

ENS, filière PC 2010

1^{ère} partie

Modélisation Physico-Chimique des Polymères

1 Description d'une chaîne polymère en solution

(1.1)

Définition IUPAC de la pelote statistique : jeu complet d'arrangements dans l'espace d'une macromolécule dont les segments peuvent changer d'orientation respective au cours du temps, dans des conditions où elle n'est soumise à aucune contrainte pouvant affecter sa conformation.

(1.2)

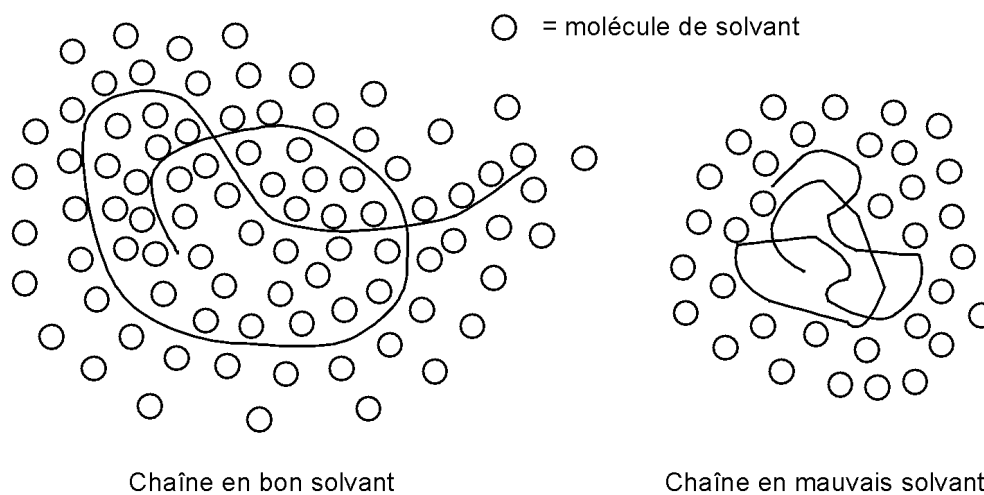
Bon solvant : développe des interactions stabilisantes (VAN DER WAALS, liaisons H...) avec une macromolécule. La chaîne de polymère gonfle lorsque les molécules de solvant y pénètrent.

Exemple : polystyrène – toluène, alcool polyvinylique – eau...

(1.3)

Humpf. N'importe quel polymère hydrophobe – eau ?

(1.4)



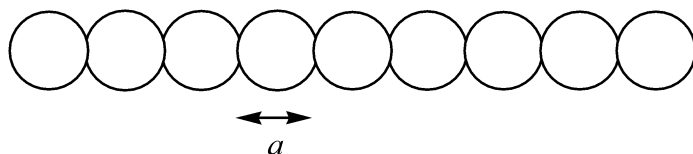
2 Géométrie d'une chaîne isolée en solution

2.1 Modèle de Staudinger

(2.1.1)

Décodage du texte : les « motifs » sont sphériques et c'est leur assemblage qui forme un bâton.

Voici un bâton constitué de neuf motifs sphériques alignés :



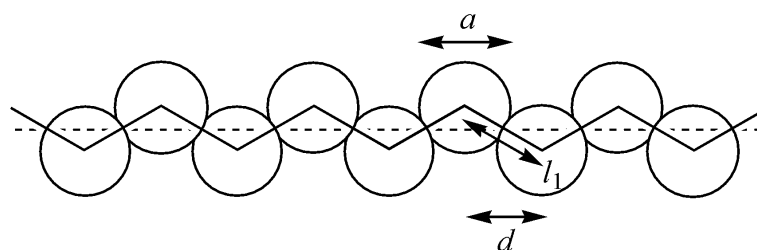
Je ne sais pas si la question concerne la modélisation de la macromolécule en bâton ou des « motifs » en sphères...

Si les unités monomères se collent bout à bout, la molécule obtenue peut en gros ressembler à ça... Et en considérant leurs volumes de VAN DER WAALS, les « motifs » occupent des volumes qui ne sont sans doute pas trop éloignés de sphères...

