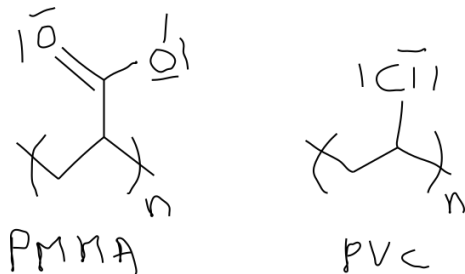


Chapitre 1

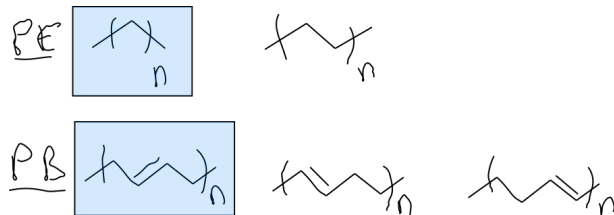
Notions L1 - L2 : Description structurale des polymères

1.1 Application Directe - Section 2.1 + 2.2

R 1. Structure du PMMA et du PVC

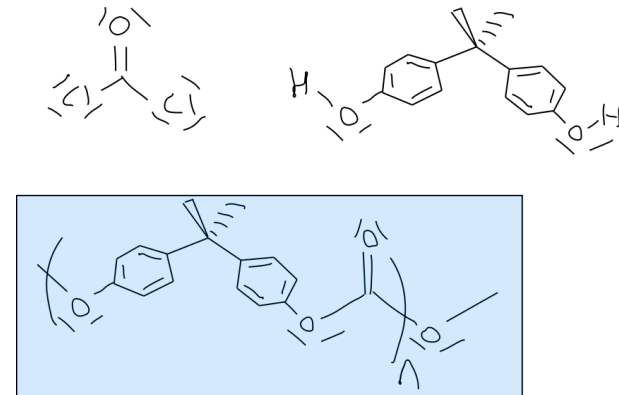


R 2. Motifs du PE ou du PB



On choisit le motif le plus simple puis si plusieurs équivalents, on prend le plus proche de la structure du monomère précurseur est choisi (ce qui correspond à celui qui cause le moins "d'erreur aux limites" du polymère)

R 3. *Structure d'un polycarbonate* Un polycarbonate est obtenu après polycondensation du phosgène avec le bisphénol A.



R 4. Calcul des fractions massiques w_i

$$w_i = \frac{f_i M_i}{\sum_{j=1}^5 f_j M_j}$$

On peut résumer les résultats sur le tableau suivant :

1	2	3
i	f_i	w_i
1	0.11	0.29
2	0.22	0.32
3	0.31	0.28
4	0.24	0.09
5	0.12	0.02
Total	1	1

On peut en déduire la masse molaire en nombre et en masse de l'intégralité de l'échantillon :

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^5 f_i M_i$$

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^5 w_i M_i$$

A.N. :

$$\bar{M}_n = 19950 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 30528 \text{ g mol}^{-1}$$

R 5. $\bar{I}_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \approx 1.53$

R 6. On commence par calculer la masse molaire d'un motif :

$$M_0 = 228 \text{ g mol}^{-1}$$

En supposant la chaîne linéaire et en négligeant les extrémités, on a :

$$\bar{X}_n \sim \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

A.N. :

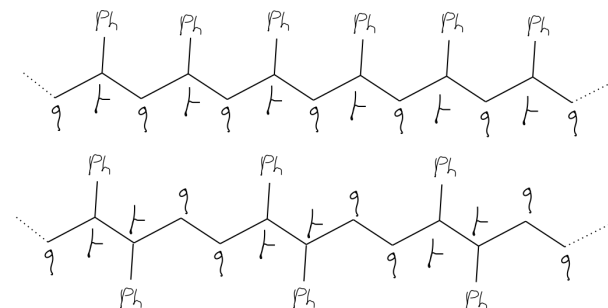
$$\bar{X}_n \sim 87.5$$

REMARQUE :

Le fractionnement des masses est extrêmement grossier ce qui doit induire des erreurs énormes sur les grandeurs calculées.

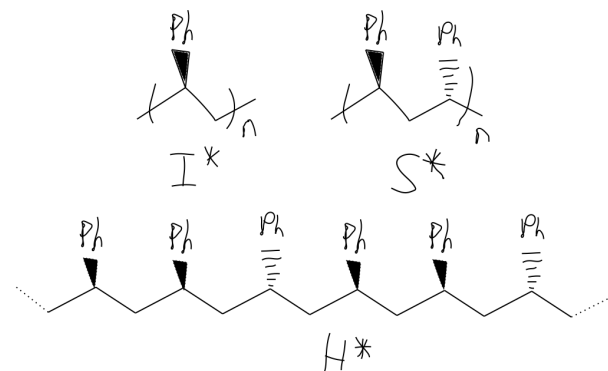
1.2 Application Directe - Section 2.3

L'enchaînement régulier et irrégulier sont représentés ci-dessous



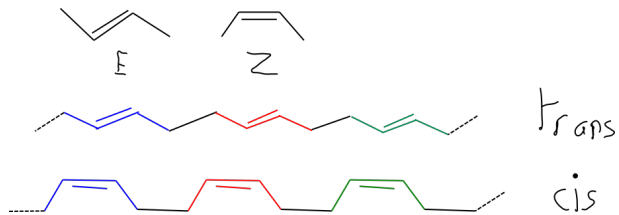
1.3 Application Directe - Section 2.3.2

Dans le cas du polystyrène, on peut dessiner les enchaînements suivants :

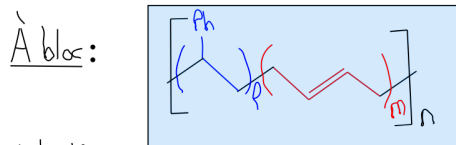
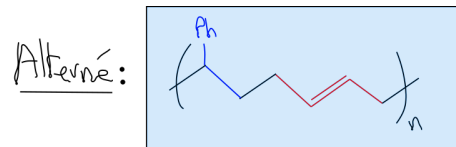


On peut représenter le motif énantiomère associé à ceux représentés dans le cas de I^* et S^* .

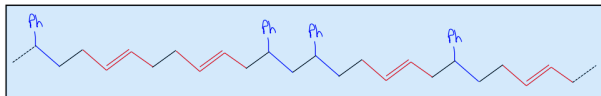
Dans le cas d'un polyène (ici PB), on peut dessiner les enchaînements suivants :



1.4 Application Directe - Section 2.3.3



Statistique:



Ce copolymère (abbr. PBS) est couramment employé pour diversifier les usages du PS en lui donnant un comportement élastomère.

ATTENTION !

Dans le cas du bloc, on suppose que les blocs sont réguliers, c'est à dire l motifs de PS puis m motifs de BU; répétés n fois. Le PBS est généralement produit par voie anionique ce qui se justifie.

Pour le statistique, vous avez le droit de rage quit la salle.

Chapitre 2

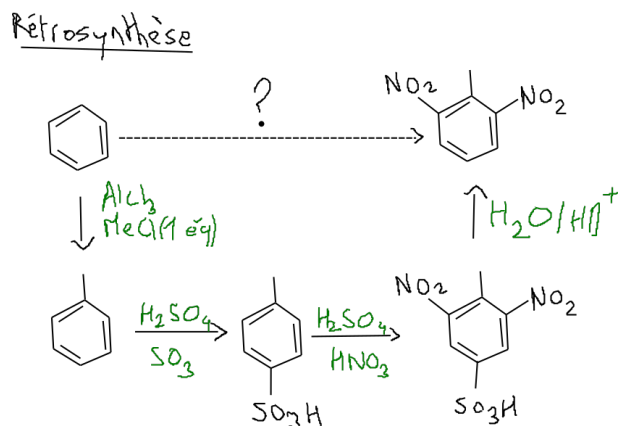
Synthèse de macromolécules

2.1 Exercice - Section 3.2.2

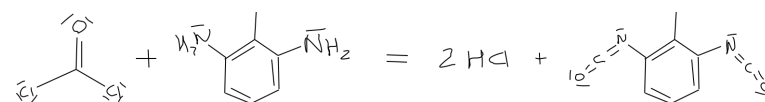
R 1. Orientations (Holleman) On commence par regrouper les orientations favorisées par chacun des groupes :

Groupe	Ph-NO ₂	Ph-SO ₃ H	Ph-Me
Orientations	m	m	p/o

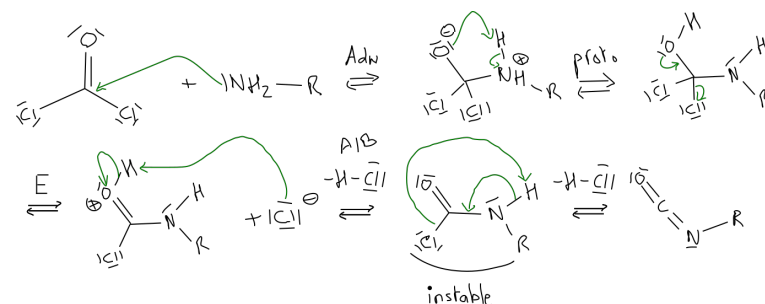
Rétrosynthèse : Il faut reconstruire la voie rétrosynthétique de tel sorte que les orientations ci-dessus soient respectées à chaque étape :



R 2. Équation de réaction :

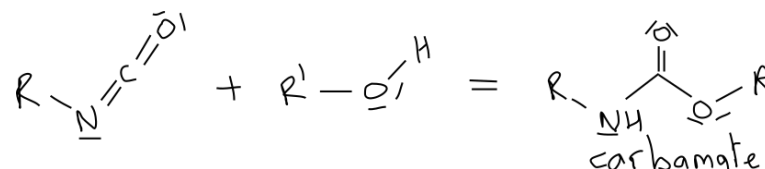


Proposition de mécanisme :

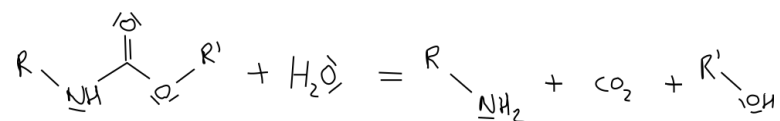


La fonction instable dans les conditions opératoires est la fonction carbamoyl. Le départ de HCl peut conduire à un dégagement gazeux, ceci dépendra de la nature polaire/apolaire du solvant.

