

SESSION DE 2000**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques****option : physique****problème de physique****Durée : 6 heures**

Calculatrice électronique de poche - y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire du n° 99-186 du 16 novembre 1999.

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

QUELQUES ASPECTS DE LA PHYSIQUE DES POLYMERES

Introduction

Éléments essentiels de notre cadre de vie, les polymères sont de longues molécules linéaires, formées par l'enchaînement de petites unités moléculaires, les monomères, attachées l'une à l'autre par liaison covalente. Le nombre N de monomères d'une chaîne macromoléculaire est appelée son indice (ou degré) de polymérisation et peut être très grand. Il atteint 100 000 pour des polymères synthétiques comme le polystyrène (Fig. 1) et le milliard (10^9) pour l'ADN des chromosomes humains.

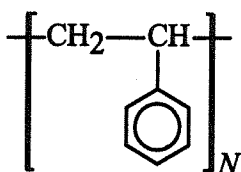


Fig. 1 – Formule chimique du polystyrène.

Dans de nombreux cas, les liaisons chimiques permettent la rotation d'un monomère par rapport à ses voisins. Pour des indices de polymérisation élevés, les chaînes de polymères deviennent très flexibles à grande échelle. Leur nombre de conformations microscopiques à l'état massif ou en solution dans un solvant est gigantesque. On peut alors appliquer les méthodes de la physique statistique pour décrire les structures et les mouvements des chaînes macromoléculaires dans différents environnements et rendre compte des propriétés physiques des matériaux qu'elles forment.

Abstraction faite de sa structure chimique précise, une macromolécule linéaire et flexible de degré de polymérisation N est décrite comme une succession de N segments (Fig. 2). La position du i -ème segment (i varie entre 1 et N) est déterminée par les coordonnées de ses extrémités $\mathbf{r}_{i-1}$ et $\mathbf{r}_i$. Dans ce cas, la longueur des segments et leur orientation sont décrites par les vecteurs $\mathbf{a}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$. L'extension de la chaîne est mesurée par le vecteur $\mathbf{R}$ joignant les deux extrémités de la chaîne :

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i$$

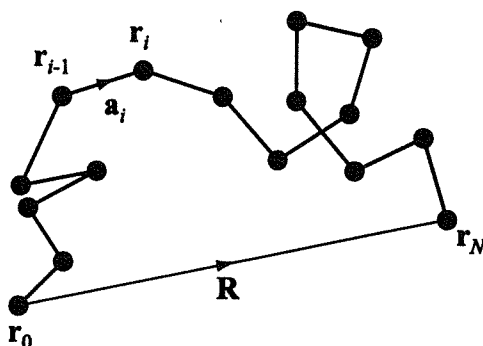


Fig. 2 – Paramètres géométriques d'une chaîne de polymère.

Dans le modèle le plus simple d'une « chaîne idéale », on suppose que l'extension et l'orientation d'un segment sont indépendantes de celles des autres segments. On néglige ainsi les corrélations éventuellement dues aux angles des liaisons chimiques, aux interactions entre monomères, à

l'influence du milieu (effet particulier du solvant, présence éventuelle d'autres chaînes de polymères). Dans ces conditions, la conformation microscopique d'une chaîne est décrite par un modèle de "marche aléatoire" : un marcheur part de $\mathbf{r}_0$ et effectue N pas successifs $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N$ pour arriver à $\mathbf{r}_N$, la longueur et l'orientation des pas étant indépendantes les unes des autres. On appelle $p(\mathbf{a})$ la distribution de probabilité du vecteur $\mathbf{a}$, caractérisant l'orientation et la longueur d'un segment en l'absence de champ de force extérieur. Cette distribution est indépendante de la position d'un monomère dans la chaîne, $p(\mathbf{a})$ est normalisée par la relation

$$\int d^3\mathbf{a} p(\mathbf{a}) = 1.$$

La longueur d'un segment est définie en valeur quadratique moyenne par la relation

$$\langle \mathbf{a}^2 \rangle = \int d^3\mathbf{a} (\mathbf{a}^2 p(\mathbf{a})) = a^2.$$

L'orientation des segment est isotrope en l'absence de champ, $\langle \mathbf{a} \rangle = 0$.

Le modèle que nous utiliserons sera celui de la chaîne à rotation libre. Dans ce modèle les segments sont de longueur fixée égale à a et toutes les conformations d'une chaîne sont équiprobables. La fonction de distribution $p(\mathbf{a})$ ne dépend que de l'orientation du vecteur $\mathbf{a}$ dans l'espace à trois dimensions, elle est donnée formellement par la relation

$$p(\mathbf{a}) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(\|\mathbf{a}\| - a),$$

δ est la distribution de Dirac.