(2.1.2)

Le texte est imprécis : les « motifs » de la question 2.1.1 sont-ils les unités de répétition (CH_2) ou les unités monomères ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$) du polyéthylène ?

– Si on admet que le « motif » est l'unité de répétition (CH_2), en respectant les angles de 120° entre les liaisons C–C successives (bien que l'énoncé parle de « carbones enchaînés linéairement »), le bâton a pour allure :

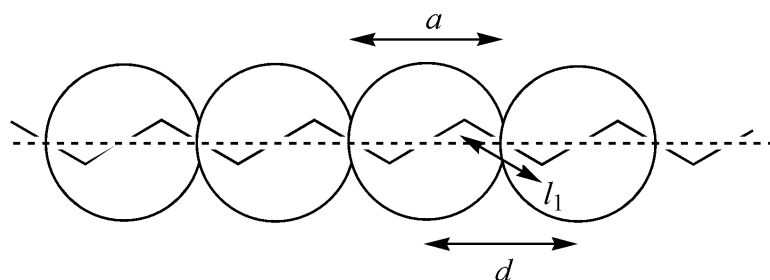


où chaque sphère représente un CH_2 . Dans ces conditions, de façon évidente, « l'expression » de a en fonction de l_1 se résume à $a = l_1$. La distance d entre les projections des centres des « motifs » sur l'axe du bâton est alors :

$$d = \cos \frac{\pi}{6} l_1 \approx 1 \text{ \AA}$$

Avec N = « dix mille et un carbones enchaînés », la longueur L du bâton est $L = (N-1)d = 10^4 \text{ \AA} = 1 \text{ }\mu\text{m}$.

– Si on admet que le « motif » est l'unité monomère ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$), la figure devient :



On a alors $d \approx a \approx 2 \cos \frac{\pi}{6} l_1 \approx 2 \text{ Å}.$

Avec $N =$ « dix mille et un carbones enchaînés », la longueur L du bâton est

$$L \approx \frac{N}{2} \approx 1 \times 10^4 \text{ Å} = 1 \text{ μm}.$$

Avec ces deux interprétations de l'énoncé, on obtient bien sûr les deux mêmes distances entre les extrémités. Le fait que le nombre d'atomes C soit impair me fait plutôt pencher pour la première interprétation mais...

2.2 Modèle de Kuhn

(2.2.1)

De façon « évidente intuitivement », $\langle \vec{R} \rangle = \vec{0}$.

(2.2.2)

$$R^2 = \sum_i \vec{r}_i \cdot \sum_j \vec{r}_j = \sum_i \vec{r}_i \cdot \sum_j \vec{a}_j \cdot \sum_i \vec{a}_i \cdot \sum_j \vec{a}_j = \sum_i \sum_j \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \cos \theta_{ij} = Na^2$$

Les vecteurs $\vec{a}_i$ et $\vec{a}_j$ étant orientés aléatoirement, la moyenne des cosinus de leurs angles est nulle et il vient immédiatement :

$$\langle R^2 \rangle = Na^2$$

(2.2.3)

On en déduit $R_K \approx \sqrt{\langle R^2 \rangle} \approx \sqrt{N} a$.

Si on admet la première interprétation du motif de la question 2.1.2, on trouve $R_K \approx 100 l_1 \approx 120 \text{ Å} = 12 \text{ nm}$, d'où une longueur de chaîne environ cent ($\sqrt{N}$) fois plus faible que dans le modèle de STAUDINGER.

C'est logique puisque dans ce modèle, la chaîne peut se replier sur elle-même (pelote statistique), les deux extrémités sont donc beaucoup plus proches que dans le modèle « bâton » où elles sont aussi éloignées que possible.

(2.2.4)

Pas d'interactions entre les particules autres que les chocs, en tout cas rien d'électrostatique (dipôle-dipôle, liaison H...), qui aurait tendance à orienter les unités les unes par rapport aux autres.