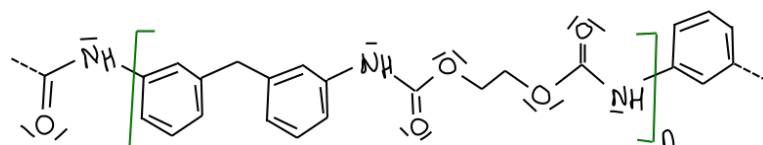
R 3. Équation de réaction



R 4. Équation de réaction



R 5. Structure du polymère



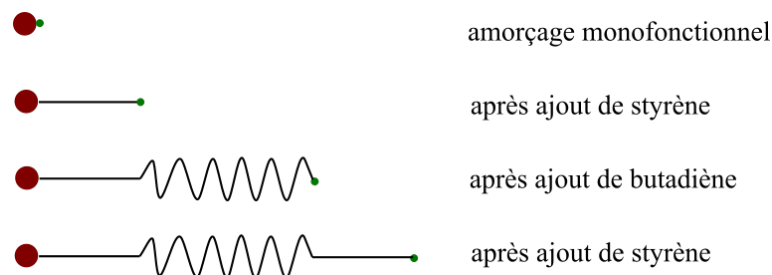
L'éthanol est monofonctionnel. Ceci causerait immédiatement une rupture d'allongement de la chaîne.

R 6. L'hydrolyse permet de briser des liaisons covalentes et de réduire la taille des chaînes. Ceci permet l'usage de mousses dans l'élaboration de matériaux textiles (sièges de voitures) ou comme isolation phonique par exemple.

2.2 Application Directe - Section 3.3.4.5

Contrairement au chapitre 2, une séquence spécifique est demandée. Il s'agit du polymère PBS tribloc avec une séquence PS-PB-PS.

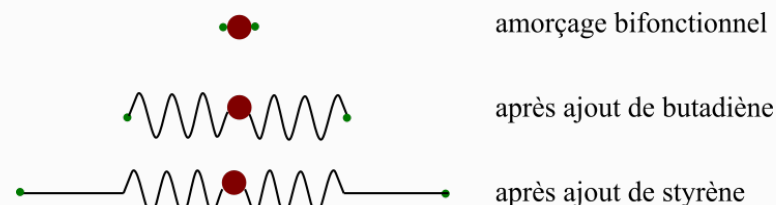
Une voie en 3 étapes possibles est tout simplement d'employer un amorceur monofonctionnel (ex : BuLi) et d'ajouter chaque monomère étape par étape :



● représente l'amorceur, ● représente la tête anionique.

REMARQUE :

Il est possible d'employer d'autres voies que celle décrite précédemment, notamment par l'emploi d'un amorceur éthylénique bifonctionnel :



Pour une visualisation schématique de la structure de ces matériaux, la lecture du Mercier Section 4.2.6 est conseillée.

Les séquences PS donnent des phases cristallines, tandis que les zones PB donnent des phases amorphes entre deux cristallites leur conférant des propriétés mécaniques intéressantes dans la production de films protecteurs, d'adhésifs, de mastics, de joints, ...

ATTENTION !

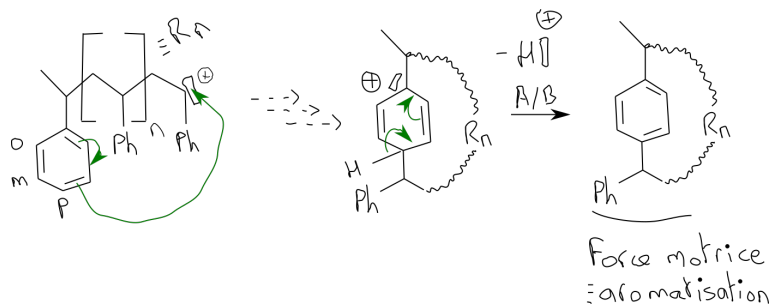
La cohésion thermique du matériau est liée à la stabilité (aux interactions intermoléculaires) des zones cristallines. Une autre façon de faire des élastomères serait, par exemple, de ponter deux polymères de manière covalente (cf polyisoprène vulcanisé).

Cela vous permet de déduire assez facilement que ce genre d'élastomère par copolymérisation ont une tenue thermique faible empêchant leur usage notamment comme pneumatique (roule, roule, roule petite voiture et tes pneus fondront). Les usages sont complémentaires!

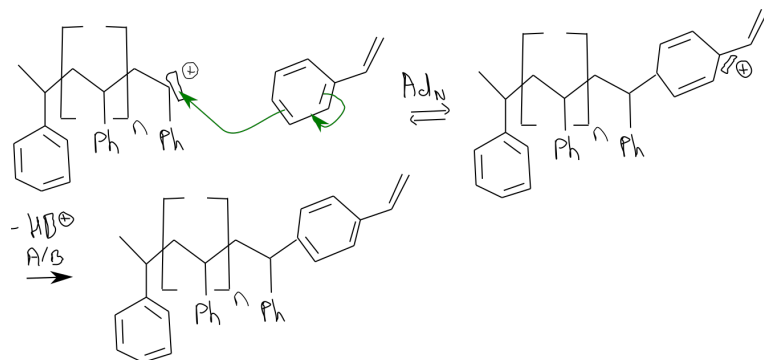
2.3 Application Directe - Section 3.3.5.2.4

On regarde différentes terminaisons possibles :

1. Intrachaine



2. Entre une chaîne et un monomère



3. Entre deux chaînes (même chose qu'au dessus mais vous mettez une chaîne à la place d'un monomère)

La β -E est le mécanisme le plus courant de terminaison dans les cas des polymères vinyliques que les situations plus complexe illustrées ci-dessus.

2.4 Application Directe - Section 3.3.5.2.5

Il est possible d'avoir des "migrations d'hydrure" (un réarrangement de Wagner-Meerwein ou sigmatropie (1,2) pour faire savant) au sein des chaînes.



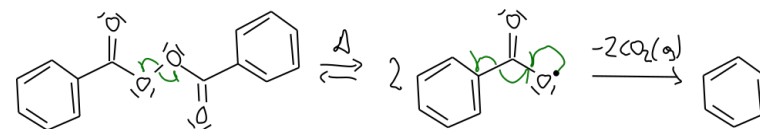
La charge positive est alors stabilisée (ce qui doit constituer une des forces motrices de ces réactions) :

- l'effet inductif donneur des chaînes voisines stabilisant thermodynamiquement le carbocation,
- la présence d'un carbone tertiaire qui rend le centre réactif moins accessible.

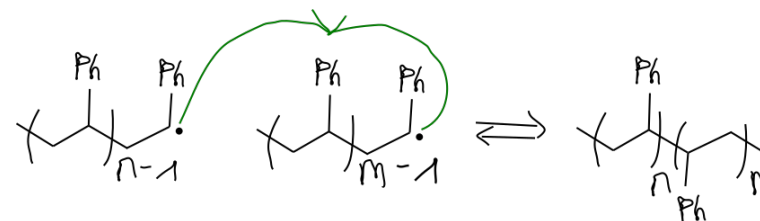
ATTENTION !

La migration ne se fait pas nécessairement entre la position terminale et le motif voisin. En solution, les chaînes sont repliées (= pelotes). Par conséquent, les migrations peuvent se faire entre la position terminale et un motif non contigu.

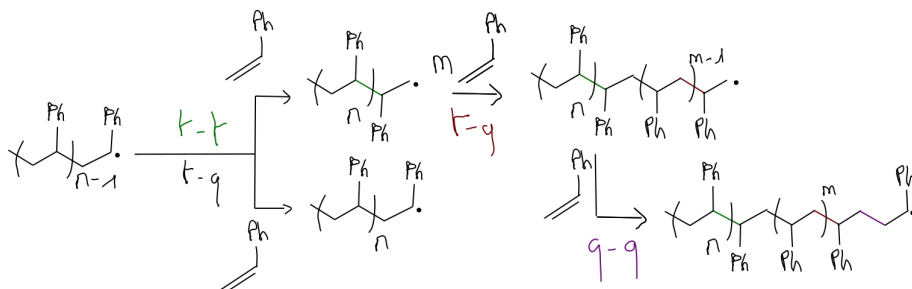
2.5 Application Directe - Section 3.3.6.3.1



2.6 Application Directe - Section 3.3.6.3.4



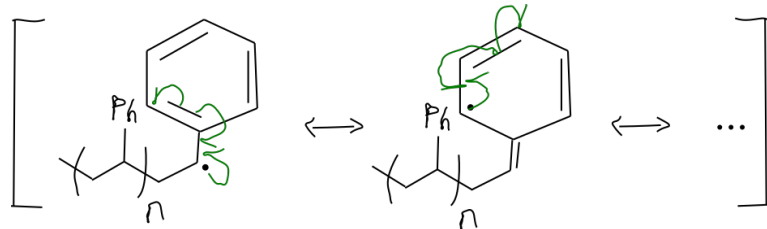
2.7 Application Directe - Section 3.3.6.3.5



Encore une fois, on peut représenter un enchaînement de synthèse qui soit $t - q$, comparé à un enchaînement $t - t/q - q$.

