

LES DIAGRAMMES D'ELLINGHAM - PYROMETALLURGIE

L'oxyde d'un élément M est le composé M_xO_y dans lequel l'oxygène est au n.o. -II.

- les oxydes métalliques sont ioniques. L'ion oxyde O^{2-} est une base forte. Les oxydes alcalins et alcalino-terreux dissous dans l'eau sont basiques tandis que les oxydes des métaux de transition ou de la colonne 13 sont la plupart amphoterés.
- les oxydes des non-métaux sont covalents, et une fois dissous dans l'eau ont un caractère acide.

Réaction de formation d'un oxyde (ramenée à 1 mole de O_2): $x \frac{2}{y} M + O_2(g) = \frac{2}{y} M_xO_y \quad \Delta_r G^\circ(T)$

C'est une réaction redox en voie sèche.

- Approximation d'Ellingham: en l'absence de changement de phase, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température: $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ (fonction affine).
- Courbe d'Ellingham: représentation de $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de T, chaque changement de pente correspondant à un changement d'état. La pente croît lorsque le métal M passe de s \rightarrow l \rightarrow g.

Diagramme d'Ellingham: représentation de $y = RT \ln \frac{P(O_2)}{p^\circ}$ en fonction de T.

- Droite $y = \Delta_r G^\circ(T)$, droite d'équilibre $P(O_2) = P(O_2, eq) = p_c$ si métal et oxyde à l'état condensé.
- Domaine oxyde au-dessus et métal en dessous d'après l'affinité chimique:

$$\Delta = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{P(O_2)}{p_c} = y - \Delta_r G^\circ(T)$$

(Domaines exclusifs si phases condensées, domaines de prédominance si oxyde ou métal en phase gazeuse)

Corrosion sèche d'un métal: oxydation par le dioxygène.

- Pression $P(O_2)_{eq}$ à la température T \rightarrow pression de corrosion p_c .
- Si on impose $P(O_2) = 0,20$ bar (l'air atmosphérique par exemple), la quantité $y = RT \ln \frac{P(O_2)}{p^\circ}$ est en fonction de T une droite et la corrosion a lieu si $T \leq T_c$ température limite de corrosion.
- La plupart des métaux sont corrodés à l'air car leur pression de corrosion est très faible.

Réduction des oxydes métalliques

- En phases condensées: un oxyde est réduit totalement par tout Red dont la droite d'Ellingham se situe au-dessous de la sienne (domaines exclusifs disjoints).
- En phase(s) gazeuse(s): le sens précédent est thermodynamiquement favorisé ($K^\circ > 1$ lorsque domaines de prédominance disjoints). Le changement d'état provoque une forte variation de pente et l'existence éventuelle d'une température d'inversion.

Diagramme de stabilité des oxydes d'un élément

On classe les divers oxydes selon leur n.o. On étudie les couples de n.o. successifs et on porte leur courbe d'Ellingham dans un même diagramme. On effectue les dismutations éventuelles (D.P. disjoints) ce qui conduit au diagramme de stabilité.

Métallurgie thermique ou pyrométallurgie

Préparation d'un métal à partir de son minerai (souvent oxyde métallique) par réduction thermique

- métallothermie: emploi d'un métal plus réducteur.
- réducteur gazeux: monoxyde de carbone (CO_2/CO) peu coûteux et bonne cinétique
- carbothermie: emploi du carbone (CO/C), réducteur universel (pente < 0), thermodyn^q favorable

Exemple: préparation du zinc.

blende (ZnS) flottation, concentré de ZnS grillage, $(O_2) 700^\circ C \quad ZnO(s) + SO_2(g)$

Puis pyrométallurgie: réduction dans un haut-fourneau de la calcaire ZnO par le coke (C) en

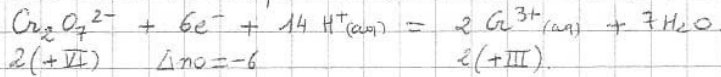
présence d'air chaud (C donne CO_2 puis CO selon l'équilibre de Boudouard $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$.)

la réaction est sous contrôle cinétique: $ZnO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Zn(l) + CO_2(g)$

THERMODYNAMIQUE REDOX EN SOLUTION AQUEUSE

Couple redox: $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$

- Réduction = gain d'électrons et oxydation = perte d'électrons.
- Nombres d'oxydation = outil conventionnel permettant de classer les divers composés d'un élément (échelle des n.o.) et d'équilibrer les réactions redox.