(2.2.5)

Chaîne idéale car elle ne développe aucune interaction avec quoi que ce soit. De toutes façons, le terme « idéal » signifie « qui obéit parfaitement au modèle ». Donc tout dépend du modèle qu'on choisit...

3.1 Modèle de marche aléatoire (ou chaîne fantôme) à une dimension

(3.1.1)

Par construction, $N \square N \square N$ et $u \square N \square N$ d'où : $N \square \frac{N \square u}{2}$ et $N \square \frac{N \square u}{2}$

(3.1.2)

Les notations C_n^i sont d'un autre temps. Aujourd'hui, on écrit ça : $\begin{matrix} \square & n & \square \\ \square & i & \square \end{matrix}$.

On a donc :
$$P \square N, u \square \frac{\begin{matrix} \square & N & \square \\ \square & \frac{N \square u}{2} & \square \\ \square & 2 & \square \end{matrix}}{2^N}$$

(3.1.3)

Il ne reste plus qu'à développer le machin, en utilisant la formule de STIRLING dans sa pire version. Les compétences des candidats en chimie sont certainement bien évaluées par ces questions, qui sont de surcroît bloquantes, histoire que ce soit drôle.

Après calcul, on trouve :

$$\ln P \square N, u \square \square N \ln 2 \square N \ln N \square \frac{1}{2} \ln N \square \frac{N \square u \square 1}{2} \ln \frac{N \square u}{2} \square \frac{N \square u \square 1}{2} \ln \frac{N \square u}{2} \square \ln \sqrt{2}$$

(3.1.4)

C'est là que ça devient vraiment passionnant.

Le développement limité suggéré donne $\ln \frac{N \square u}{2}$; $\ln \frac{N}{2} \square \frac{u}{N} \square \frac{u^2}{2N^2}$ et $\ln \frac{N \square u}{2}$; $\ln \frac{N}{2} \square \frac{u}{N} \square \frac{u^2}{2N^2}$.

Il ne reste plus qu'à injecter tout ça dans l'expression de $\ln P \square N, u \square$: super !

Le calcul est palpitant, il donne : $\ln P \square N, u \square \square \frac{1}{2} \ln N \square \ln 2 \square \ln \sqrt{2} \square \frac{u^2}{2N} \square \frac{u^2}{4N^2}$

On laisse tomber le dernier terme (en u^2/N^2 , négligeable devant celui en u^2/N) et on

sent qu'on est arrivé à ce qu'il faut : $P \square N, u \square \sqrt{\frac{2}{\square N}} \exp \square \square \frac{u^2}{2N} \square$, ce qui est équivalent à :

$$Q \square N, x \square \sqrt{\frac{2}{\square N}} \exp \square \square \frac{x^2}{2Na^2} \square$$

3.2 Extrapolation de la marche aléatoire à trois dimensions

La formule précédente pose un problème : par construction du modèle, N et u ont obligatoirement la même parité. Par conséquent, elle est valable pour N et u de même parité, mais pas si l'un est pair et l'autre impair : dans ce cas, la probabilité d'atteindre un indice impair après un nombre de pas pair est nulle !

Cela reste visible tant qu'on utilise des factorielles (d'un entier, nécessairement !) mais disparaît dès qu'on applique la formule de STIRLING où la nécessité d'avoir des entiers n'apparaît plus...

Ainsi, on s'attend à ce que : $\sum_{u=-N}^N P(N, u) = 1$, or $\sum_{u=-N}^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{u^2}{2N}\right) = 2$ car il ne faut prendre en compte que la moitié des valeurs de u entre $-N$ et $+N$ (celles de même parité que N).

Quand on passe à un modèle continu, afin de tenir compte de cette probabilité nulle dans la moitié des cas correspondant au modèle discret, on doit donc diviser l'expression précédente par 2. C'est ce qui n'est pas fait par l'énoncé (et qui donne ensuite des résultats 2^3 fois trop grands) et ce qui est fait sans explication dans le livre *Chimie et physico-chimie des polymères* de GNANOU et FONTANILLE.