Plusieurs effets sont à prendre en compte :

- une stabilisation des radicaux par mésomérie avec le cycle aromatique du polystyrène,

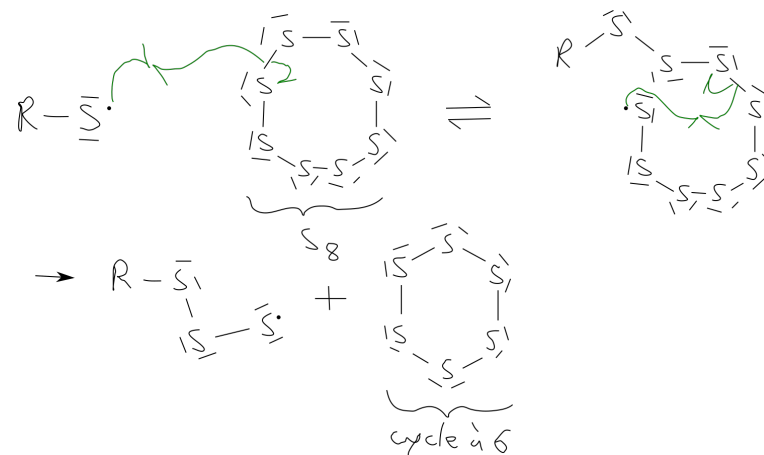


- un effet stérique qui défavorise l'enchaînement $t - t$ et $q - q$ par rapport à deux enchaînements $t - q$.

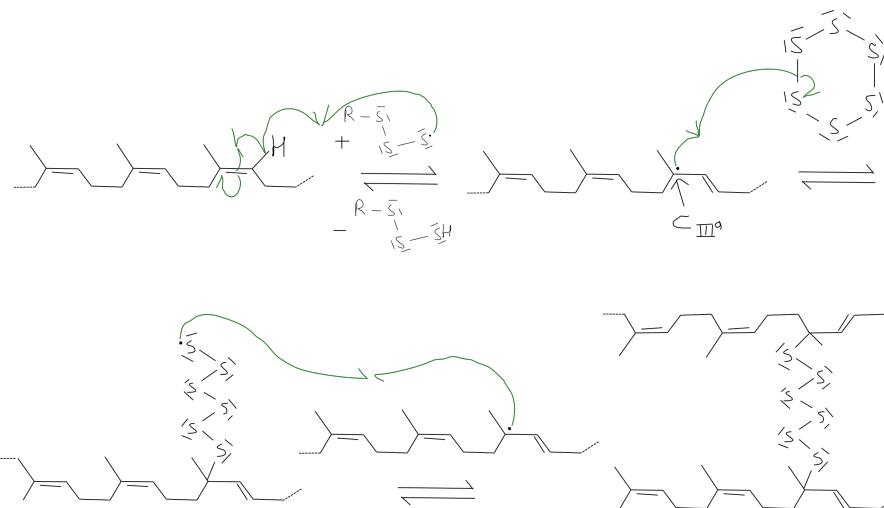
2.8 Application Directe - Section 3.4.1

Les mécanismes ne sont pas représentés dans la conformation la plus stable de l'isoprène (Z) pour faciliter le tracé. Vous pouvez le faire par vous-même.

La vulcanisation consiste basiquement à couper homolytiquement les liaisons S—S ($D \sim 140 \text{ kJ mol}^{-1}$) par une activation thermique (même principe que les amorceurs thermiques en synthèse radicalaire). On prend l'isoprène (Z) en présence de soufre natif S_8 avec un $\text{R} - \text{S}^\bullet$ déjà présent dans le milieu.



Le choix a été fait de former $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{S}^\bullet$ comme suggéré par l'énoncé. On aurait pu former $\text{R} - \text{S} - \text{S}^\bullet / \text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S}^\bullet$ puisque cela aurait conduit à des cycles à 5/7 dont les énergies de stabilisations sont relativement proche d'un cycle à 6 (cf cours de JBB).



Il y a formation d'un pont sulfure entre deux chaînes.

Chapitre 3

Caractérisations de macromolécules

3.1 Application Directe - Section 4.1.1.1

R 1. Equation de réaction $-NH_2 + H-Cl \rightleftharpoons -NH_3^+ Cl^-$

R 2. À l'équivalence, on a :

$$\begin{aligned} n^{eq}(HCl) &= n_1(-NH_2) \\ 4C(HCl)V_{eq} &= 4n_1(-NH_2) = n_0(-NH_2) \end{aligned}$$

$$A.N. : n_0(-NH_2) = 0.14 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

R 3. La masse molaire en nombre est donnée par :

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\text{masse totale}}{\text{nombre de chaîne en mole}} \\ &= \frac{2.6}{0.14 \cdot 10^{-3}} \approx 18 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

R 4. La longueur de chaîne moyenne est donnée par :

$$\bar{X}_n \approx \frac{\bar{M}_n}{M_0} \quad (3.5)$$

A.N. :

$$\begin{aligned} M_0 &= 228 \text{ g mol}^{-1} \\ \bar{X}_n &\approx 81 \text{ motifs} \end{aligned}$$

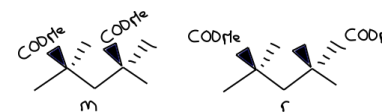
3.2 Application Directe - Section 4.1.1.2

cf le traditionnel DM de Maître Levy, cours de thermochimie.

3.3 Application Directe - Section 4.2.2.2.3

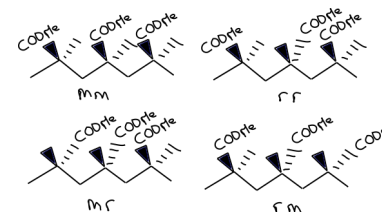
R 1. On commence par donner les relations de stéréoisoméries entre des motifs voisins :

1. diades :



(3.3)

2. triades :



(3.4)

(3.5)

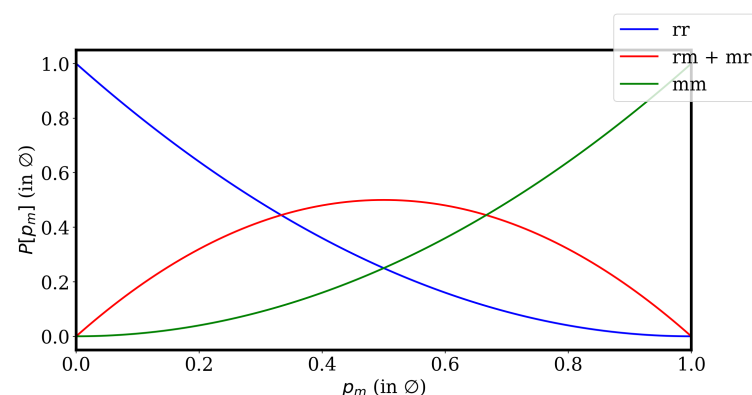
R 2. On va noter p_m la probabilité qu'un acte de polymérisation conduise à la même configuration (= diade m) entre le motif n et le motif $n + 1$. On suppose que cette probabilité est indépendante de la longueur de chaîne (chaque acte de polymérisation

est un événement de Bernouilli aléatoire et indépendant du précédent).

On a :

$$\begin{aligned} P[mm] &= p_m^2 \\ p[mr + rm] &= 2p_m(1 - p_m) \\ p[rr] &= (1 - p_m)^2 \end{aligned}$$

R 3. Évolution des populations des triades :



R 4. Dans le cas d'un processus atactique, on a équiprobabilité d'avoir une addition *m* ou une addition *r*. Les populations respectives sont :

$$\begin{aligned} P[mm] &= 0.25 \\ p[mr + rm] &= 0.5 \\ p[rr] &= 0.25 \end{aligned}$$

R 5. On remarque typiquement deux spectres RMN. On remarque que la RMN à 60 MHz ne permet de pas résoudre la microstructure du polymère, on doit nécessairement employer une RMN à haut champ (~ 500 MHz).

On commence par regarder la structure du PMMA :

— $-O-\text{CH}_3$ ne sont couplés à rien du tout. Il ne présentent aucun intérêt dans l'étude de la tacticité.

— $-R_1-\text{CH}_2-R_2$ (méthyléniques) et $-R-\text{CH}_3$ (méthyliques) auront des environnements chimiques dépendant de la relation relative entre les centres stéréoisomériques. Le groupement méthylénique présente l'avantage de présenter des couplages intenses !

