

TD Polymères 1

Masses moléculaires moyennes, Indice de polydispersité

Exercice 1

On considère un échantillon polymère constitué des fractions supposées isomoléculaires suivantes :

$n_i^{(a)}$	5	35	50	67	50	25	10
M_i	40 000	70 000	80 000	100 000	120 000	140 000	160 000

^(a) n_i est le nombre de moles de la fraction i .

1. Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse M_n et M_w
2. Calculer les fractions molaires et les fractions en masse. Retrouver M_n et M_w
3. Même exercice avec les données suivantes :

n_i	5	20	70	100	70	40	10
M_i	70 000	80 000	90 000	100 000	110 000	115 000	130 000

Exercice 2

Un échantillon isomoléculaire de masse molaire $300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est contaminé par :

- A. 1 % en poids d'une impureté de masse molaire $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B. 10 % en poids d'une impureté de masse molaire $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- C. 1 % en poids d'une impureté de masse molaire $10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- D. 10 % en poids d'une impureté de masse molaire $10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- E. 1 % en poids d'une impureté de masse molaire $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 1 % en poids d'une impureté de masse molaire $10^7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Calculer dans chaque cas les masses molaires moyennes en nombre et en masse, ainsi que l'indice de polydispersité (défini comme étant le rapport de la masse molaire moyenne en masse sur la masse molaire moyenne en nombre).

Exercice 3

Un polystyrène est composé de chaînes de masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 100 000, 200 000, 500 000, 1000000 respectivement dans un rapport 1, 5, 3,1.

Calculer les degrés de polymérisation en nombre et en poids (défini comme étant le rapport de la masse molaire moyenne correspondante sur la masse molaire du monomère), les masses molaires moyennes en nombre et en poids. En déduire l'indice de polydispersité.

Exercice 4

Déterminer M_n et M_w pour un mélange de deux macromolécules ayant pour masse molaire $1\,000$ et $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les deux cas suivants :

- a) On considère que l'on a un nombre égal de chacune des deux macromolécules.
- b) On a une masse égale de chacune des deux macromolécules.

Masse Moyenne en Nombre \overline{M}_n

La masse moléculaire moyenne en nombre est la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon. Elle est définie comme la somme \sum_i de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre, soit $\frac{n_i}{\sum_i n_i}$.

- Somme des produits de la masse molaire de chaque fraction (M_i) par sa fraction molaire X_i

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \text{fraction en nombre des espèces}$$

- Sensible à la présence de molécules de bas poids moléculaire

Masse Moyenne en Masse \overline{M}_w

La masse moléculaire moyenne en masse tient compte du fait qu'une molécule plus grosse contient davantage de la masse totale de l'échantillon de polymère qu'une molécule plus petite. Elle est définie comme la somme \sum_i de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en masse, soit $\frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}$:

- Somme des produits de masse molaire (M_i) par leur fraction en poids (W_i)

$$W_i = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (\sum W_i = 1)$$

- Sensible à la présence de molécules de haut poids moléculaire

Masse moléculaire moyenne en nombre

Masse moléculaire moyenne en masse

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} X_i M_i$$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{W_i}{M_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{1}{\overline{M}_n} \sum_{i=1}^{\infty} X_i M_i^2$$
