

LC Titre : Méthode d'analyse – Macromolécules – Caractérisation

Présentée par : Adrien Daudeville

Correcteur : Jean-François Olivieri

Date : 04/06/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le domaine et le thème imposent de traiter les méthodes physico-chimiques permettant de caractériser les macromolécules ou la structure des matériaux polymères. L'élément imposé est peu contraignant mais vous oblige à présenter des résultats concrets de caractérisation. Différents niveaux d'échelles peuvent être caractérisés :

- la masse molaire des polymères (distribution des masses, taille des chaînes),
- la microstructure des macromolécules (ramifications de la chaîne, stéréorégularités, ...),
- la structure globale du matériau (phases et propriétés physiques sous-jacentes).

La majorité des concepts font appel à des notions abordées dans précédents chapitres que ça soit en chimie moléculaire (masse molaire, stéréochimie), en chimie des matériaux (état vitreux, état cristallin), en thermodynamique (pression osmotique, mélanges idéaux), il est donc important d'essayer de souligner le réemploi de ces concepts dans le cadre des polymères. Il faut bien mettre en valeur que la physique des polymères est une discipline transverse.

La principale difficulté est que ces concepts sont rattachés à les polymères sont de taille variable et de structure différente. Leurs propriétés résultent d'ensemble statistique non triviaux ce qui a un impact sur la résultante macroscopiques de leurs propriétés physiques mesurées.

Il faut privilégier les démonstrations d'un usage pratique et pragmatique des différentes méthodes en se focalisant sur un nombre réduit d'entre elles.

Les notions qui doivent être abordées dans cette leçon que ça soit en direct ou dans les pré-requis sont les suivants :

- **Notions abordables** : méthodes thermodynamiques (osmométrie, tonométrie), méthodes viscosimétriques, méthodes hydrodynamiques, méthode par diffusion de lumière, méthode spectroscopiques. Longueur des chaînes (Masse molaire en nombre, en masse, viscosimétrique), microstructure des polymères (tacticité, linéarité, séquences, ...), caractérisation des matériaux polymères (températures caractéristiques [T_g, T_f], module d'Young, taux de cristallinité), solvation des polymères (lien avec l'osmométrie).
- **Exemple pratiques qui peuvent être employés** : Sujet Agrég 2018 C, Sujet X-ENS PC 2010, bibliographie du cours pour les moins incontournables.
- **Notions plus avancées** : Interprétation microscopique du la T_g, modèles de pelotes statistiques, le rayon de giration, propriétés diélectriques, conductimétriques et optiques.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Voici le plan présenté par l'agrégatif.

Niveau : L3

Pré-requis:

- Masse molaire moléculaire moyenne en nombre et en masse

Introduction : discussion autour des relations possibles avec la chimie organique

I – Caractérisation des masses molaires moyennes

1. par osmométrie
2. par chromatographie d'exclusion stérique

II – Caractérisations physiques

1. par calorimétrie différentielle
2. par module de Young

Conclusion : schéma-bilan sur les propriétés étudiées.

Les thématiques et les notions abordées par l'agrégatif rentrent parfaitement dans la thématique. Le deuxième titre est tout de fois peu explicite et dans sa globalité, la leçon aborde bien trop de notions. Il aurait fallu se restreindre à deux voire trois techniques.

Concernant les plans possibles, le problème peut être abordé par :

- par type de méthode,
- par type de paramètres évalués (choix fait ici).

J'invite à voir l'introduction du chapitre correspondant du cours pour savoir quels types de plans peuvent être employés.

Il ne faut pas hésiter à appeler d'avantage de notion en pré-requis : thermochimie du second principe (potentiel chimique d'un mélange, condition d'équilibre), chromatographie sur couche mince (partage/exclusion/adsorption), solvation & forces intermoléculaires (pour interpréter la solvation des polymères avec les « mains »), etc.