Cellules électrochimiques: association de deux demi-piles.

- Demi-pile: système siège d'une demi-équation redox.

• Oxydation anodique: $\beta \text{Red} \rightarrow \alpha \text{Ox} + n e^-$

• Réduction cathodique: $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightarrow \beta \text{Red}$.

• Pile Daniell: $\ominus \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} \oplus$

Fonctionnement générateur: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}(\text{s})$

(cas de la réaction spontanée: pole \oplus = cathode).

Fonctionnement récepteur: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}$

(cas de la réaction forcée: pole \oplus = anode)

• f.é.m.: $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$, avec E potentiel d'électrode (= $V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$).

Le choix d'une électrode de référence (ESH = $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}), \text{P} = \text{P}^\circ | \text{H}^+(\text{aq}), \text{C} = \text{C}^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) permet en mesurant $E(\text{ESH}) = 0,00\text{V}$ de mesurer les autres potentiels.

Relation entre f.é.m. et affinité chimique

• Travail électrique (mode générateur): $\delta W_{\text{el}} = -dq_{\text{epile}} = -nF d\xi_{\text{epile}}$.

• Réaction isotherme isobare réversible: $dG_{(T,P)} = \delta W_{\text{el}} = -\mathcal{A} d\xi \Rightarrow \mathcal{A} = -\Delta_r G = nF e_{\text{pile}}$.

• Expression de la f.é.m.: de $\mathcal{A} = \mathcal{A}_{(T)} - RT \ln Q$, on tire:

$$e = e_{(T)} - \frac{RT}{nF} \ln Q = e_{(T)} - \frac{0,06}{n} \log Q \quad \text{à } 25^\circ\text{C}.$$

Formule de Nernst: en séparant $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$ en deux termes relatifs à chaque couple redox.

$$\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red} \Rightarrow \Delta_r G^\circ_{(\text{Ox/Red})} = -nF E^\circ_{(\text{Ox/Red})}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ox/Red})} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} = E^\circ_{(\text{Ox/Red})} + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

Une pile cessant de débiter correspond à:

$$e_{\text{pile}} = 0 \Leftrightarrow E_{\oplus} = E_{\ominus} \Leftrightarrow \mathcal{A}_{(T)} = nF(E_{\oplus} - E_{\ominus}) = RT \ln K_{(T)}$$

$$\text{soit} \quad \log K_{(T)} = \frac{n}{0,06} (E_{\oplus}^\circ - E_{\ominus}^\circ)$$

Equilibres redox en solution

• Utilisation de l'échelle des potentiels standard E° .

• Calcul d'un nouvel E° à partir de $\Delta_r G^\circ = -nF E^\circ$.

Relation barycentrique: $(c-a) E^\circ_{(c/a)} = (b-a) E^\circ_{(b/a)} + (c-b) E^\circ_{(c/b)}$

• Modification de E° par précipitation ou complexation: calculer le nouvel E° en superposant les diverses équations chimiques ($\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$) ou demi-équations redox ($\Delta_r G^\circ = -nF E^\circ$).