On représente deux enchainements pour bien visualiser la situation :

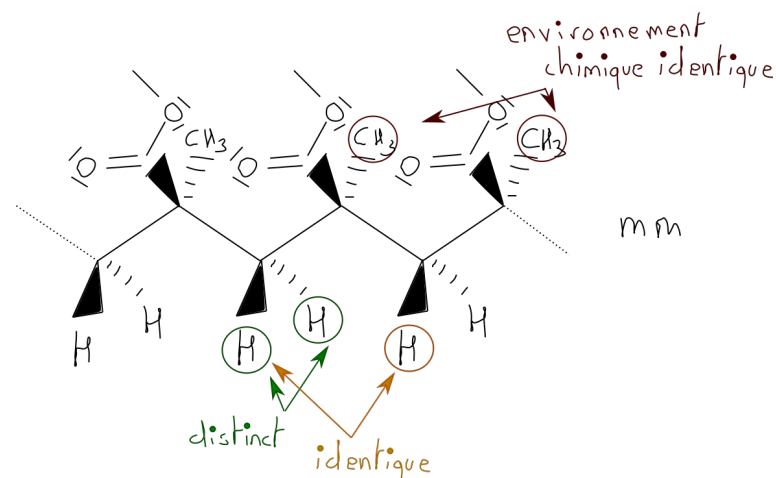


FIGURE 3.1 – Enchaînement isotactique

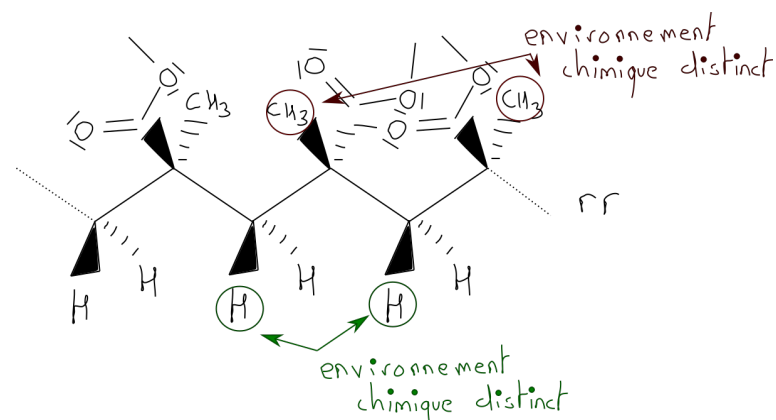


FIGURE 3.2 – Enchaînement syndiotactique

On sait grosso modo qu'un méthylène est autour de 1.5 ppm et un méthylique est plus bas, autour de 1.0 ppm. Les pics à gauche du spectre sont plutôt dûs aux enchaînements méthyléniques alors que ceux de droite au méthyliques.

Le spectre (c) présente un pic rrr très intense, complètement absent dans le spectre (d). L'enchaînement à dominance syndiotactique (au teneur rr) montre que les protons méthyléniques n'ont pas le même environnement chimique !

REMARQUE :

On a d'autres enchaînements mrm, ... qui sont présents. Leur présence est uniquement due au fait qu'un chaîne n'a jamais un enchaînement parfaitement syndiotactique ou isotactique.

Le spectre (d) est donc associé à un enchaînement à dominance isotactique. Les deux protons méthyléniques d'un même motif ne sont pas chimiquement équivalents, ils ont un couplage $^2J_{HH}$ non nul.

Si on regarde les groupements méthyliques, dans le cas syndiotactique, leur environnement chimique n'est pas équivalent (la forte différence est due à l'influence de $-\text{COOMe}$). On s'attend à avoir des déplacements chimiques différents entre mm, rr et mr, ce qui est observé sur le spectre (c).

On a donc :

a-c à dominance syndiotactique,

b-d à dominance isotactique.

Chapitre 4

Propriétés des matériaux

4.1 Application Directe - Section 5.1.4.3

La discussion se fait sur des effets énergétiques minimes ($k_B \Delta T_g \sim 0.11 \text{ kJ mol}^{-1}$). On va proposer une explication.

Afin d'interpréter, on va considérer que les isoprènes sont plans (au moins localement, à l'échelle de quelques motifs). Les agencements cis-cis / trans-trans n'ont surement que peu de différence entre deux plans. Les interactions entre plans (surement du π -stacking = interaction orbitale $\pi - \pi$ secondaire, de l'ordre de $2/3 \text{ kJ mol}^{-1}$) sont donc équivalentes.

L'effet doit être dans l'agencement entre chaînes dans un même plan. Les agencements trans-trans offre une meilleure "compacité" que les agencements cis-cis à cause des répulsions stériques. Si la compacité est plus grande, les mouvements des extrémités de chaînes est contrainte ce qui diminue le volume d'exclusion dynamique accessible par les chaînes et par conséquent la température de transition vitreuse.

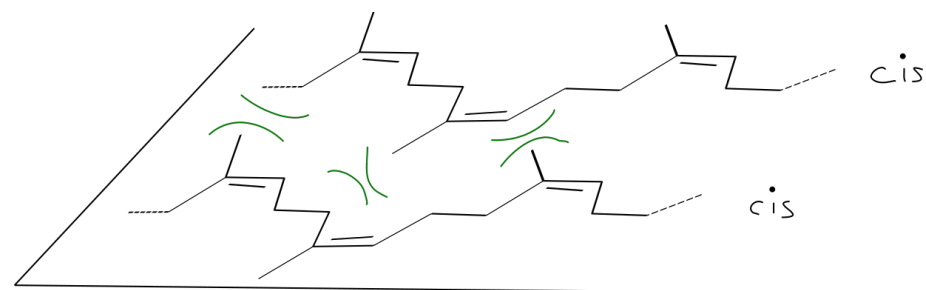


FIGURE 4.1 – Agencement dans un plan de deux macromolécules cis-cis.

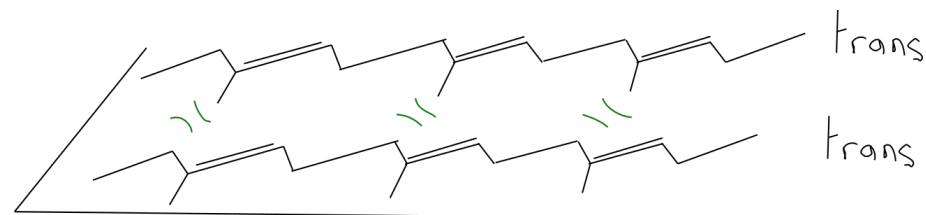


FIGURE 4.2 – Agencement dans un plan de deux macromolécules trans-trans.

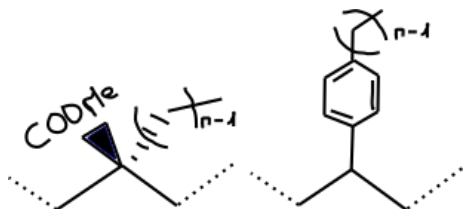
Cette interprétation n'est pas une fumisterie (au cas où pas convaincu). Le composé cis est réputé pour amorphe alors que le composé trans cristallise partiellement.

Ceci explique la différence d'utilisation des deux composés. L'isoprène cis est employé comme caoutchouc (élastomère), tandis que le composé trans, appelé

Gutta-Percha à son état naturel, est trop rigide et cassant pour un tel emploi.

On pourrait confirmer tout ceci à minima par une comparaison des densités.

4.2 Application Directe - Section 5.1.4.4



On peut rationaliser les variations de T_g pour chacun des polymères. Il nous est strictement impossible de comparer ces deux polymères entre eux.

Commençons par interpréter la dynamique des chaînes latérales. Lorsque les chaînes latérales augmentent en taille, T_g diminue. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du nombre de conformation accessible aux la chaîne.

Au niveau de la chaîne principale, les groupements latérales agissent comme "espaceur" qui augmente la distance moyenne entre deux chaînes latérales. Il y a une augmentation du volume d'exclusion dynamique qui facilite les mouvements des extrémités de chaînes.

La combinaison des deux effets rationalise qualitativement l'évolution des deux séries.

4.3 Application Directe - Section 5.1.4.7

R 1. L'absence de groupement méthyle entre deux chaîne permet de faciliter un agencement compact des chaînes entre elles. Ceci permet d'assurer une cohésion entre les chaînes et la formation d'une phase cristalline dont la cohésion est assurée par des interactions de van Der Waals (type London).

R 2. La température de transition vitreuse correspond au passage d'un solide à un polymère "caoutchoutique". Elle est associée à la dynamique des chaînes dans la phase amorphe (cette phase passe d'un état vitreux, c'est-à-dire "gelé", à un état "fluide") et dépend grandement de l'histoire du matériau. On parle d'hystérèse.

La fraction molaire en éthylène doit être de 50 % avec un taux de cristallinité proche de 0 %.

L'augmentation de la température pour des taux en unité éthylène plus fort est principalement due à l'effet stérique des groupements méthyles de l'isoprène qui ont pour effet "d'espacer" les chaînes et de favoriser la dynamique des chaînes.

4.4 Application Directe - Section 5.2.2.1

R 1. cf exercice section 2.3.2

R 2. On observe une transition autour de 150°C qui peut être associée à la transition d'un état vitreux vers caoutchoutique. La transition à plus haute température, visible sur B, est associée à la température de fusion.

Le polymère A possède aussi cette transition avec un effondrement sur 2 ordres de grandeurs de la valeur de E . Le matériaux devient fortement élastique.

Le polymère synthétisé par voie radicalaire est plutôt atactique (cf section tacticité des synthèses radicalaire) ce qui ne permet pas la formation de phases cristallines.

On en déduit que le composé A est le polymère synthétisé par voie radicalaire alors que le composé B est le polymère à dominance syndiotactique.

4.5 Application Directe - Section 5.3.2.2

On va chercher à rationaliser la conductivité observée.