Lors du traitement de l'osmométrie, le choix a été fait de présenter la démonstration de la loi de van't Hoff. Cette démonstration sort du cadre de la leçon et doit apparaître en prérequis. Afin de profiter de ce gain de temps, il est conseillé de traiter :

- possibilité de montrer quelques osmomètres simples ou différentiels et donner quelques ordres de grandeur des pressions osmotiques attendues,
- possibilité d'utiliser un exemple pour montrer l'écart à l'idéalité résultant à l'équation de van't Hoff corrigée du développement de Viriel et d'expliquer l'information stockée dans chaque terme
- calculer la masse molaire d'un polymère complet ainsi que d'expliquer les notions de bon et mauvais solvant.

Il faut bien insister sur les limites de l'osmométrie (domaine de masse molaire, etc), connaître quelques méthodes complémentaires (ex : tonométrie) et sur le fait que l'on a extrait qu'une information sur la moyenne et éventuellement les interactions solvant/soluté.

Lors du traitement de la CES, il faut bien mettre en avant qu'il s'agit à la fois d'une méthode de séparation et d'une méthode d'analyse. Ceci provient du fait que l'on peut obtenir l'intégralité de la distribution en masse molaire de l'échantillon.

Il faut bien insister sur le fait qu'il s'agit :

- une chromatographie d'exclusion entre une phase stationnaire solide et une phase mobile liquide,
- une interprétation stérique voire entropique de l'exclusion des pelotes de polymère.

Il faudra absolument traiter les notions suivantes :

- les principales composantes de la CES et avant tout le fonctionnement de la colonne de séparation,
- l'importance de l'étalonnage ainsi que le principe et la description d'une des techniques d'étalonnage doivent transparaître. Le Rouessac offre quelques applications numériques pour rendre le discours concret,
- le principe de la reconstruction des courbes de distribution.

Si l'on est à l'aise, une discussion peut être menée sur les paramètres de contrôle de la phase stationnaire : granulométrie, longueur de colonne ainsi que les paramètres de contrôle (débit volumique, nature du solvant d'élution, etc) afin d'optimiser le temps d'élution et la résolution du chromatogramme ! Vous pouvez lire le premier chapitre du Rouessac, ce sont les mêmes principes pour toutes les chromatographies. Ceci est particulièrement important afin d'obtenir une bonne séparabilité des macromolécules de taille différentes et de pouvoir reconstruire les distribution de masse avec une résolution suffisante.

Lors DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode particulièrement simple à expliquer. Elle permet une visualisation aisée des transitions de phase. Les difficultés rencontrées lors de son explication sont dû à deux aspects :

- les transitions de phases dépendent des paramètres cinétiques de votre mesure (rampe, etc). Les comportements observés ne sont pas forcément aux températures attendues notamment au refroidissement pour la fusion.
- Il faut absolument avoir une idée du type de matériaux ainsi que de son historique. Les cristallisations notamment sont largement dépendants de la cinétique de refroidissement.

Il est essentiel de donner un maximum d'ordres de grandeurs ainsi que la forme typique des courbes que l'on peut obtenir pour chacune des méthodes.

Le principal message est de rendre votre leçon concrète et pratique !

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

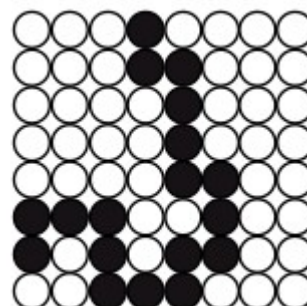
Je reprends ici plusieurs points qui ont été abordé dans la séance de question ou les erreurs commises lors de la présentation.

Modèle de Flory-Huggins

Le modèle de Flory-Huggins est un modèle basique pour calculer l'enthalpie de mélange. Les coefficients de la loi de van't Hoff étendu peuvent être expliqués par une forme analytique de ce modèle mais ce sont bien deux choses distinctes !

Il s'agit d'un modèle sur réseau (c.-à-d. que l'on modélise le solvant et le soluté par une grille de sites qui peuvent être soit occupé par des solutés, soit par des molécules de solvant) dit de champ moyen (c.-à-d. que l'on considère que les particules de solvant et les particules interagissent avec la même interaction moyenne).