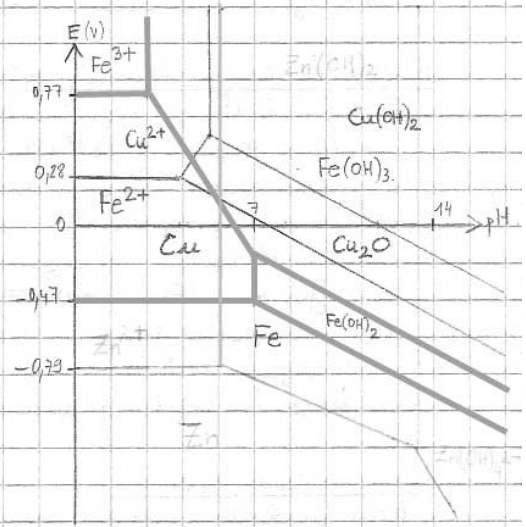
• Evolution vers l'équilibre: $\mathcal{A} d\xi > 0 \Leftrightarrow (E_2 - E_1) d\xi > 0$ soit $E_2 > E_1$.

• Etat d'équilibre: $\mathcal{A}_{\text{eq}} = 0 \Leftrightarrow E_{2,\text{eq}} = E_{1,\text{eq}}$.

DIAGRAMMES POTENTIEL-PH — HYDROMETALLURGIE

Diagrammes de prédominance ou d'existence

- Cas de $Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$: Fe^{3+} prédomine si $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$ soit $E > E^0$
- Cas de $Br_2(aq) / 2Br^-(aq)$, deux conventions possibles:
 - * convention 1 : à la frontière, chacun est égal à une concentration arbitrairement fixée C_0 .
soit $E_{front} = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_0}{C_0^2} = E^0 - 0,03 \log C_0$
 - * convention 2 : concentration totale en élément "Br" fixée à C_0 et équirépartition de l'élément entre 2 n.o.
 $[Br^0] = [Br^{-1}] \Leftrightarrow 2[Br_0] = [Br^-] = C_0/2$
soit $E_{front} = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_0}{4} \div \left(\frac{C_0}{2} \right)^2 \right) = E^0 - 0,03 \log C_0$
- Cas d'un solide ($Fe^{3+}(aq) / Fe(s)$) : la frontière traduit, pour $[Fe^{2+}]_0 = C_0$ fixée, l'apparition de $Fe(s)$.
 $E_{front} = E^0 + \frac{0,06}{2} \log C_0$ et $E \leq E_{front}$: domaine d'existence du fer.
- Cas d'un gaz ($2H^+(aq) / H_2(g)$) : la pression de l'espèce gazeuse correspond à une pression arbitrairement fixée ($p^0 = 1 \text{ bar}$)
- Cas d'une frontière acido-basique : changement d'espèce prédominante selon pH (le plus souvent $pH = pK_A$). Utiliser le potentiel standard apparent $E^0(pH)$



Construction des diagrammes E-pH

- Un diagramme E-pH définit les domaines de prédominance ou d'existence des divers nombres d'oxydation de l'élément étudié dans le plan (E, pH).
- L'eau solvant a un domaine de stabilité thermodynamique limité par les deux couples parallèles
 $(H_2O/H_2) \quad E = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$ et $(O_2/H_2O) \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.
- Résumé de la méthode :
 - choix des espèces étudiées selon le n.o. et recherche des données ;
 - détermination des D.P. acido-basiques (pK_A ou pH de précipitation)
 - étude des couples de n.o. successifs (équation redox, puis formule de Nernst selon D.P.).
 - diagramme transitoire avec 1^{er} tracé E-pH.
 - recherche des dismutations éventuelles (D.P. disjointes pour une même espèce) conduisant à un nouveau couple à tracer.
 - diagramme final avec attribution des domaines.

Lecture des diagrammes E-pH

- La donnée d'un diagramme permet de déduire graphiquement diverses constantes thermodynamiques (E^0 , pK_A , pK_s , ...) et de visualiser la stabilité propre des divers n.o.
- La superposition de deux diagrammes, notamment celui de l'eau solvant à celui de l'élément étudié, permet de visualiser la stabilité ou non d'un n.o. dans l'eau / les acides / les bases.
 D.P. communs = stabilité D.P. disjointes = réaction spontanée.