NOTA BENE. Dans de nombreux cas, on est amené à utiliser des modèles théoriques et des raisonnements simplifiés qui décrivent bien la variation des quantités calculées en fonction des différents paramètres, indice de polymérisation, température etc..., mais prédisent des facteurs numériques avec une précision illusoire. Il est alors demandé de donner une réponse littérale "à un facteur numérique près". Cela signifie qu'on doit écrire l'expression demandée en omettant tous les facteurs numériques. Ainsi le volume Ω d'une sphère de rayon R est "à un facteur numérique près" $\Omega \propto R^3$.

Les vecteurs sont représentés en caractère gras, mais il est conseillé de les représenter avec la flèche habituelle dans l'écriture manuscrite.

Le symbole « $d^3\mathbf{r}$ » représente un élément infinitésimal de volume de l'espace à trois dimensions des vecteurs $\mathbf{r}$.

On donne les valeurs numériques suivantes :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C (charge électrique élémentaire)}$$

$$\epsilon_0 = (1/36\pi) \cdot 10^{-9} \text{ F.m}^{-1} \text{ (permittivité diélectrique du vide)}$$

$$\epsilon_r = 80 \text{ (constante diélectrique ou permittivité relative de l'eau)}$$

$$k_B T = 4 \cdot 10^{-21} \text{ J à température ambiante}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (nombre d'Avogadro)}$$

Chaque partie du problème peut être traitée indépendamment en utilisant éventuellement les résultats donnés dans les autres parties.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Première partie : Structure d'une chaîne de polymère idéale. Aspects qualitatifs

On a représenté sur la figure ci-dessous (Fig. 3) la simulation numérique d'une marche aléatoire à deux dimensions de 10 000 pas de longueur unité partant de l'origine. On notera l'aspect très désordonné d'une telle marche. On dira qu'une chaîne de polymère adopte une structure en "pelote aléatoire".

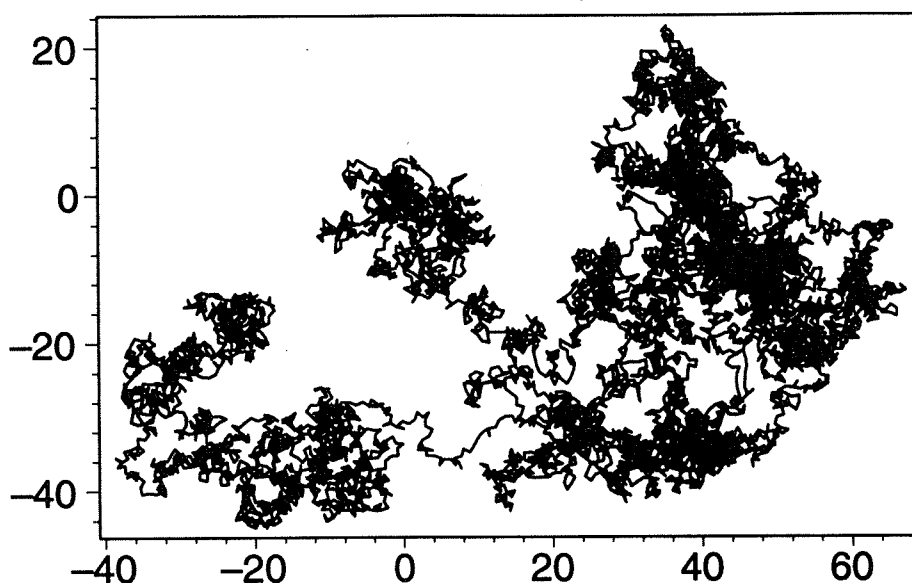


Fig. 3 – Marche aléatoire de 10 000 pas de longueur unité à deux dimensions.

- I-1) Quelle est la valeur moyenne $\langle \mathbf{R} \rangle$ du vecteur $\mathbf{R}$ (défini dans l'introduction et sur la figure 2) joignant les extrémités d'une chaîne de polymère formée de N monomères, valeur moyenne prise sur toutes les configurations possibles de la chaîne.

En partant du modèle de marche aléatoire, justifiez la relation suivante

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2$$

exprimant la valeur quadratique moyenne $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ du vecteur $\mathbf{R}$ en fonction de N et de la longueur quadratique moyenne d'un monomère a .