Modèle sur réseau - polymère en noir et solvant en blanc [Hallary]



Les hypothèses essentielles du modèles sont données ci-dessous.

- On considère n_1 molécules de solvant indiscernables et n_2 polymères de x motifs indiscernables se distribuant de manière aléatoire sur le réseau.

$$S_m = -R \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right]$$

On retrouve comme toujours la même expression type mélange de deux gaz parfait.

- On considère trois types d'interactions de paires (solvant-solvant n_{11} , soluté-soluté n_{22} et solvant-soluté n_{12}) de courte distance (c.-à-d. que seul deux sites proches l'un de l'autre peuvent interagir)

$$H_m = n_{11}h_1 + n_{22}h_2 + n_{12}h_{12}$$

En prenant en compte la conservation du nombre d'interaction, on parvient à remonter à l'expression du type :

$$H_m = zn_1h_{11} + zn_2h_{22} + n_1 \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} z \left(h_{12} - \frac{h_{11} + h_{22}}{2} \right)$$

On reconnaît dans le dernier terme un terme de couplage qui compare l'interaction 11 et 22 avec 12. Ce terme est égal à $RT\chi$ où χ le paramètre de Flory souvent présent dans la littérature. Le signe du paramètre permet d'avoir une discussion sur l'écart à l'idéalité (cas où il est nul) !

La combinaison de cette forme analytique pour l'enthalpie et l'entropie de mélange donne et en soustrayant la contribution de 1-1 et 2-2 dans un mélange corps pur, on aboutit à :

$$\Delta G_m = RT\chi n_1 \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} + RT \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right]$$

Vous reconnaissez ici un modèle de solution régulière ! De cette expression, vous pouvez dériver le potentiel chimique du corps pur et retrouver ainsi le coefficient de Viriel de la loi osmotique. Au final, ce modèle n'est qu'un modèle de plus parmi ceux que vous avez l'habitude de traiter en thermodynamique des mélanges !

Il faut voir qu'il y a de très nombreuses limites à ce modèle : néglige les fluctuations de l'énergie d'interaction, néglige le volume d'exclusion de la chaîne polymérique, la possible existence de charge (polyélectrolytes), etc !

Références :

- *De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes*, J.-L. Halary, F. Laupêtre, 2006, Belin
- https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/mavt/process-engineering/macro-dam/documents/NetworkGels_Lecture7.pdf
- https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/mavt/process-engineering/macro-dam/documents/NetworkGels_Lecture8.pdf

Mesure physique sont-elles en nombre ou en masse en SEC ?

Il existe deux catégories de détecteurs :

- ceux proportionnel au nombre de molécule dans l'échantillon : réfractométrie différentielles, spectroscopies d'absorption, etc
- ceux proportionnel à la masse molaire moyenne en masse : viscosimètres, diffusion de lumière, etc.

Pour quel raison ? Tout simplement, si la mesure physique dépend de la taille de vos chaînes polymériques, elle permettra la mesure d'une masse molaire en masse plutôt qu'une masse molaire en nombre.

Le choix du détecteur a une influence sur le choix de l'étalonnage. Dans le cas d'une détection en masse, on privilégiera un étalonnage universel basé sur la masse tandis que pour une détection en nombre, on peut employer un étalonnage par polymères isométriques. D'autres détecteurs comme ceux par diffusion de lumière ne nécessitent pas d'étalonnage !

Sens physique de la masse molaire en nombre / masse molaire en masse

Il y a deux sens différents contenues dans les deux grandeurs ! La masse molaire en nombre contient une information sur le nombre de motif moyen sur un chaîne linéaire tandis que la masse molaire en masse vous renseigne sur la distribution de taille de vos polymères !