Hydrometallurgie du zinc

- ZnO $\xrightarrow[\text{acide}]{\text{lixiviation}}$ Zn^{2+} + impuretés dont Fe^{3+}, Cu^{2+} $\xrightarrow[\text{+ ZnO}]{\text{lixiviation neutre}}$ Zn^{2+} + impuretés sans $Fe(OH)_3$ $\xrightarrow{\text{cimentation}}$ $Zn(s)$ $\xrightarrow{\text{électrolyse}}$ Zn 99,9%
- Lixiviation : attaque d'un minerai par une solution aqueuse (acide ou basique) pour le solubiliser.
 - Cimentation : réduction d'un cation métallique par un métal.

COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL - ELECTROLYSE

Cinétique d'une réaction électrochimique.

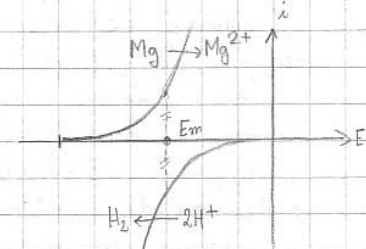
- Réaction électrochimique : échange électronique à un contact électrode métallique/solution.
- Intensité du courant : fonction de la vitesse des échanges électroniques et de la vitesse du transport de mat.
- Proportionnalité i et v : l'intensité i traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse de la réaction redox s'y produisant.
- CONVENTION : Oxydation anodique $i_a > 0$ et réduction cathodique $i_c < 0$
- Facteurs cinétiques : il faut approvisionner l'électrode en réactifs par transfert de matière (migration, diffusion, convection), réaliser le transfert électronique à la surface de l'électrode, puis évacuer les produits. $\Rightarrow i = f(T, E, S, C_i, \text{matériau d'électrode})$
- Courbe intensité i - potentiel E sur une électrode fixée (matériau et S) : $i = f(E)$ à T, C_i fixées. Un montage à 3 électrodes (E.T., C.E., ref. ECS) permet de la tracer.

Allure des courbes intensité-potentiel

- Transfert de charge limitant pour i peu élevée :
 - système rapide : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Pt ; Ag^+/Ag ; l'intensité \nearrow dès que l'on s'écarte de E_e .
 - système lent : \exists une surtension anodique $\eta_a > 0$ ou cathodique $\eta_c < 0$ au bout de E_e pour dépasser un i_0 appréciable. Ces surtensions varient avec i_0 et la nature de l'électrode.
- Transfert de matière par diffusion limitant pour i élevée : le courant atteint une intensité limite de diffusion (Ex: $i_{da} = k_D(\text{Red})[\text{Red}]_{\text{sol}}$) cela permet une mesure de la concentration.
- Limitation par le solvant : l'oxydation ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) et la réduction ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$) de l'eau conduisent à deux valeurs infranchissables définissant le domaine d'électroactivité de l'eau. Toute espèce dont les courbes sont à l'extérieur de ce domaine est électroinactive.

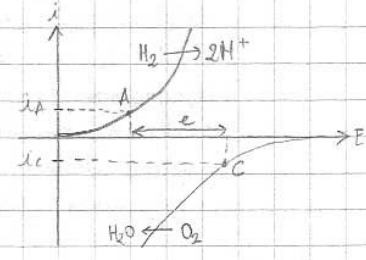
Réactions redox spontanées.

- Direct en solution : potentiel mixte.
- On observe une attaque du magnésium par un acide à anion non-oxydant car il existe un potentiel mixte E_m pour lequel $i_a = -i_c$. La cémentation peut se faire dès qu'il existe un E_m .
- Dans une pile : f.é.m.
- On a toujours $i_a = -i_c$ mais désormais les électrons circulent dans le circuit extérieur et E^+ reste différent de E^- . La f.é.m. est nettement inférieure à celle prévue par la thermodynamique (surtensions, effet Joule)