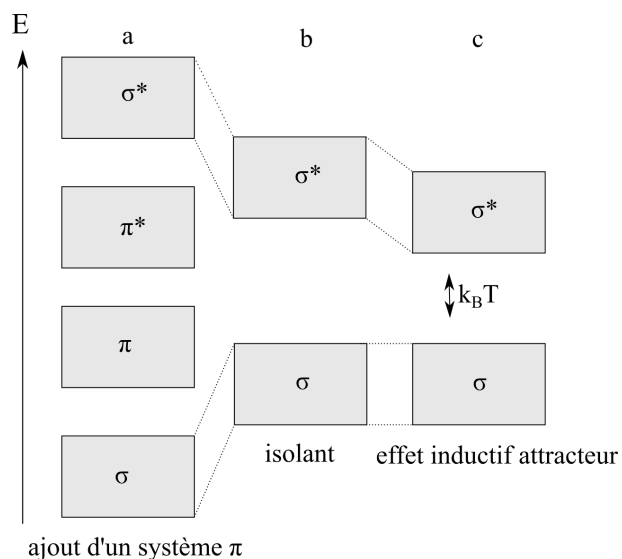


FIGURE 4.3 – Conduction électronique d'un point de vue orbitalaire [cf exercice 5.3.3 pour la construction dans le cas d'un système π].

Les chaînes alcanes (PE) sont des plastiques isolants. La conductivité résiduelle observée est due à la présence éventuellement d'impuretés chargées dans le milieu mais la chaîne en elle-même ne contribue en rien. On se trouve dans la situation **b**.

La présence de substituants polaires [PCTFE : $-\text{CF}_2-\text{CClF}$, PVC : CH_2-CCl] diminue la résistivité. La rupture de pente clairement observée doit être associée à une transition (vitreuse ou cristalline). La présence des groupements fluorures trop fortement électronégatif empêche une la circulation des électrons dans la chaîne. On se trouve dans la situation **c**.

ATTENTION !

Le diagramme d'énergie ne rend pas compte de la situation de PCTFE. Attention, ces représentations par bloc ne sont pas suffisantes pour expliquer les comportements de conductivité, il manque un paramètre important : la répartition de la densité électronique, information contenue dans la fonction d'onde.

Le PET ($-(\text{CO})-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{CO})-$) et le nylon ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$) présente des fonctions chimiques conjuguées. Ces fonctions assurent une contribution π qui favorise la conduction des polymères. On est dans le cas **a**.

4.6 Application Directe - Section 5.3.3

R 1. Approximations de Hückel :

1. Approximation de Born-Oppenheimer (= négliger la contribution des atomes),
2. Approximation monoélectronique (=une spin-orbitale par électron),
3. Méthode LCAO (=une orbitale moléculaire s'écrit dans une base d'orbitale atomique),
4. En écrivant \hat{H} l'hamiltonien électronique du système, on écrit les orbitales Coulombiennes $\langle n|\hat{H}|n\rangle$, d'échange $\langle n|\hat{H}|n'\rangle$ et de recouvrement $\langle n|n'\rangle$ comme étant égales à :

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = \alpha \quad (4.1)$$

$$\langle n|\hat{H}|n'\rangle = \begin{cases} \beta & \text{si } |n - n'| = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'} \quad (4.3)$$

pour un polyène linéaire (sinon rajouter la condition périodique).

ATTENTION !

Les 6 arguments à absolument sortir sur sa copie ! On apprend pas en mode "black box", un dessin permet de tout retrouver ou savoir comment le démontrer sur l'éthylène en griffonnant sur un brouillon.

R 2. Déterminants séculaires :

— éthène :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4)$$

— butadiène

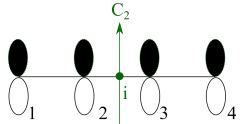
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4.5)$$

R 3. On calcule les déterminants précédents :

— éthène : Oh oui ! Un déterminant 2×2 , c'est beau, c'est simple, c'est Ulmite :

$$x^2 - 1 = 0 \implies \begin{cases} E_1 = \alpha + \beta \\ E_2 = \alpha - \beta \end{cases}$$

— butadiène : Noooooooooonnnnnnnnn 4×4 , pas d'astuces ... Vite, vite, les symétries :



Élément de symétrie	c_1	c_2	c_3	c_4	Cas
C_2	c_1	c_2	c_2	c_1	a
i	c_1	c_2	$-c_2$	$-c_1$	b

TABLE 4.1 – Effet des symétries sur les coefficients du butadiène.

Ce sont les seules combinaisons que l'on trouvera, peu importe lequel des éléments de symétrie. En réalité, on pourrait appliquer la théorie des groupes et démontrer que la représentation de Ψ est décomposable en une unique représentation irréductible composé d'un terme u et d'un terme g . On a clairement pas besoin de ce degré de raffinement.

On traite les deux cas :

a. On a :

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + (1+x)c_2 = 0 \\ (1+x)c_2 + c_1 = 0 \\ xc_2 + c_1 = 0 \end{cases} \implies \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & 1+x \end{vmatrix} = 0 \quad (4.6)$$

$$\implies x^2 + x - 1 = 0 \quad (4.7)$$

$$\implies x_{\pm}^{(a)} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} \quad (4.8)$$

Ouuuuuuuuuuuuu, un déterminant 2×2 . Magnifique.

b. On refait la même chose, on a :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.9)$$

$$\implies x^2 - x - 1 = 0 \quad (4.10)$$

$$\implies x_{\pm}^{(b)} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \quad (4.11)$$

On trouve les 4 niveaux d'énergie écrits à la question suivante.

R 4. On évalue la formule pour les dérivés éthyléniques.

— éthène :

$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \alpha - \beta$$

— butadiène :

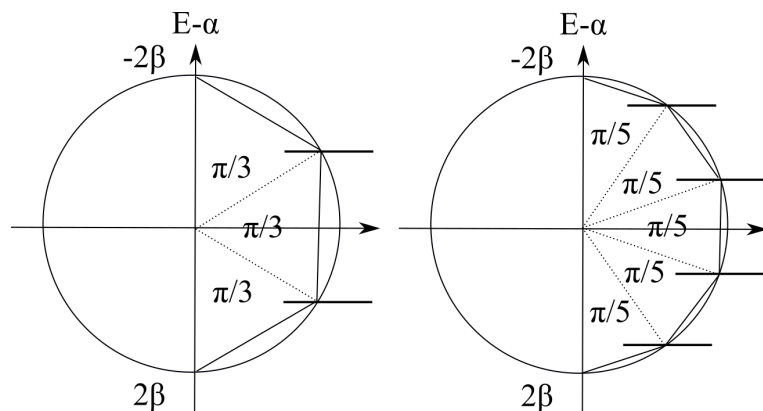
$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) = \alpha + 2\frac{1+\sqrt{5}}{4}\beta$$

$$E_2 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = \alpha + 2\frac{\sqrt{5}-1}{4}\beta$$

$$E_3 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{3\pi}{5}\right) = \alpha - 2\frac{\sqrt{5}-1}{4}\beta$$

$$E_4 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right) = \alpha - 2\frac{1+\sqrt{5}}{4}\beta$$

Cette formule est importante, elle vous permet de tracer les niveaux d'énergie pour tous les polyènes linéaires sous la forme d'un diagramme de Frost :



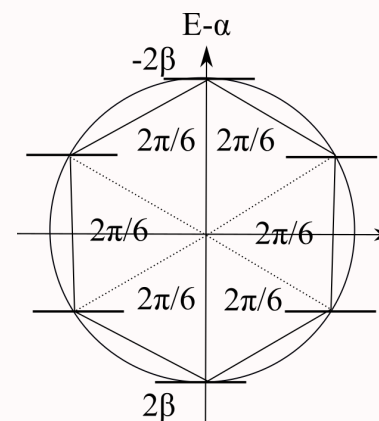
On prend le demi-cercle et on le coupe en $n + 1$ tranches. On met les extrémités là où il faut.

L'héxa-1,3,5-triène possède 6 électrons de valence π , d'énergie :

$$\begin{aligned} E_3 &= \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{3\pi}{7}\right) \quad (HO) \\ &= \alpha + 0.45\beta \\ E_4 &= \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{4\pi}{7}\right) \quad (BV) \\ &= \alpha - 0.45\beta \end{aligned}$$

ATTENTION !

Le diagramme de Frost a été conçu pour les polyènes cycliques initialement. Il est utile parfois de savoir dessiner rapidement le diagramme d'énergie.



Il faut le construire en traçant la molécule dans le cercle, chaque atome vous donne le niveau d'énergie. La formule équivalente pour un polyène cyclique (ne l'apprenez pas) :

$$\forall [0, n - 1], E_{p,n} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi p}{n}\right) \quad (4.12)$$

On remarque immédiatement que l'écart HO/BV semble se retrécir au fur et à mesure que l'on étend la conjugaison ... (facilement observable en dessinant dans un cercle de Frost des polyènes avec de plus en plus de carbone). Est-ce que l'on va réussir à en faire un conducteur ?



FIGURE 4.4 – HO (gauche) et BV (droite) de l'hexa-1,3,5-triène (tracé avec Hulis).

R 5. On déduit des trois structures précédentes que l'on peut écrire les niveaux d'éner-

gie de la HO/BV tel que pour n pair (toujours le cas),

$$\begin{aligned} E_{HO} - \alpha &= E_{n/2} - \alpha \\ E_{BV} - \alpha &= -(E_{n/2} - \alpha) \end{aligned}$$

On développe le calcul :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{BV} - E_{HO} \\ &= (E_{BV} - \alpha) - (E_{HO} - \alpha) \\ &= -2(E_{n/2} - \alpha) \\ &= -4\beta \cos\left(\frac{n\pi}{2(n+1)}\right) \\ &= -4\beta \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2(n+1)}\right) \\ &= -4\beta \sin\left(\frac{\pi}{2(n+1)}\right) \end{aligned}$$

R 6. On dresse un tableau :

n	$E[\text{eV}]$	$\lambda[\text{nm}]$	couleur
2	5.24	237.60	ultraviolet
3	4.01	310.43	violet
4	3.24	384.44	violet
5	2.71	459.00	bleu
6	2.33	533.87	vert
7	2.04	608.94	jaune
8	1.82	684.13	rouge
9	1.64	759.41	infrarouge
10	1.49	834.75	infrarouge
11	1.37	910.14	infrarouge

ATTENTION !