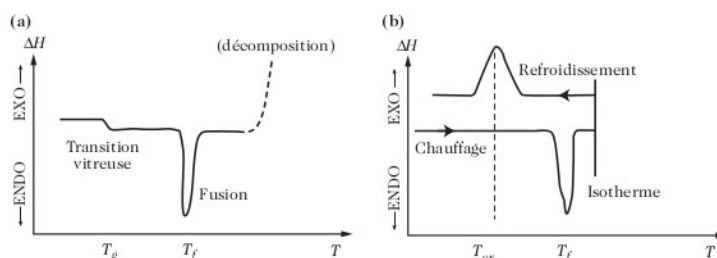
Si vous réécrivez l'écart quadratique moyen de vos masses, vous pouvez montrer facilement que :

$$\sigma_M^2 = \frac{\sum_i n_i (M_i - \bar{M}_n)^2}{\sum_i n_i} = \bar{M}_n (\bar{M}_w - \bar{M}_n)$$

Ce qui a été dit ci-dessus tombe alors sous le sens !

Lecture d'un thermogramme & température de cristallisation

La lecture des thermogrammes est reprise ici car elle est délicate et pose souvent problème. Nous nous baserons sur celui présent dans le Hallary :



Le première courbe nous montre l'échauffement d'un polymère semi-cristallin. On remarque lors de la transition vitreuse, un changement de la ligne de base. Cette modification est dû au changement de capacité thermique du matériau. Au refroidissement, on a un pic de cristallisation. Les deux pics ne sont pas situés à la même position du thermogramme car l'emplacement et la largeur du pic vont dépendre des paramètres cinétiques de votre mesure : surface et volume de votre échantillon, rampe thermique ainsi que de possible surfusion. Cependant, en toute logique, l'aire des deux pics est équivalente.

Il est possible de compléter ces analyses de quelques données :

- <https://www.eag.com/fr/resources/whitepapers/characterization-of-polymers-using-differential-scanning-calorimetry-dsc/>
- *Principles of Instrumental Analysis*, Skoog 7th edition, 2016, Cengage Learning, Chp 31, Thermal Methods, Section 31C-2.

Bibliographie :

cf cours de polymère, section Bibliographie.

Notes rapides sur le calcul de \bar{M}_n par l'emploi de la pression osmotique.

On va considérer l'**exemple 5.4** du *Physical Chemistry*, Atkins & De Paula, 8th edition, Chp5 qui présente la mesure de la masse molaire par osmométrie du PVC dans le cyclohexanone à 298.15 K.

Les données conduisent reconstruites sont les suivantes :

$c \text{ kg m}^{-3}$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h \text{ cm}$	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00
$\Pi \text{ Pa}$	27.5	69.7	197	500	785
$\frac{\Pi}{RTc} 10^{-2} \cdot \text{mol g}^{-1}$	1.11	1.41	1.99	2.88	3.52

TABLE 1 – Mesures expérimentales & conversion des grandeurs

Ces données aboutissent au graphe suivant :

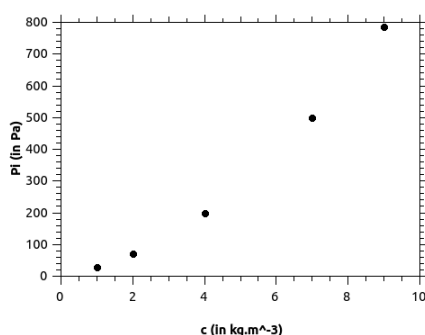


FIGURE 1 – Évolution de la pression osmotique en fonction de la concentration massique

1 Ecart à l'idéalité

La loi de van't Hoff suppose que vous êtes dans un système qui se comporte comme un système idéal. Si c'est le cas, la pression osmotique devrait suivre l'équation 1.

$$\Pi = RT \frac{c}{\bar{M}_n} \quad (1)$$

Si on réalise une régression linéaire (courbe rouge, Fig. 3), on remarque clairement que même si le R^2 est autour de 0.96, la dispersion des résidues autour de la courbe n'est pas aléatoire. L'évaluation du χ^2 réduit donne une valeur de $4 \cdot 10^3$ qui confirme l'analyse visuelle précédente et invalide le modèle linéaire.