Réactions forcées : électrolyse

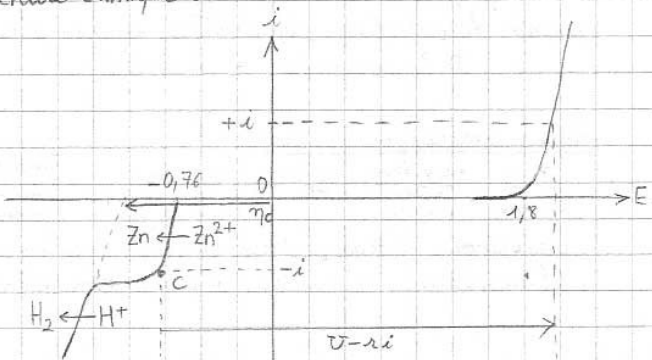
- Dans une électrolyse, un générateur extérieur fournit l'énergie nécessaire à la réalisation de la réaction non-spontanée (forcée).
- La thermodynamique prévoit $U \geq U_{\text{min}} = \frac{\Delta n G}{n F} = E^+ - E^-$
- La cinétique mesure une tension réelle U_s ($i \neq 0$) telle que $U_{\text{min}} + \eta_a - \eta_c$ (surtensions).
- Le fonctionnement à courant imposé rajoute en outre la chute ohmique : $U = U_{\text{min}} + \eta_a - \eta_c + Ri$



Préparation du zinc par électrolyse

- Electrolyte $\text{Zn}^{2+}, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$ sous $U \approx 3,5\text{V}$
- Oxydation anodique (sur plomb) : $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$
- Réduction cathodique (sur Al) : $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$
- Loi de Faraday : $dq = i dt = n F d\xi$

$$\Rightarrow m_{\text{Zn}} = \int M_{\text{Zn}} = \frac{i \Delta t}{2 F} M_{\text{Zn}}$$



PHENOMENES DE CORROSION.

La corrosion d'un métal correspond à l'oxydation de ce métal en profondeur (parfois perforation!)

- Corrosion sèche : par le O_2 de l'air atmosphérique. → étude en diagramme d'Ellingham.
- Corrosion humide : par des agents oxydants en solution (O_2 dissous, ou H_2O ou H^+).

La corrosion uniforme suppose l'attaque de toute la surface du métal de la même façon par un mélange réactionnel au contact homogène. C'est une corrosion chimique. → diagramme E-pH

La corrosion différentielle suppose l'attaque sur une seule zone du métal avec circulation d'électrons au sein du métal pour fermer le circuit d'une micropile de corrosion. Cela suppose une hétérogénéité quelconque du métal ou de la solution au contact. C'est une corrosion électrochimique.

L'étude thermodynamique se fait par tracé du E-pH, dit diagramme de corrosion en prenant pour convention de tracé $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ pour les espèces solubles (seuil de corrosion), et en phase condensée les seules formes stables (c'est-à-dire souvent les oxydes au lieu des hydroxydes).

On distingue alors :

- le domaine d'immunité : stabilité thermodynamique du métal
- le domaine de corrosion : oxydation du métal en une espèce soluble.
- le domaine de passivité : domaine de l'oxyde le protégeant en surface et évitant une attaque en profondeur. Ainsi, le zinc est faiblement passivé tandis que le fer n'est pas protégé efficacement par Fe_2O_3 : le fer rouille.

L'étude cinétique des micro piles de corrosion prouve que :

- lorsque deux métaux sont au contact, le métal le plus électropositif subit la corrosion humide
- lorsqu'un seul métal est au contact d'une solution hétérogène, il y a corrosion dans la zone du métal où l'oxydant est le plus dilué, ou dans la zone la moins aérée.

Dans tous les cas, ces réactions sont lentes et supposent l'existence d'un potentiel mixte E_m ou potentiel de corrosion pour lequel $i_a = -i_c = i_{cor}$ intensité de corrosion (liée à la vitesse de corrosion).