Rien à voir, mais connaître l'ordre de grandeur à 600 ou 1200 nm, c'est pratique. Peut-être cela vous rappellera une "formule astuce" pour faire les calculs des transitions atomiques en deux minutes :

$$E[\text{eV}] = \frac{1245}{\lambda[\text{nm}]} \quad (4.13)$$

Peut-être portez vous encore les stigmates des calculs de transitions radiatives moins rapides que les coups de fouets de vos khôlleurs. Très émouvant tout ça...

On remarque que la théorie de Hückel ne prédit pas les bonnes valeurs quantitative (mais ça explique qualitativement le phénomène). Un ordre de grandeur (souvent demandé en LC) d'un début de coloration des polyènes est autour de 7-9.

R 7. On montre que l'écart d'énergie tend vers 0, soit :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta E = -4\beta \sin(0) = 0 \quad (4.14)$$

La formule des niveaux d'énergie nous donne des niveaux d'énergie compris entre $[\alpha + 2\beta; \alpha - 2\beta]$.

À l'état fondamental, la moitié de la bande est pleine (sur l'intervalle $[\alpha + 2\beta; 0]$). On peut appréciablement estimer un ordre de grandeur d'un début de caractère conducteur lorsque le gap d'énergie sera de l'ordre d'un quantum thermique :

$$\Delta E < \frac{1}{40} \text{eV}$$

à température ambiante.

ATTENTION !

Le quantum thermique à température ambiante est un autre ordre de gran-

leur utile, soit :

$$k_B T_{amb} \sim \frac{1}{40} \text{eV} \sim 2.5 \text{kJ mol}^{-1} \sim 200 \text{cm}^{-1}$$

Un petit calcul d'ordre de grandeur dans l'approximation de Hückel nous donne un polyène de taille autour de 660 motifs.

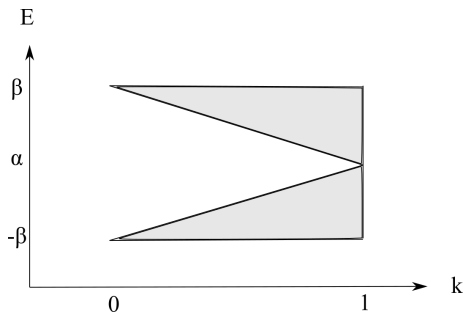
R 8. On utilise l'argument des plans nodaux. On remarque que :

1. $k\beta$ correspond à un changement de phase des orbitales (=plan nodal)
2. β correspond à deux orbitales en phase.

On stabilise le niveau HO, qui sera plus bas en énergie.

R 9. Pour la BV, on a l'opposé. On s'attend avec cette nouvelle modélisation à un écart ΔE plus grand qu'avec un simple modèle d'Hückel.

R 10. On obtient le diagramme de bande d'un semi-conducteur que l'on peut représenter ci-dessous en fonction de la valeur de k :



ATTENTION !

Si vous ne voyez pas pourquoi le diagramme évolue de cette manière, écrivez

la matrice dans le cas du butadiène et posez $k = 0$. Vous obtenez :

$$\frac{\alpha \hat{\mathbb{I}} - \hat{H}_{k=0}}{\beta} = \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

La matrice associée est bloc diagonale ! Pour $k = 0$, le système π du polymère se comporte électroniquement comme $n/2$ éthanes. Le diagramme d'énergie est celui de l'éthane avec une dégénérescence de $n/2$ par niveau d'énergie.

R 11. L'emploi d'agents réducteurs/oxydants permet de doper la conductivité en créant des trous dans la bande de valence ou des électrons dans la bande de conduction.

R 12. On cherche à estimer la conductivité du matériaux. On utilise la loi de conductivité :

$$\sigma = \sum_i |z_i| e \mu_i n_i \quad (4.15)$$

où la somme est faite sur les porteurs de charge du milieu, z_i est la charge du porteur de charge, μ_i la mobilité de la charge i , n_i la concentration.

Dans une maille CFC, il y a 4 atomes de cuivre. On trouve une concentration en atome de cuivre (= en électron) de :

$$n = \frac{4}{a^3}$$

A.N. :

$$n = 8.50 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$$

Dans notre cas, ça donne :

$$\sigma = \mu_e e n$$

A.N. :

$$\sigma \approx 6 \cdot 10^7 \text{S m}^{-1}$$

ATTENTION !

L'ODG utile à connaître pour les conductivités.

La conductivité d'un conducteur comme le cuivre est très supérieure à celle d'un polymère. Cependant, il n'est pas forcément nécessaire d'atteindre de telles conductivités !

Chapitre 5

Thermochimie des polymères : écart à l'idéalité

5.1 Application Directe

Pour comprendre le passage d'une courbe en fonction de la fraction molaire à une courbe en fonction de la fraction volumique, on établit facilement le lien entre les deux axes x :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{V_P}{V_P + V_S} = \frac{V_m(P) \cdot x_P}{V_m(S)x_S + V_m(P)x_P} \\ &= \frac{1000 \cdot x_P}{1 + 999 \cdot x_P} \end{aligned} \quad (5.1)$$

L'idéalité se trace facilement en utilisant la loi de Raoult :

$$P_S = x_S P_S^* \quad (5.3)$$

Assez intuitivement, la courbe nous fait tracer la pression partielle en molécule de solvant plutôt que la pression totale puisque le polymère ne passe pas en phase vapeur, c'est-à-dire :

$$P_P^* \rightarrow 0 \quad (5.4)$$

Les courbes obtenues sont :

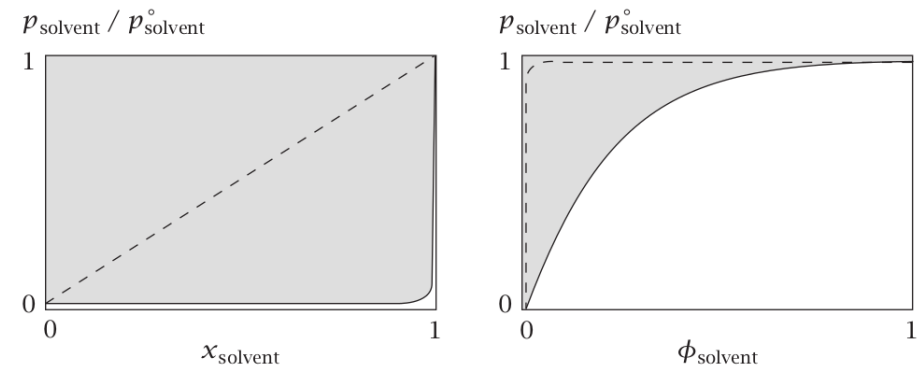


FIGURE 5.1 – Évolution de la pression de vapeur saturante pour le caoutchouc dans le toluène. [plain : allure expérimentale, dashed : idéalité]

Deux conclusions peuvent être données :

1. la pression partielle en molécule de solvant est plus faible en présence de polymère en solution malgré des interactions intermoléculaires de même nature entre un polyisoprène et du benzène,
2. la grande différence de volume molaire a pour effet de rendre la fraction volumique plus pertinente que la fraction molaire.

5.2 Pré-requis

On rappelle que :

1. l'entropie, notée S est une mesure du nombre de configuration que peut prendre un système, d'où la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (5.5)$$

où Ω est le nombre de configuration possible du système, k_B la constante de Boltzmann.

2. afin de passer à la limite thermodynamique, ce qui est votre plus grand bonheur à l'agrégation, on utilise la formule de Stirling :

$$\text{Pour } N \rightarrow \infty, \quad \ln N! \approx N \ln N - N \quad (5.6)$$

5.3 Idéauté : un point de vu microscopique

Avant de commencer tout calcul sur un polymère, on va rappeler ce qu'est l'idéauté en terme moléculaire. Si on prend un réseau composé de $n_{\text{site}} = n_1 + n_2$ sites où $n_1 = n$, n_2 sont le nombre de particules 1 et 2 d'un gaz parfait.

On rappelle les propriétés d'un gaz parfait (que vous devez connaître) :

- particules ponctuelles
- particules indiscernables et identiques
- particules sans interactions.

On notera la fraction molaire :

$$x = \frac{n}{n_{\text{site}}} \quad (5.7)$$

On cherche le nombre de configuration, qui est simplement le nombre de façon de placer n particules indiscernables parmi les n_{site} positions du réseau :

$$\Omega(n, n_2) = \binom{n_{\text{site}}}{n} \cdot \underbrace{\binom{n_{\text{site}} - n}{n_2}}_1 \quad (5.8)$$

On déroule le calcul :

$$S_f = k_B \ln (n_{\text{site}}!) - \ln (n!) - \ln ((n_{\text{site}} - n)!) \quad (5.9)$$

$$\text{Pour } n_{\text{site}} \rightarrow \infty, \quad \frac{S_f}{k_B} = \underbrace{\frac{n_{\text{site}}}{n_{\text{site}} - n + n}} \ln n_{\text{site}} - n \ln n - (n_{\text{site}} - n) \ln (n_{\text{site}} - n) \quad (5.10)$$

$$-\frac{S_f}{k_B n_{\text{site}}} = \frac{n}{n_{\text{site}}} \ln \frac{n}{n_{\text{site}}} + \frac{n_{\text{site}} - n}{n_{\text{site}}} \ln \frac{n_{\text{site}} - n}{n_{\text{site}}} \quad (5.11)$$

$$-\frac{S_f}{k_B n_{\text{site}}} = x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x) \quad (5.12)$$

On sait immédiatement $S_1 = 0$ (resp. $S_2 = 0$) pour un réseau composé de $n_{\text{site}} = n$ (resp. $n_{\text{site}} = n_2$).