Calculez numériquement $R_0 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ dans le cas d'une chaîne de polystyrène d'indice de polymérisation $N = 10^4$ pour laquelle $a = 0,2$ nm.

- I-2) Pour évaluer simplement certains ordres de grandeur, on considère que les N monomères d'une pelote aléatoire sont uniformément répartis dans une sphère de volume Ω d'ordre R_0^3 .

- a) Exprimez à un facteur numérique près la concentration moyenne en monomères c^* à l'intérieur d'une pelote en fonction de N et a . La concentration est définie comme le nombre de monomères par unité de volume. On suppose que chaque monomère occupe un volume d'ordre a^3 .

Quelle est la fraction Φ^* du volume Ω effectivement occupée par le polymère ?

- b) Calculez numériquement l'ordre de grandeur de Φ^* pour $N = 10^4$. Sachant que la masse volumique du polystyrène à l'état massif est approximativement 1 g/cm^3 , quelle masse de polymère faut-il mettre en solution dans un litre de solvant pour atteindre la fraction volumique Φ^* ?

$$\Phi = \frac{m}{V} = \frac{10^{-3} \text{ kg cm}^{-3}}{10^{-3} (10^2)^3}$$

- c) Comment les chaînes de polymères sont-elles disposées dans une solution où la concentration moyenne en monomère c est respectivement inférieure, égale et supérieure à c^* ? Illustrez votre réponse par des dessins qualitatifs.
- I-3) On appelle "fractal" un objet dont la structure apparaît semblable à elle-même quelle que soit l'échelle d'observation (propriété d'invariance d'échelle). Si la taille globale de l'objet est R , et si l'objet peut être considéré comme formé de N unités élémentaires de taille a , on observe alors la relation de proportionnalité

$$N \propto \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f}$$

qui définit la dimension fractale d_f de l'objet.

- a) Calculez en fonction de n , m et a la valeur quadratique moyenne de la distance entre deux monomères n et m , notée $R_{mn}^2 = \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)^2 \rangle$.
En vous reportant à la figure (3), expliquez pourquoi on peut attribuer le qualificatif « fractal » à une chaîne idéale de polymère. A quelles échelles d'observation faut-il se restreindre ?
Quelle est la dimension fractale d'une chaîne idéale ?
- b) On place le centre d'une sphère de rayon $r < R$ en un point de la chaîne. Quel est à un facteur numérique près le nombre $g(r)$ de monomères à l'intérieur de la sphère et la concentration moyenne $c(r)$ en monomère dans la sphère ?
- c) Quel est à un facteur numérique près le nombre minimal $N(r)$ de sphères de rayon r ($r < R$) recouvrant complètement une chaîne idéale ? Comment $N(r)$ et $g(r)$ sont-ils reliés ?

Deuxième Partie : Statistique des conformations d'une chaîne

Nous ne tenons pas compte pour le moment des degrés de liberté de translation d'une chaîne et fixons l'extrémité $\mathbf{r}_0$ à l'origine des coordonnées. La conformation microscopique d'une chaîne est alors définie par l'ensemble des N positions des articulations de segments $\{\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_N\}$ ou par l'ensemble des vecteurs de liaisons $\{\mathbf{a}_i\}$.

On appelle $G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N) = G_0(\mathbf{R}, N)$ la fonction de distribution du vecteur $\mathbf{R}$ joignant les extrémités d'une chaîne de N monomères. $G_0(\mathbf{R}, N)d^3\mathbf{R}$ est la probabilité de trouver l'extrémité du dernier maillon N de la chaîne dans l'élément de volume $d^3\mathbf{R}$ situé en $\mathbf{r}_N = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}$.

- II-1) Montrez que $G_0(\mathbf{R}, N)$ obéit à l'équation intégrale suivante, dont on discutera la signification en terme de marche aléatoire :
- $$G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N) = \int d^3\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}', N-n) G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}_N, n) = \int d^3\mathbf{R}' G_0(\mathbf{R}', N-n) G_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}', n).$$
- II-2) Montrez en particulier que cette équation est valable pour toute valeur entière de n entre 0 et N , à condition de définir par convention $G_0(\mathbf{R}, N=1) = p(\mathbf{R})$ et $G_0(\mathbf{R}, N=0) = \delta(\mathbf{R})$.
Quelle est la signification physique de cette dernière relation ?
- II-3) Comparez les échelles spatiales sur lesquelles $G_0(\mathbf{R}, N)$ et $G_0(\mathbf{R}, 1) = p(\mathbf{R})$ varient de façon importante.
Montrez que pour N suffisamment grand et R petit devant Na , on peut déduire de l'équation intégrale précédente l'équation différentielle suivante :

Tournez la page S.V.P.

$$G_0(\mathbf{R}, N+1) = G_0(\mathbf{R}, N) + \frac{a^2}{6} \Delta_{\mathbf{R}} G_0(\mathbf{R}, N)$$

où $\Delta_{\mathbf{R}}$ est l'opérateur Laplacien appliqué à la variable $\mathbf{R}$.