Méthodes de protection (cas du fer)

- Protection physique : peinture anti-rouille, film plastique recouvrant toute la surface.
- Protection chimique : couche protectrice créée par une réaction chimique (ex : passivation par phosphate de fer)
- Protection métallique en surface par micro pile : revêtement par un autre métal tel le zinc par galvanisation (on plonge le fer dans un bain de $Zn(l)$) ou par électrozingage (on dépose le zinc par électrolyse de Zn^{2+} sur cathode de fer). → En cas de rouille et d'humidité, c'est le zinc qui s'oxyde et se passive.

On peut aussi choisir un métal moins électropositif que le fer : étain (étamage), chrome (chromage de l'acier → inox) mais la protection cesse si rupture du revêtement.

- Protection électrochimique par liaison avec source de tension : on amène le fer dans son domaine d'immunité (protection cathodique efficace) ou de passivité (protection anodique peu efficace).
- Protection électrochimique par anode sacrificielle : on relie le fer à protéger à une anode en zinc qui est consommée progressivement (oxydation anodique) tandis que le fer est protégé (protection cathodique).

POLYMERES ORGANIQUES : GENERALITES ET MECANISMES

Un polymère est un ensemble de macromolécules engendrées par la répétition d'une unité structurale appelée motif unitaire. Le nombre moyen de motif est le degré de polymérisation.

- La dispersion de taille des chaînes est caractérisée par l'indice de polymolécularité I .
- Les chaînes carbonées peuvent être linéaires, donner lieu à de courtes ramifications (polymères branchés) ou conduire à un véritable réseau tridimensionnel (polymères réticulés).

Polymères linéaires / branchés = thermoplastiques ; réticulés = thermodurcissables.

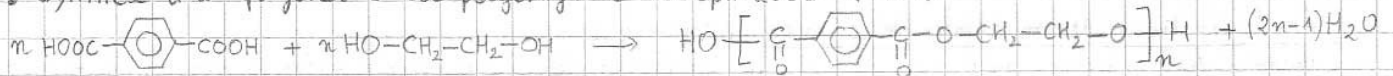
- Plus le polymère est ramifié, plus le caractère amorphe est important, et plus le taux de cristallinité (existence de cristallites, chaînes localement ordonnées au contact) est faible.

• On distingue la température de transition vitreuse T_g (température à partir de laquelle le polymère peut s'écouler sous forme d'un liquide très visqueux), seule observable pour les polymères amorphes, et la température de fusion $T_f > T_g$ correspondante pour les polymères semi-cristallins à la température de désorganisation des cristallites.

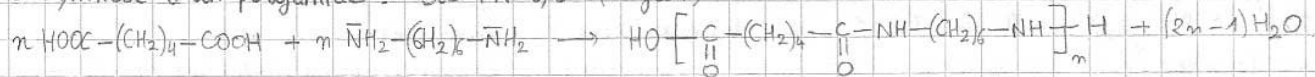
Polycondensation = polymérisation par étapes.

- La fonctionnalité d'un monomère correspond à son nombre de sites réactifs, donc au nombre de liaisons primaires de covalence que l'on peut créer. On la note f .
- Une polycondensation est une succession de réactions chimiques entre molécules bifonctionnelles ($f=2 \Rightarrow$ chaînes linéaires ; $f > 2 \Rightarrow$ réticulation) avec élimination d'un résidu à chaque étape de croissance. La macromolécule se construit selon : p-mère + k-mère \Rightarrow (p+k)-mère + résidu. Elle est toujours vivante (réactivité à ses extrémités).

• Synthèse d'un polyester : le polyéthylène téréphtalate (PET)



• Synthèse d'un polyamide : le PA 6,6 (nylon).



Polymérisation en chaîne = polyaddition

- Création de centres actifs (carbonradicaux, carbanions) permettant la croissance de chaîne.
- Mécanisme de type amorçage + transfert, propagation, terminaison.