Pour que la suite ait une chance d'être juste, il faut donc lire dans l'encadré « Conclusion » avant le paragraphe 3.2 :

$$df_x^{1D}(N, x) = \frac{1}{2a} Q\left(\frac{N}{3}, x\right) dx$$

(au lieu de la formule sans facteur 1/2).

(3.2.1)

Puisque la particule ne passe qu'un tiers de son temps à parcourir l'axe x (c'est-à-dire un tiers de ses N pas), la probabilité de la retrouver de la bande d'espace entre les deux

plans x et $x+dx$ est :

$$df_x^{3D}(N, x) = \frac{1}{2a} Q\left(\frac{N}{3}, x\right) dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{6}{\pi N}} \exp\left(-\frac{3x^2}{2Na^2}\right) dx$$

(3.2.2)

Par identification avec l'expression précédente, il vient immédiatement :

$$R_0 = \sqrt{\frac{2N}{3}} a$$

puis

$$df_x^{3D}(N, x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{x^2}{R_0^2}\right) dx$$

(3.2.3)

$$\int_{R_0} dx dy dz = df_x^{3D}(N, x) df_y^{3D}(N, y) df_z^{3D}(N, z)$$

Soit :

$$\int_{R_0} dx dy dz = \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{1}{R_0^3} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{R_0^2}\right) dx dy dz$$

qui ne dépend manifestement que de la distance r à l'origine ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$).

(3.2.4)

$$df_r(N, r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{R_0^3} \exp\left[-\frac{r^2}{R_0^2}\right] r^2 dr$$

On aboutit immédiatement à :

On vérifie alors, à l'aide de la première intégrale indiquée en bas de la page 5 de

l'énoncé : $\int_0^\infty df_r(N, r) = 1$, alors que sans le facteur 1/2 introduit précédemment, on

trouverait : $\int_0^\infty df_r(N, r) = 8$...

(3.2.5)

Avec la quatrième intégrale en bas de page 5 :

$$\overline{R^2} = \int_0^\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{R_0^3} \exp\left[-\frac{r^2}{R_0^2}\right] r^4 dr = \frac{3R_0^2}{2} = Na^2$$

Par comparaison au résultat obtenu en 2.2.3, on a : $\overline{R^2} = R_K^2$. C'est logique, puisque le carré du rayon de KUHN est le rayon quadratique moyen d'une particule se déplaçant au hasard par sauts d'un vecteur de norme a et d'orientation aléatoire, ces deux modèles coïncident donc bien.

Si le facteur 1/2 n'avait pas été introduit, on aurait trouvé $\overline{R^2} = 8Na^2$...

4 Thermodynamique d'une chaîne de polymère en solution

4.1 Entropie de la chaîne fantôme tridimensionnelle

(4.1.1)

Par application des relations de l'énoncé, avec $\Lambda_N = 2^N$:

$$S(R) = k \ln \left[\frac{R^3}{R_0^3} \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{1}{R_0^3} \exp\left[-\frac{R^2}{R_0^2}\right] 2^N \right] = k \ln \left[\frac{2^N}{\pi^{3/2}} k \frac{R^2}{R_0^2} \right]$$

Soit, par rapport aux notations de l'énoncé : $S_0 = k \ln \left[\frac{2^N}{\pi^{3/2}} \right]$ et, comme $R_0^2 = \frac{2}{3} R_K^2$,

alors $\frac{3k}{2R_K^2}$.

L'approximation de l'énoncé donne : $S_0 ; kN \ln 2 ; kN \ln 2$: cette entropie correspond pratiquement à l'ensemble des configurations à une dimension ($\Lambda_N = 2^N$).

(4.1.2)

Comme $\beta < 0$, S diminue quand R augmente. C'est logique car, plus l'extrémité de la chaîne éloignée du départ moins il y a de configurations permettant d'assurer cet éloignement.