- II-4) En assimilant N à une variable continue, on peut écrire pour des valeurs de N suffisamment grandes

$$\frac{\partial G_0(\mathbf{R}, N)}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \Delta_{\mathbf{R}} G_0(\mathbf{R}, N),$$

équation dont la solution doit respecter la condition au limite : $G_0(\mathbf{R}, N=0) = \delta(\mathbf{R})$.

Commentez la forme de cette équation.

Citez différents domaines de la physique où des équations analogues apparaissent.

Expliquez pourquoi cette équation ne dépend pas de la forme détaillée de la fonction de distribution $p(\mathbf{a})$.

- II-5) Vérifiez que la solution de l'équation précédente satisfaisant la condition aux limites est une fonction gaussienne :

$$G_0(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\mathbf{R}^2}{Na^2} \right).$$

Quel théorème de théorie des probabilités aurait-on pu invoquer pour énoncer directement ce résultat ?

- II-6) Calculez la densité de probabilité conditionnelle $p_n(\mathbf{r})$ telle que $p_n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ soit la probabilité de trouver le n -ième monomère de la chaîne dans le volume infinitésimal $d^3\mathbf{r}$ situé en $\mathbf{r}$ quand l'extrémité 0 de la chaîne est fixée à l'origine.

En déduire la concentration moyenne $\rho_2(\mathbf{r})$ de monomères dans le volume $d^3\mathbf{r}$ quand l'extrémité 0 de la chaîne est fixée à l'origine et quand r respecte la condition $r \ll R_0 = \sqrt{n} a$.
Comparez ce résultat à celui de la question I-3-b et commentez.

- II-7) On rappelle que l'entropie S associée à un état d'équilibre thermodynamique donné pour un système isolé d'énergie constante est proportionnelle au logarithme du nombre d'états microscopiques accessibles W , $S = k_B \ln W$. Pour un système continu classique, le nombre d'états microscopiques est en principe infini et on ne peut comparer que des rapports de nombre d'états. Les quantités thermodynamiques ne sont donc définies qu'à une constante additive près.

- a) Montrez que la différence d'entropie d'une chaîne idéale à rotation libre entre un état d'étirement $\mathbf{R}$ imposé (à $d^3\mathbf{R}$ près) et l'état d'étirement nul ($\mathbf{R}=0$ à $d^3\mathbf{R}$ près) s'écrit :

$$\Delta S(\mathbf{R}) = S(\mathbf{R}) - S(0) = -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{Na^2}$$

- b) Quelles sont les conditions de validité de cette expression ? Calculez la variation d'énergie libre de la chaîne lors de l'étirement de 0 à $\mathbf{R}$ quand la chaîne est en équilibre thermodynamique à la température T .

- c) Montrez que la force de traction F qu'il faut exercer sur les extrémités de la chaîne pour imposer en moyenne l'élongation $\mathbf{R}$ est proportionnelle à l'étirement et que la chaîne se comporte comme un ressort de raideur :

$$K = 3 \frac{k_B T}{Na^2}.$$

Expliquez pourquoi cette constante de raideur est inversement proportionnelle à l'indice de polymérisation N .

- II-8) Les manifestations de ces forces élastiques sont longtemps restées macroscopiques. En admettant que les lois trouvées précédemment s'appliquent aux macromolécules d'un ruban

de caoutchouc massif, expliquez qualitativement les phénomènes observés dans les deux situations suivantes :

- a) on chauffe le ruban tendu par un poids,
- b) on détend adiabatiquement le ruban en diminuant la force de tension.

II-9) Différentes techniques de micromanipulation, la microscopie à force atomique mais aussi des techniques hydrodynamiques ou magnétiques, permettent maintenant d'exercer des forces de traction sur une chaîne unique.

Calculez l'ordre de grandeur de la tension qu'il faut imposer pour allonger une chaîne de polymère d'un facteur 2 par rapport à sa taille naturelle $R_0 = N^{1/2}a$ en prenant $N = 10^4$ et $a = 0,2$ nm.

L'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison covalente est 1 eV. Évaluez la force de traction qu'il faut exercer pour casser une chaîne de polymère.