Polymérisation radicalaire en chaîne : cas de l'éthylène (200°C, 1500 bar)

• Amorçage par peroxydes $\text{ROOR} \rightarrow 2\text{RO}^\bullet$ puis transfert $\text{RO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$ (R_1^\bullet)

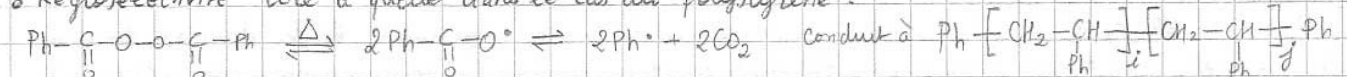
Propagation $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$ (R_2^\bullet) puis $\text{R}_i^\bullet + \text{CH}_2=\text{CH}_2 = \text{R}_{i+1}^\bullet$

Terminaison par duplication (ou addition) $\text{R}_i^\bullet + \text{R}_j^\bullet \rightarrow \text{P}_{i+j}$

• Le polyéthylène haute pression PEHP obtenu est en fait amorphe, preuve de la présence de ramifications distribuées au hasard dues à des transferts de radicaux.

• La cinétique conduit à une loi du type $v = k[\text{amorceur}]^{1/2}[\text{monomère}]$

• Régiosélectivité tête à queue dans le cas du polystyrène :



Polymérisation anionique.

• Amorçage avec des bases et nucléophiles forts : organométalliques / toluène ou amidures / NH_3

• Le monomère doit porter un groupement mésostabilisant pour stabiliser le carbanion formé, ou permettre une forte délocalisation électronique stabilisante.

• Le mécanisme dans un solvant aprotique se réduit à amorçage + propagation. Tout le monomère est consommé donnant un macro-carbanion ou polymère vivant. Pour un solvant protique, un transfert de proton termine la croissance.

POLYMERES ORGANIQUES : ARCHITECTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Architecture des polymères

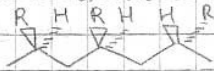
- Isomérisie de fonction, de position, de chaîne, géométrique.

- Enchaînement tête à queue $-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$ ou tête à tête $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$
des polymères vinyliques.

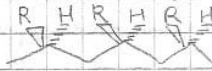
- Addition 1,2 ou 3,4 ou 1,4-cis ou 1,4-trans des polymères diéniques substitués $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$

1,2 $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}}}-$ 3,4 $-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$ 1,4-cis $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 1,4-trans $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$

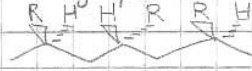
- Stéréoisomérisie de configuration : tacticité des polymères vinyliques.



atactique (au hasard)



isotactique (même)



syndiotactique (alternée).

- La polymérisation radicalaire conduit en général à des polymères atactiques ; tandis que la polymérisation anionique à basse température conduit (avec solvant peu polaire aprotique) à un polymère isotactique, et (avec solvant polaire protique) à un polymère syndiotactique.
- la stéréorégularité augmente le taux de cristallinité.

Diversification des architectures - copolymérisation.

- Divers types de copolymères :

statistique $(-A-B-A-A-B-)$, alterné $(A-B-A-B-A-B-)$, greffé $(-A-A-A-\overset{\text{B}}{\text{A}}-\overset{\text{B}}{\text{A}}-)$, à blocs $(-A...A-B...B-)$

- Divers mécanismes :

- copolycondensation conduisant à des copolyesters insaturés à blocs ou à des copolyesteramides statistiques.

- copolymérisation en chaînes (radicalaire ou anionique) donnant, selon réactivité des monomères, copolymérisation statistique (même réactivité), alternée (réactivité alternée plus forte), par blocs (réactivité propre plus forte).

La réactivité d'un monomère dépend de trois effets (résonance, alternance selon polarité et stérique).

- Intérêt des copolymères :

- jouer sur le taux de cristallinité et le rapport T_f/T_g

- modifier les propriétés des polymères par ajout (polymères associatifs en peignes amphiphiles) ou par greffage (cas des fibres textiles).

