaires de cette propagation s'écrivent (voir ci-contre) :



où les  $k_{ij}$  désignent les différentes constantes de vitesse.

Dans ce qui suit on désignera par  $A^\bullet$  (respectivement  $B^\bullet$ ) l'ensemble des macroradicaux de type  $\sim\sim\sim AA^\bullet$  et  $\sim\sim\sim BA^\bullet$  (respectivement  $\sim\sim\sim BB^\bullet$  et  $\sim\sim\sim AB^\bullet$ ).

Selon l'habitude, on notera à l'instant  $t$ ,  $[A]$  la concentration molaire volumique et  $f_A$  la fraction molaire du monomère  $A$  dans le mélange des monomères, et  $F_A$  la fraction molaire en unités monomères  $A$  incorporées dans le copolymère entre l'instant  $t$  et  $(t + dt)$ . Le **diagramme de composition**, ou **diagramme carré**, est la courbe des variations de  $F_A$  en fonction de  $f_A$ , à la température  $T$ .

**I.B.1)**

- a) Quel est l'intérêt de la copolymérisation statistique quant à la composition du copolymère formé, par rapport à une copolymérisation par étapes (ou copolycondensation) réalisée avec deux monomères bifonctionnels ?
- b) Quel est donc l'intérêt de la copolymérisation statistique quant aux propriétés du copolymère formé ?

**I.B.2)** On se propose d'établir l'expression de l'équation de *Mayo-Lewis* (ou équation de composition), à partir de laquelle il est possible d'exprimer  $F_A$  en fonction de  $f_A$ .

- a) Exprimer les vitesses de disparition des monomères  $A$  et  $B$ , ainsi que le rapport  $d[A]/d[B]$ , en fonction de  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $A^\bullet$ ,  $B^\bullet$  et des différentes constantes de vitesses.
- b) Exploiter l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) pour établir l'équation de Mayo-Lewis qui donne le rapport  $d[A]/d[B]$  en fonction de  $[A]$ ,  $[B]$  et des rapports de réactivité  $r_A$  et  $r_B$  dont on rappelle les définitions :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}, \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}.$$

Il est d'usage de poser :

$$X = \frac{d[A]}{d[B]} \quad \text{et} \quad x = \frac{[A]}{[B]}.$$

- c) Montrer que l'équation de Mayo-Lewis peut s'écrire sous la forme :

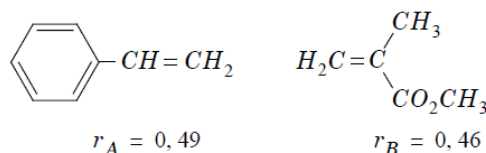
$$X = x \frac{1 + r_A x}{x + r_B}.$$

**I.B.3)** On établit généralement un classement des différents types de copolymérisation statistique, en fonction des valeurs prises par  $r_A$  et  $r_B$ . Un premier cas assez fréquent est celui pour lequel le produit  $r_A r_B$  est voisin de 1 : on dit alors que la copolymérisation est *idéale*.

- a) Que dire dans ce cas des réactivités des macroradicaux  $A^\bullet$  et  $B^\bullet$  sur les monomères  $A$  et  $B$  ? Comment se fera l'incorporation des unités monomères  $A$  et  $B$  dans le copolymère ? Exprimer les fractions molaires  $f_A$  et  $F_A$  en fonction de  $x$  et  $X$  définis ci-dessus.
- b) À l'aide de l'équation de Mayo-Lewis, établir l'expression donnant  $F_A$  en fonction de  $f_A$  et de  $r_A$  à la température  $T$ , pour une copolymérisation statistique idéale. En se référant à la partie I.A, expliquer pourquoi ce type de copolymérisation est qualifié d'idéal.
- c) Pour le couple de monomères Méthacrylate de méthyle (A)-Acrylate de méthyle (B) à 50 °C, on trouve dans la littérature  $r_A = 2,2$  avec  $r_A r_B = 0,96$ .
- d) Dédurre du I.A, sans calculs, l'allure du diagramme carré pour ce système. Quel monomère s'incorpore préférentiellement dans le copolymère à tout instant ? Finalement, quelle analogie de comportement existe-t-il entre systèmes binaires liquide-vapeur, et systèmes monomères-copolymère ?
- e) Expliquer pourquoi, si l'on opère en réacteur fermé, il se produit une dérive en composition du copolymère formé au cours du temps ? Représenter sur le diagramme carré l'évolution de cette dérive ; vous semble-t-elle favorable ou au contraire préjudiciable aux bonnes propriétés du matériau ? Que suggérer alors ?

**I.B.4)** Un autre cas communément rencontré est celui pour lequel  $r_A$  et  $r_B$  sont voisins de 0, ou plus généralement tous deux très inférieurs à 1.

- a) Dire, en justifiant votre réponse, quelle est l'architecture du copolymère formé lorsque  $r_A$  et  $r_B$  sont voisins de 0. Quelle est alors l'allure du diagramme carré ?
- b) Pour le couple de monomères Styène (A)-Méthacrylate de méthyle (B) à 70 °C on donne :



Pour tracer le diagramme carré d'un tel système, il n'est pas nécessaire d'établir l'expression analytique de  $F_A$  en fonction de  $f_A$ . Montrer qu'il est possible de calculer les valeurs de  $F_A$  en exploitant les variables intermédiaires  $x$  et  $X$ . Compléter alors le tableau ci-contre.