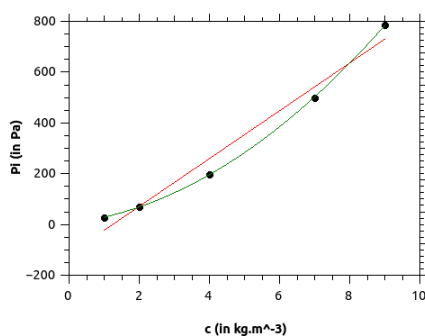


FIGURE 2 – Évolution de la pression osmotique en fonction de la concentration massique

Au bilan, le comportement des polymères est largement non idéal (voir cours pour les justifications physiques). Comment peut-on prendre en compte l'écart à l'idéalité? On voit qu'un ajustement polynomial d'ordre 2 (courbe verte, Fig. 3) semble représenter plus fidèlement le comportement osmotique. Ce qui est notamment approuvé par un χ_{red}^2 autour de 4.2.

2 Traitement attendu sur la masse molaire

On peut écrire une équation quadratique de la forme 2, qui prend en compte ce qui a été observé précédemment. Ce type de développement peut être justifié dans un cadre théorique, c'est ce qui est communément appelé un développement du Viriel.

$$\Pi = \underbrace{RT \frac{c}{\bar{M}_n}}_{ideal} + \underbrace{RT \cdot A_2 c^2}_{exces} \quad (2)$$

Afin d'interpréter facilement les résultats, on trace la pression osmotique réduite définie comme suit :

$$\Pi_{red} = \frac{\Pi}{RT \cdot c} [mol \cdot g^{-1}] \quad (3)$$

$$\Pi_{red} = \frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 \cdot c \quad (4)$$

L'équation est représentée ci-dessous :

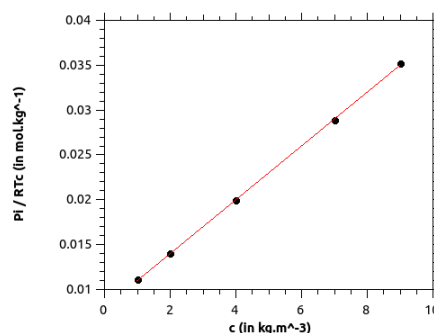


FIGURE 3 – Évolution de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration massique

Le modèle est validé par les grandeurs statistiques discutées précédemment et par la répartition aléatoire des résidus autour de la courbe de régression.

$$R^2 \simeq 0.999800719236 \dots$$

$$\chi_{red}^2 \simeq 2.704 \cdot 10^{-8} \dots$$

La valeur de la masse molaire obtenue est de

$$\bar{M}_n = (124.9 \pm 2.1) \text{ kg mol}^{-1} \quad (5)$$

3 Pour aller plus loin ...

On traite de manière qualitative le signe et la valeur relative du A_2 entre différents couples polymère-solvant. L'important est d'aboutir à une conclusion du type :

- $A_2 > 0 \Rightarrow \Pi > \Pi_{id} \Rightarrow$ bon solvant
- $A_2 = 0 \Rightarrow \Pi = \Pi_{id} \Rightarrow$ solvant θ
- $A_2 < 0 \Rightarrow \Pi < \Pi_{id} \Rightarrow$ mauvais solvant

Attention, pour ne pas se tromper, je conseille de toujours se ramener au potentiel chimique :

$$\int_P^{P+\Pi} V_m^* dP = -RT \ln \gamma^* (1 - \epsilon)$$

$$\int_{P+\Pi_{id}}^{P+\Pi} V_m^* dP = -RT \ln \gamma^*$$

Ce qui permet de retomber sur le potentiel chimique et de réutiliser les raisonnements classiques des leçons sur les équilibres de corps purs ou de mélanges (cela peut-être une plus value) :

- $\mu_{id} > \mu \Rightarrow$ bien solvaté (pour un même concentration de soluté dans le mélange réel et idéal, le potentiel de mélange réel est plus faible. On peut donc solvater plus de polymère que dans le cas idéal, le solvant est donc un « bon solvant »)
- $\mu_{id} < \mu \Rightarrow$ mal solvaté (pour un même concentration de soluté dans le mélange réel et idéal, le potentiel de mélange idéal est plus faible. On peut donc solvater plus de polymère que dans le cas réel, le solvant est donc un « mauvais solvant »)