(4.1.3)

$$F = T \left(\frac{\partial S}{\partial R} \right)_T = 2RT = \frac{3kT}{R_K^2} R$$

Avec $dU = 0$, on obtient : C'est-à-dire qu'il faut vaincre la diminution d'entropie pour pouvoir allonger l'élastomère.

4.2 Modèle du champ moyen

(4.2.1)

v est homogène à un volume : il s'agit probablement du volume exclu dû à la présence des unités précédentes dans la chaîne, par analogie avec le covolume de l'équation du gaz de VAN DER WAALS (chaque année, les ENS semblent considérer cette équation d'état du gaz de VAN DER WAALS comme une trivialité devant être connue de tout étudiant postulant à ces prestigieuses écooooooles).

Plus la chaîne est longue, plus ce volume exclu est grand, d'où un facteur croissant avec N . Et comme il concerne l'interaction de deux unités, pourquoi pas N^2 ?

(4.2.2)

Allons-y pour $v = a^3$.

(4.2.3)

On a donc d'une part, d'après cette expression de U :

$$dU = \frac{3kT N^2}{R^4} dR$$

et d'autre part, comme $dF = 0$,

$$dU = TdS = 2RTdR - \frac{3kT N^2}{R^4} dR,$$

ce qui donne, par identification pour $R = R_F$:

$$R_F^5 = \frac{3k N^2}{2} = N^2 R_K^2 = N^3 a^2$$

En admettant $v = a^3$, on aboutit donc à $R_F = N^{2/5} a$.

(4.2.4)

L'accord est donc très bon avec l'expression précédente, l'augmentation en N est juste un peu moins rapide que prévu, sans doute à cause des interactions attractives (VAN DER WAALS, liaisons H) entre unités, dépendant probablement du type de polymère.

5 Polymère en solution et qualité de solvation

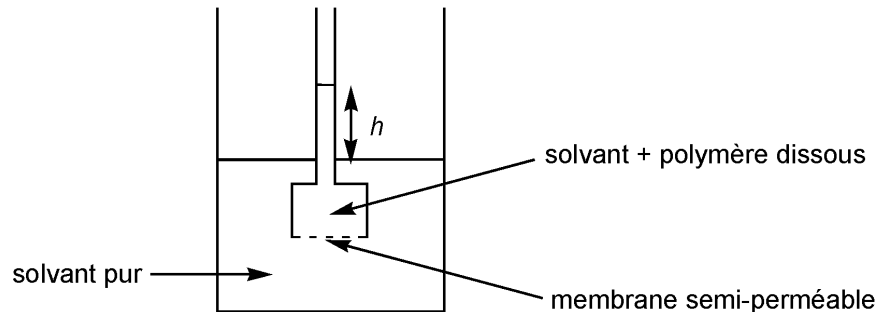
5.1 Osmométrie différentielle

(5.1.1)

Pour le pauvre candidat qui se serait noyé dans les calculs des parties 2 et 3, qui n'a donc pas pu faire la partie 4, voici enfin la planche de salut : la partie 5 démarre de façon indépendante des précédentes.

Naturellement, s'il ne connaît pas le dispositif expérimental de l'osmose et le calcul de la pression osmotique (notions absolument pas citées dans le programme), ses espoirs sont aussitôt douchés. Mais un tel candidat peut-il raisonnablement postuler aux Écooooooles Normales Supérieures ? ;-)

Dispositif de mesure de la pression osmotique :



Et en vertu de la loi de la statique des fluides : $\Pi = \rho gh$.

(5.1.2)

Le calcul classique sur l'égalité des potentiels chimiques du solvant dans les deux compartiments donne :

$$RT \ln a_{\text{solv}} = V_{\text{solv}} \Pi = 0$$

$$a_{\text{solv}} = x_{\text{solv}} ; 1 - \frac{\sum n_i}{n_{\text{solv}}} \quad \text{où}$$

En admettant que le solvant se comporte de façon idéale :
chaque indice i est un degré de polymérisation donné.

$$RT \ln a_{\text{solv}} ; -RT \frac{\sum n_i}{n_{\text{solv}}}$$

Un développement limité donne donc :

$$-RT \frac{\sum n_i}{V_{\text{solution}}} = RTc$$

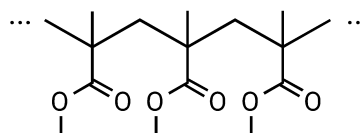
(5.1.3)

Je me demande bien ce que signifie « des gammes de concentration où la loi de van't Hoff devrait être respectée » sachant qu'elle ne l'est jamais... « Devrait » en fonction de quoi ?