$f_A$	0,2	0,4	0,6	0,8
$F_A$	0,57		0,73	

- c) Les valeurs calculées ci-dessus montrent qu'il existe nécessairement un point d'intersection entre la courbe de composition et la première bissectrice du diagramme carré. En copolymérisation statistique ce point est appelé *azéotrope* : expliquer pourquoi. Exprimer les coordonnées de l'azéotrope en fonction de  $r_A$  et  $r_B$  puis calculer leurs valeurs.
- d) Établir un tableau regroupant les valeurs de  $F_A$  en fonction de  $f_A$ , puis tracer point par point le diagramme carré du poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle). On adoptera comme échelle en abscisse et en ordonnée 1 cm pour 0,1 unité de fraction molaire.  
Commenter l'allure obtenue en référence à la partie I.A. Quel intérêt essentiel présente le mélange azéotropique des monomères pour le copolymère formé ?
- e) Comment évoluera, en réacteur fermé, la composition du copolymère au cours du temps, si l'on part initialement d'un mélange de monomères tel que  $f_A = 0,30$ , puis  $f_A = 0,70$  ? Sera-t-il possible d'atteindre la composition azéotropique dans ces conditions ?

**I.B.5)** Une technique expérimentale largement utilisée pour contrôler la courbe de composition établie à partir du modèle terminal, est la  $RMN^1H$ .

Dans le cas du poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle), on prépare différents mélanges de monomères dans des tubes scellés, en présence d'AIBN comme amorceur, sous atmosphère de diazote. Les tubes sont placés dans un bain thermostaté à 70 °C pendant 30 mn ; ce temps correspond à un taux de conversion du mélange des monomères égal à 3%, ce qui permet de négliger la dérive en composition du copolymère formé. Celui-ci est isolé par précipitation dans le méthanol, puis séché. L'enregistrement du spectre de  $RMN^1H$  est réalisé en solution dans  $CDCl_3$ . On prendra l'exemple d'un mélange de monomères pour lequel  $f_A = 0,334$  ; la valeur calculée de  $F_A$  issu du modèle terminal est alors 0,391.

- a) Sachant que les unités monomères se lient les unes aux autres suivant une addition tête-queue de façon statistique, écrire un enchaînement possible dans la chaîne du copolymère.
- b) On note respectivement  $p$  et  $q$  le nombre d'unités Styrene (A) et d'unités Méthacrylate de méthyle (B) dans la chaîne du copolymère. Exprimer  $F_A$  en fonction de  $p$  et  $q$ .
- c) Une première lecture du spectre conduit à identifier, entre autres, deux signaux particuliers ;
- Un massif centré sur 7 ppm, attribuable aux protons aromatiques de surface relative 1 ;
  - Un massif centré sur 0,8 attribuable aux protons du groupe méthyle lié à la chaîne carbonée, de surface relative 0,92. Dédurre de ces résultats la valeur expérimentale de  $F_A$ .
- d) Dans certains cas, la séparation du massif centré sur 0,8 ppm des massifs voisins n'est pas nette ; il est alors préférable de considérer l'ensemble des massifs associés à tous les protons aliphatiques de copolymère. Dans le cas étudié, ces massifs s'échelonnent entre 0,5 et 3,7 ppm, et ont une surface relative de 3,10 (toujours référée aux protons aromatiques de surface relative 1). Calculer la contribution des protons aliphatiques des unités méthacrylate de méthyle dans le copolymère, puis en déduire la nouvelle valeur expérimentale de  $F_A$ .
- e) Sachant que tous les mélanges de monomères étudiés ont conduit à des résultats analogues à ceux de l'exemple choisi, conclure sur la validité du modèle terminal pour la copolymérisation considérée.

**I.B.6)** Dans le cas général, l'expression analytique de  $F_A$  en fonction de  $f_A$  déduite de l'équation de Mayo-Lewis, s'écrit :

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A(1 - f_A)}{r_A f_A^2 + 2f_A(1 - f_A) + r_B(1 - f_A)^2}$$

On en déduit que si  $f_A \rightarrow 0$ , alors  $\frac{dF_A}{df_A} \rightarrow \frac{1}{r_B}$ , et si  $f_A \rightarrow 1$ , alors  $\frac{dF_A}{df_A} \rightarrow \frac{1}{r_A}$ .

- a) Retrouver le fait que pour obtenir l'architecture du I.B.4-a), les rapports de réactivité doivent tendre vers 0.
- b) Sachant qu'en copolymérisation radicalaire on ne connaît aucun couple de monomères caractérisés par  $r_A > 1$  et  $r_B > 1$ , est-il possible de rencontrer un diagramme carré avec une courbe en forme de S (telle que définie dans le I.A.2-e) ? Si non, dites pourquoi ; si oui, dans quel cas ? Comparer à la réponse donnée dans le I.A.2-e).