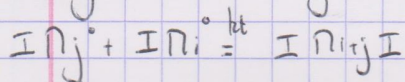
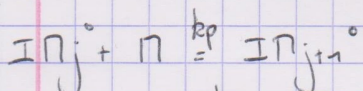
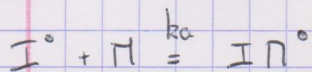
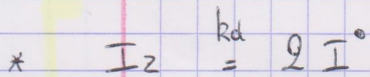


Cinétique de Polymérisation

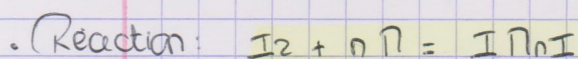
* On va uniquement s'intéresser à la polymérisation en chaîne

↳ par des détails voir fiche "Polymérisation en chaîne"

↳ étapes dans la fiche "mécanisme en chaîne"



↳ Pour la méthode voir fiche "Etablissement loi vitesse"



• A.E.Q.S.: $d[I_2]/dt = 2v_1 - v_2 = 0$

↳ $v_2 \approx 2k_d[I_2]$

• A.E.Q.S.: $d[I n_i^\bullet]/dt = 0 = v_2 - k_p[I n_i^\bullet][n] - k_t[I n_i^\bullet]^2 - \sum_{i=2}^n k_t[I n_i^\bullet][I n_i^\bullet]$

↳ $v_2 - k_p[I n_i^\bullet][n] - k_t[I n_i^\bullet] \sum_{i=1}^n [I n_i^\bullet] = 0$

• A.E.Q.S.:

$$\frac{d[I n_j^\bullet]}{dt} = 0 = k_p[I n_{j-1}^\bullet][n] - k_p[I n_j^\bullet][n] - k_t[I n_j^\bullet]^2 - \sum_{i=1, i \neq j}^n k_t[I n_j^\bullet][I n_i^\bullet]$$

↳ $k_p[I n_{j-1}^\bullet][n] - k_p[I n_j^\bullet][n] - k_t[I n_j^\bullet] \sum_{i=1}^n [I n_i^\bullet] = 0$

• En sommant tout, les termes se telescopent

$$\sum_{i=1}^n \frac{d[I\pi_i^*]}{dt} = v_2 - k_p [I\pi_n^*][\pi] - k_t \left(\sum_{i=1}^n [I\pi_i^*] \right)^2 = 0$$

• Dans l'hypothèse des longues chaînes: $[I\pi_n] \ll 1$. ("Recours en chaîne")

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n [I\pi_i^*] \approx \sqrt{\frac{v_2}{k_t}} = \sqrt{\frac{2k_d [I_2]}{k_t}}$$

$$\text{Puis } v = -\frac{d[\pi]}{dt} = v_a + \sum_{j=1}^n k_p [I\pi_j^*][\pi]$$

• L'hypothèse des chaînes longues $v_a \ll v_{pi}$

$$\Rightarrow v = k_p \cdot \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} \cdot \sqrt{[I_2]} \cdot [\pi]$$