5.2 Solvation du PMMA

(5.2.1)

Je suppose que le texte attend le dessin d'un extrait de la chaîne comprenant trois unités de répétition plutôt qu'un trimère du méthacrylate de méthyle (d'autant qu'on n'a aucune information sur les éventuelles extrémités)...



(5.2.2)

Que signifie « méthode de polymérisation » ? Je suppose que ce qui est attendu est : polymérisation radicalaire (amorçage par peroxyde ou AIBN) rapide mais risquant d'occasionner des transferts, IP élevé ; polymérisation anionique (amorçage par $BuLi$), un peu moins rapide mais peu de transferts, polymère vivant, IP plus faible.

On pourrait aussi parler de polymérisation en masse, en solution, en suspension vu que le respect du programme ne semble pas la première préoccupation de ce sujet.

Les réactions de propagation n'ayant pas lieu à la même vitesse d'une macromolécule à l'autre, les processus chimiques microscopiques introduisent de l'aléatoire, toutes les chaînes n'ont pas la même longueur. Or la masse molaire moyenne en masse peut s'écrire :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

Elle attribue des pondérations plus importantes aux chaînes longues qu'aux chaînes courtes par rapport à la masse molaire moyenne en nombre (m_i au lieu de n_i), c'est-à-dire aux masses molaires les plus élevées, donc $IP > 1$.

(5.2.3)

Par définition de la concentration massique $\underline{c}$:

$$\underline{c} = \frac{m_{\text{polym}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{V_{\text{solution}}} = \overline{M}_n \frac{\sum_i n_i}{V_{\text{solution}}}$$

$$; RT \frac{\sum_i n_i}{V_{\text{solution}}} = RT \frac{\underline{c}}{\overline{M}_n}$$

Or, dans le cas idéal (question 5.1.2),

Par identification avec l'équation donnée par l'énoncé avec $A_2 = 0$, on en déduit que la masse molaire moyenne considérée est la masse molaire moyenne en nombre.

Autre technique de mesure de masse molaire moyenne : diffusion de la lumière, viscosimétrie, chromatographie d'exclusion stérique.

(5.2.4)

A_2 caractérise l'écart à l'idéalité dans le comportement du solvant vis-à-vis du polymère dissous, lié aux interactions solvant-polymère.

5.3 Exploitation des résultats expérimentaux**(5.3.1)**

La relation donnée en 5.2.2 montre que l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{\overline{M}_n}$.

On prolonge donc les droites du graphe jusqu'à l'axe des ordonnées, et on trouve l'ordonnée à l'origine à environ $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ soit $\overline{M}_n ; 1,3 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(5.3.2)

L'écart à l'idéalité est donc plus élevé dans l'acétone que dans le benzène, d'où plus d'interactions dans l'acétone, d'où une solubilité plus élevée dans l'acétone.

(5.3.3)

Ce résultat est logique : l'acétone est un solvant dipolaire (contrairement au benzène), susceptible d'interagir par liaison de VAN DER WAALS avec les groupes latéraux dipolaires du PMMA.

5.4 Exploitation des résultats expérimentaux

(5.4.1)

$A_2 < 0$ signifie que le solvant rejetterait le PMMA. Vu que même le benzène ne le fait pas, ça ne doit pas être simple à trouver.

(5.4.2)

C'est le cas idéal où il n'y a pas d'interaction entre le solvant et le polymère, il s'agit du solvant théta défini dans l'encadré en fin de 2.2.