On en déduit que :

$$\Delta S_m = -k_B n_{\text{site}} [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \quad (5.13)$$

On sait que les particules d'un gaz parfait n'ont pas d'interactions, c'est-à-dire que : $\Delta U_m = 0$.

ATTENTION !

On trouve une énergie libre de mélange :

$$\Delta F_m = k_B T n_{\text{site}} [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \quad (5.14)$$

Un mélange idéal n'est qu'un mélange de deux composés qui se rapproche du comportement d'un mélange de deux gaz parfait. Ce type de mélange ne peut avoir lieu que :

- les interactions 1 – 2 sont similaires à celle de 1 – 1 et 2 – 2,
- les particules 1 et 2 occupent le même volume et se répartissent aléatoirement sur les sites du réseau.

Dans un polymère, rien de ceci n'est respecté. Démonstration !

5.4 Entropie de mélange

Dans une solution de polymères, plusieurs choses sont à prendre en compte :

1. il existe des liaisons covalentes entre motifs qui empêchent une répartition aléatoire des motifs,
2. un motif peut être voisin d'un motif non contigu d'une même chaîne (pris en compte sous la forme d'une densité locale "moyenne"),
3. un motif peut être voisin du motif d'un autre polymère.

Le solvant est pris en compte implicitement puisqu'il occupe les sites disponibles.

REMARQUE :

On simplifie les degrés de liberté accessible à un polymère en ne prenant pas en compte les détails moléculaires de la structure du polymère qui auront indéniablement des conséquences sur ses degrés de liberté interne (ex : sur les conformations de la chaîne).

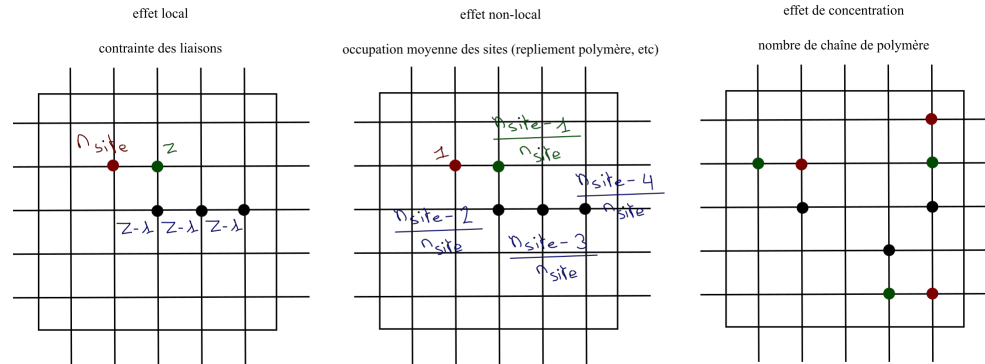


FIGURE 5.2 – Trois effets physiques à l'échelle moléculaire qui domine la statistique des polymères en solution. L'effet de concentration est le seul point commun au GP.

On traduit ceci de manière calculatoire :

1. effet local :

$$\Omega_f = n_{site} \cdot z \cdot (z-1)^{N-2} \quad (5.15)$$

$$\approx n_{site} \cdot (z-1)^{N-1} \quad (5.16)$$

2. ajout de l'effet non-local :

$$\Omega_f = n_{site} \cdot \left[z \left(\frac{n_{site}-1}{n_{site}} \right) \right] \cdot \underbrace{\left[(z-1) \left(\frac{n_{site}-2}{n_{site}} \right) \right] \cdot \left[(z-1) \left(\frac{n_{site}-3}{n_{site}} \right) \right] \cdots}_{\times N-2} \quad (5.17)$$

$$\approx \left(\frac{z-1}{n_{site}} \right)^{N-1} \frac{n_{site}!}{(n_{site}-N)!} \quad (5.18)$$

3. ajout de l'effet de concentration : on fait croître les n_p chaînes de manière simultanée. Commençons par le premier motif :

$$\Omega_1 = \underbrace{n_{site} \cdot (n_{site}-1) \cdot (n_{site}-2) \cdots (n_{site}-(n_p-1))}_{\times n_p} \quad (5.19)$$

$$\Omega_1 = \frac{n_{site}!}{(n_{site}-n_p)!} \quad (5.20)$$

On calcule les motifs suivants en modifiant 5.18 comme il se doit :

$$\Omega_2 \approx \left(\frac{z-1}{n_{site}} \right)^{n_p(N-1)} \cdot \frac{(n_{site}-n_p)!}{(n_{site}-Nn_p)!} \quad (5.21)$$

On peut calculer le nombre de permutation en prenant en compte l'indiscernabilité des n_p chaînes :

$$\Omega(n_p, n_s) = \frac{\Omega_1 \cdot \Omega_2}{n_p!} \quad (5.22)$$

$$\Omega(n_p, n_s) = \left(\frac{z-1}{n_{site}} \right)^{n_p(N-1)} \frac{n_{site}!}{(n_{site}-Nn_p)!n_p!} \quad (5.23)$$

On cherche la différence d'entropie par rapport aux corps purs, c'est à dire : sur l'entropie.

$$\Delta S_m = S_f - (S_P + S_S) \quad (5.24)$$

$$\Delta S_m(n_p, n_s) = k_B \ln \frac{\Omega(n_p, n_s)}{\Omega(n_p, 0)\Omega(0, n_s)} \quad (5.25)$$

Assez intuitivement, les particules de solvants ont une unique configuration $\Omega(0, n_s) = 1$ tandis que pour le cas où on a que des polymères, on reprend 5.23 en annulant la contribution du solvant ($n_s = 0 \Rightarrow n_{site} = Nn_p$) :

$$\Omega(n_p, 0) = \left(\frac{z-1}{Nn_p} \right)^{n_p(N-1)} \frac{Nn_p!}{n_p!} \quad (5.26)$$

On a alors :

$$\Delta S_m = k_B \ln \frac{n_{site}!}{n_s!(Nn_p)!} \left(\frac{Nn_p}{n_{site}} \right)^{n_p(N-1)} \quad (5.27)$$

On passe à la limite thermodynamique :

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = - \left[\underbrace{n_{site}}_{n_s + Nn_p} \ln n_{site} - n_s \ln n_s - Nn_p \ln Nn_p \right] + \dots \quad (5.28)$$

$$\dots + n_p(N-1) \ln \left(\frac{Nn_p}{n_{site}} \right) \quad (5.29)$$

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} = -n_s \underbrace{\ln \frac{n_s}{n_{site}}}_{\Phi_s} - n_p \underbrace{\ln \frac{Nn_p}{n_{site}}}_{\Phi_p} \quad (5.30)$$

Où lit-on la non-idéalité (=excès) de l'entropie de cette solution ? Elle vient uniquement de N la longueur de chaîne. Si on prend la limite $N \rightarrow 1$, alors $\Phi_s \rightarrow x_s$, $\Phi_p \rightarrow x_p$ et l'entropie est l'entropie idéale !

5.5 Énergie de mélange

Dans les solutions "conventionnelles", c'est ce terme qui en général domine l'excès (ex : modèle des solutions régulières) contrairement aux polymères où le premier effet est

Si les interactions $P-P$ et $S-S$ diffèrent des interactions $P-S$, on a alors une contribution énergétique au mélange. On commence par dénombrer les énergies d'interaction et la probabilité qu'une telle interaction ait lieu avant et après le mélange :

Paire	Énergie	Avant mélange	Après mélange
$P-P$	ϵ_{PP}	Φ	Φ^2
$S-S$	ϵ_{SS}	$1 - \Phi$	$(1 - \Phi)^2$
$P-S$	ϵ_{PS}	\emptyset	$2\Phi(1 - \Phi)$

La contrainte de la chaîne est facilement visualisable sur un réseau 2D.

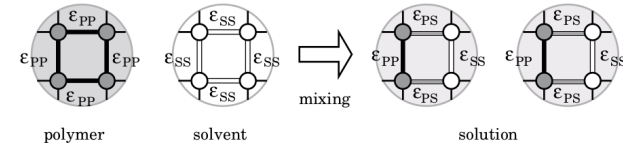


FIGURE 5.3 – Visualisation de la contrainte de la chaîne. La connexion des motifs empêche que le solvant occupe les 4 sites voisins d'un motif.

Cette contrainte implique que le nombre d'interaction de contact possible au maximum est de :

$$\frac{zn_{site}}{2} \quad (5.31)$$

on néglige ici les comportements aux extrémités de chaîne. Le schéma au dessus serait le cas $z = 4$.

On a tout pour dérouler l'énergie de mélange associée :

$$\Delta U_m = U_f - (U_p + U_s) \quad (5.32)$$

$$= \frac{zn_{site}}{2} [(\epsilon_{pp}\Phi^2 + \epsilon_{ss}(1 - \Phi)^2 + \epsilon_{ps}2\Phi(1 - \Phi)) - \epsilon_{pp}\Phi - \epsilon_{ss}(1 - \Phi)] \quad (5.33)$$

$$= \underbrace{\frac{zn_{site}}{2} \cdot 2 \left[\epsilon_{ps} - \frac{\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss}}{2} \right]}_{k_B T \chi} \Phi(1 - \Phi) \quad (5.34)$$

où χ est un paramètre adimensionné, appelé paramètre de Flory, qui mesure la balance entre les interactions $P - P/S - S$ et $P - S$ et compare cette différence à l'énergie thermique du milieu $k_B T$.

$$\chi = z n_{site} \frac{\epsilon_{ps} - \frac{\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss}}{2}}{k_B T} \quad (5.35)$$

Est-ce que l'énergie de mélange joue un rôle important dans les solutions de polymères? Of course! Tout simplement parce que nous avons vu que la contrainte des liaisons diminue fortement le nombre de degré de liberté des motifs. Cette "préorganisation" du polymère implique que l'entropie de mélange est plus faible que pour un mélange conventionnel. Avoir des interactions solvant/soluté favorable au mélange est d'autant plus important!