- améliorer les qualités des caoutchoucs synthétiques ; le caoutchouc naturel est le polyisoprène 1,4-cis à 99%. On arrive par voie anionique (solvant peu polaire + organolithien oncoeur) à du polyisoprène 1,4-cis à 94%. On lui préfère le SBR (copolymère styrène-butadiène à bloc par voie radicalaire) et l'ABS (terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène) qui est un caoutchouc réticulé de forte résistance aux chocs. Le caoutchouc naturel ou synthétique peut également être réticulé par vulcanisation (ponts sulfures).

Conformation des chaînes.

- Libre rotation autour des liaisons σ : conformations anti et gauche privilégiées, selon statistique de Boltzmann.

- Pelote statistique : la chaîne flexible se replie grâce aux formes gauches et reste insérée dans une sphère (aspect entropique). L'écart quadratique moyen correspond à

$$r^2 = \langle r^2 \rangle = C_\infty n d^2$$

avec C_∞ facteur de structure, n nombre de chaînons, d taille d'un chaînon, et r écart entre deux nœuds extrêmes.

- Un polymère amorphe correspond à un enchevêtrement de chaînes, ou interpénétration de pelotes.

- Un polymère semi-cristallin possède des cristallites, zone ordonnée avec chaînes parallèles en zig-zag planaire ou hélicoïdale.

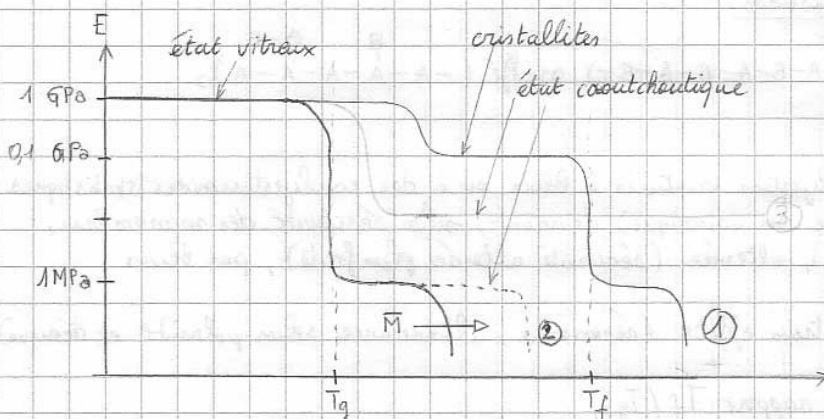
MATERIAUX.

Interactions solvant - polymère.

- Solubilité d'un polymère dans un solvant si liaisons intermoléculaires d'énergie voisine.
- Gonflement du polymère par ajout de solvant.
 - polymères thermodurcissables quasi-insolubles dans tous les solvants.
 - polymères thermoplastiques fixant d'autant plus de solvant que masse molaire faible et ramification faible.
- Qualité du solvant: l'effet enthalpique favorable de dissolution doit l'emporter sur l'effet entropique défavorable de dilatation des chaînes.
- Mesures de pression osmotiques et de viscosité conduisant aux masses molaires moyennes (en nombre et en masse).
- Hydrogels: gonflement par l'eau de polymères caoutchouteux transparents (lentilles de contact souples).

Propriétés thermomécaniques.

- La transition vitreuse T_g peut-être déterminée par le refroidissement à partir de $T > T_g$ par un fort accroissement de la viscosité, par une brusque diminution du coefficient de dilatation thermique, ou par une brusque variation de la capacité thermique. (T_g plus élevée si refroidissement plus rapides)



- ① Polymère semi-cristallin
- ② Polymère amorphe
- ③ Polymère réticulé (réseau 3D)

- Le test de traction permet de mesurer le module d'Young E ou de relaxation ($\sigma = \epsilon E$ avec σ contrainte, et ϵ réponse), en fonction de la température, puis d'en déduire le diagramme d'état des polymères selon leur nature.

- Les polymères se répartissent en trois catégories:
 - thermoplastiques (amorphes ou semi-cristallins)
 - élastomères (état caoutchouteux)
 - thermodurcissables (durcissent à la chaleur).