L'allure de l'énergie de mélange est la suivante :

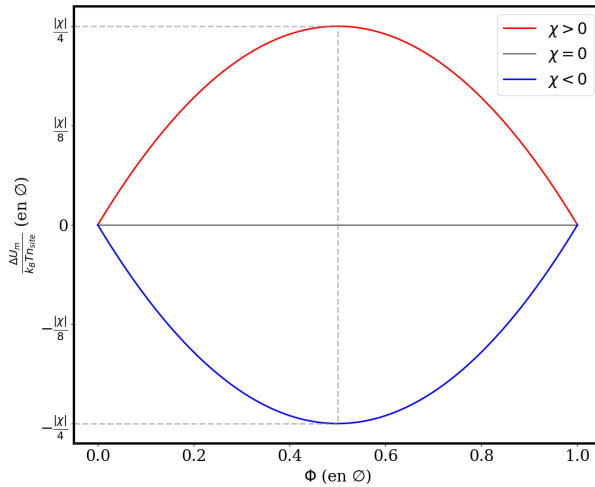


FIGURE 5.4 – Trois cas possibles de χ et son influence sur le diagramme d'énergie.

5.6 D'où viennent les dérivées du polycopié? - Section 6.2/6.3

Afin que toutes les formules soient limpides, commençons par définir proprement les propriétés intensives que l'on veut calculer.

On rappelle que le premier principe nous donne :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \implies dF = dU - d(TS) \quad (5.36)$$

$$= -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.37)$$

après la transformation de Legendre $F = U - TS$

Maintenant, on va se placer dans les trois systèmes thermodynamiques que l'on considère (P, S, f) et construire les fonctionnelles qui nous font rêver à l'équilibre :

$$F_f = -(P + \Pi)dV - S_f dT + \mu_p(\Phi, T, V)n_p + \mu_s(\Phi, T, V)n_s \quad (5.38)$$

$$F_p = -PdV_p - S_p dT + \mu_p^* n_p \quad (5.39)$$

$$F_s = -PdV_s - S_s dT + \mu_s^* n_s \quad (5.40)$$

où P est la pression extérieure, T est la température extérieure, Π est la "surpression" existant dans le mélange P/S .

Le modèle de F.H. suppose implicitement que lors du processus de mélange, il n'y a pas de modification du volume occupé par les molécules. Macroscopiquement, cela veut dire que $V_f = V_p + V_s$.

On prend en compte que considérer que le système thermodynamique mélangé est ouvert uniquement pour les particules de solvant (dans un osmomètre). La pression osmotique est donc exprimée à volume de polymère et nombre de polymère constant.

On balance la sauce et on fouette :

$$\Delta F_m = F_f - (F_p + F_s) \quad (5.41)$$

$$= -\Pi dV - \underbrace{(S_f - S_p - S_s)}_{\Delta S} dT + \underbrace{(\mu_p - \mu_p^*)}_{\Delta \mu_p} n_p + \underbrace{(\mu_s - \mu_s^*)}_{\Delta \mu_s} n_s \quad (5.42)$$

On lit les dérivées premières qui nous donne les propriétés thermodynamique du système :

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial V} \right)_{n_P, T} \quad (5.43)$$

$$\Delta \mu_p = \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial n_p} \right)_{n_s, T, V} \quad (5.44)$$

$$\Delta \mu_s = \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial n_s} \right)_{n_p, T, V} \quad (5.45)$$

ATTENTION !

Toute les paramètres d'états ne sont pas indépendants puisque qu'il y a une relation sur l'énergie libre ! Si on regarde les dépendances de n_s :

$$n_s(T, V, n_P)$$

Si T, n_P sont constant comme indiqué sur la dérivée partielle, tout se passe bien.

On remarque immédiatement que :

$$\left(\frac{\partial n_s}{\partial V} \right)_{n_P, T} = - \frac{\partial}{\partial n_s} (n_P N + n_s) V_0 \quad (5.50)$$

$$= V_0 = \frac{V}{n_{site}} \quad (5.51)$$

5.7 Calcul du potentiel chimique - Section 6.2.4

Pour calculer le potentiel chimique, on va utiliser les formes de l'énergie libre où l'on ne voit que n_p/Φ (resp. n_s/Φ) dans le calcul de $\Delta \mu_p$ (resp. $\Delta \mu_s$)

On précalcule les dérivées utiles pour la différentiation des logarithmes :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_p} \right)_{n_s} = \frac{1}{n_p} \Phi (1 - \Phi) = \frac{N}{n_s} (1 - \Phi)^2 \quad (5.46)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_s} \right)_{n_p} = - \frac{1}{n_s} \Phi (1 - \Phi) = - \frac{1}{N n_p} \Phi^2 \quad (5.47)$$

En appliquant ces relations, on retrouve les relations du polycopié.

5.8 Calcul de la pression osmotique

On cherche la surpression à nombre de polymère constant. On va donc faire un changement de variable, afin de se ramener à la dérivée par rapport au nombre de particule de solvant n_s .

$$\Pi = - \left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial V} \right)_{n_P, T} \quad (5.48)$$

$$= - \left(\frac{\partial n_s}{\partial V} \right)_{n_P, T} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial \Delta F_m}{\partial n_s} \right)_{n_P, T}}_{\Delta \mu_s} \quad (5.49)$$

où V_0 est le volume d'une cellule du réseau (ou le volume d'une molécule si vous préférez).

On a alors :

$$\frac{\Pi V}{k_B T n_{site}} = - \ln(1 - \Phi) - \left(1 - \frac{1}{N} \right) \Phi - \chi \Phi^2 \quad (5.52)$$

On passe en condition de dilution ($\Phi \ll 1$) pour de longues chaînes ($N \gg 1$), on a alors :

$$\ln(1 - \Phi) = -\Phi - \frac{1}{2} \Phi^2 - \frac{1}{3} \Phi^3 + \dots \quad (5.53)$$

On obtient alors la relation :

$$\frac{\Pi V}{n_{site} k_B T} = \frac{\Phi}{N} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \Phi^2 + \frac{1}{3} \Phi^3 + \dots \quad (5.54)$$

On passe à la compressibilité osmotique Π/Π_{id} en exprimant la pression osmotique idéale pour un tel mélange et on retrouve la formule du polycopié.

5.9 La minute Brézault, pourquoi 1/2?

On va faire une cambouille assez personnelle, dans les approximations de dilution et des grandes chaînes, on a :

$$\frac{\Delta F_m}{k_B T n_{site}} \approx \chi \Phi(1 - \Phi) + (1 - \Phi) \cdot \left[-\Phi - \frac{\Phi^2}{2} + \dots \right] \quad (5.55)$$

On tronque le développement à l'ordre 2, ce qui nous donne :

$$\frac{\Delta F_m}{k_B T n_{site}} = -\frac{\Phi}{2} + \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \Phi(1 - \Phi) + \dots \quad (5.56)$$

Qu'a-t-on fait ? On a ajouté l'entropie à l'énergie de mélange qui a pour effet à cet ordre de $\Phi(1 - \Phi)$ de faire la transformation suivante :

$$\chi(\text{énergie}) \rightarrow \chi - \frac{1}{2}(\text{énergie} + \text{entropie}) \quad (5.57)$$

On voit que le terme d'interaction de paire sera nul uniquement pour $\chi = 1/2$. Cette correspond à une parfaite compensation de l'entropie de mélange avec l'énergie de paire.

Ce terme ne dépend pas de la longueur de chaîne. Est-ce paradoxal ? Non, c'est le passage à la limite $N \gg 1$ qui fait tendre χ vers 1/2.

ATTENTION !

Un vrai calcul de thermodynamique nécessiterait une étude de la stabilité du mélange. C'est-à-dire une étude des dérivées secondes de l'énergie libre afin de trouver les domaines de stabilités des différentes phases, une étude des valeurs critiques de démixion, etc. Tout ceci sort du cadre de l'agrégation.

Déjà fini ?! Non, ce n'est qu'un aurevoir . . . Allons nous finir sur une telle note négative ?! Non, mais vous êtes en droit de lire par vous-même (à condition d'avoir compris les fondamentaux. L'orga., c'est un poil plus fréquent à l'agrégation que les dérivées secondes de l'énergie libre) ou de discuter avec vos moniteurs pendant les leçons (personnellement, je suis toujours chaud pour un tableau, une craie et des étudiants motivés).

Nous terminerons sur une teinte positive. Comme d'habitude, une citation déformée d'un vieux sage blanc (celui qui a la référence aura le droit à la version gentil de moi en montage, sinon c'est dark jfo) :

- Finir, non le voyage de n'achève pas ici ! L'agrégation n'est qu'un autre chemin qu'il nous faut tous prendre. Le rideau grisâtre de ce monde s'ouvrira et tout sera brillant comme l'argent. Alors vous les verrez !
- Quoi donc ?
- Les domaines de stabilité !

to be continued . . .