Troisième partie : Chaîne confinée dans une boîte

On s'intéresse maintenant à la description des degrés de liberté de translation de la chaîne. On ne suppose plus que l'extrémité d'une chaîne soit fixée en un point et on considère une macromolécule unique confinée dans une boîte parallélépipédique de dimension L_x, L_y, L_z et de volume $\Omega = L_x L_y L_z$. Les parois de la boîte sont infranchissables par les monomères et interdisent à la chaîne qui se trouverait dans leur voisinage de prendre toutes les configurations possibles en l'absence de contrainte. Il s'agit là aussi de compter à partir d'une référence choisie le nombre d'états accessibles du système. On note $G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N)$ la fonction de distribution du nombre de conformations d'une chaîne de N segments à rotation libre dont l'extrémité du premier est fixée en $\mathbf{r}_0$ et celle du dernier en $\mathbf{r}_N$. Cette fonction est définie et normalisée de telle façon que G se réduit à G_0 calculé précédemment en l'absence de paroi. Elle est aussi appelée fonction de partition restreinte ou poids statistique. On notera qu'ainsi G n'est plus normé à 1 contrairement à G_0 .

La fonction de partition totale ou poids statistique de toutes les conformations possibles incluant les déplacements de la chaîne est alors :

$$W = \int_{\Omega} d^3\mathbf{r}_0 d^3\mathbf{r}_N G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N).$$

III-1) Montrez que G obéit à la même équation différentielle que G_0

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N)}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \Delta_{\mathbf{r}_N} G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N)$$

avec une condition aux limites équivalente sur N , $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N=0) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ et la condition supplémentaire $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) = 0$ si $\mathbf{r}$ ou $\mathbf{r}'$ se situe sur les parois de la boîte.

III-2) Montrez qu'il existe une analogie mathématique entre cette équation et l'équation de Schrödinger d'une particule libre confinée dans une boîte. Établissez précisément les termes de cette analogie et donnez les correspondances entre les différentes variables. Quelle est l'interprétation de G en Mécanique Quantique ?

III-3) Vérifiez que l'équation précédente satisfaisant les bonnes conditions aux limites admet pour solution l'expression suivante quand l'origine des coordonnées est fixée à un sommet de la boîte :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) = g_x(r_x, r'_x, N) g_y(r_y, r'_y, N) g_z(r_z, r'_z, N)$$

avec

$$g_x(r_x, r'_x, N) = \frac{2}{L_x} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{p\pi r_x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{p\pi r'_x}{L_x}\right) \exp\left(-p^2 \pi^2 N a^2 / 6 L_x^2\right)$$

et des expressions équivalentes pour g_y et g_z .

- III-4) On se place d'abord dans la limite d'un très grand volume, $R_0 = N^{1/2} a \ll L_x, L_y, L_z$.
- a) Calculez la fonction de partition totale, l'énergie libre et l'entropie de la chaîne. En déduire la pression exercée en moyenne par la chaîne sur les parois du récipient.
- On admettra le résultat suivant : $\sum_{p=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} = \frac{\pi^2}{8}$.
- b) Déduire du calcul précédent la pression totale exercée par les chaînes d'une solution diluée de polymère contenue dans le volume Ω . Commentez l'expression obtenue. Montrez que la mesure de cette pression osmotique permet de mesurer l'indice de polymérisation des chaînes si on connaît la concentration des monomères c .
- III-5) On considère ensuite le cas d'une chaîne confinée entre deux plaques, $R_0 = N^{1/2} a \ll L_x, L_y$ mais $R_0 \gg L_z$, réalisable dans certains milieux poreux (en chromatographie ou en récupération assistée du pétrole), en piégeant des macromolécules dans des films de savons, ou encore dans certains dispositifs de mesures de force entre surfaces.
- a) Calculez l'entropie de confinement de la chaîne pour des chaînes très longues et montrez qu'elle s'écrit, à un terme logarithmique près :
- $$S(L_z) = -k_B \frac{\pi^2 N a^2}{6 L_z^2}$$
- b) En déduire la pression P_z que la chaîne exerce sur la surface perpendiculaire à l'axe z . Quelle est la force correspondante ? Évaluez son ordre de grandeur pour $L_z = 5 \text{ nm}$, $N = 10^4$ et $a = 0,2 \text{ nm}$.

Quatrième partie : Interactions entre monomères dans les polymères en solution

Si un matériau polymérique se dissout dans un solvant, c'est que les interactions attractives (en général de type van der Waals) entre les monomères et les molécules de solvant sont plus fortes que les interactions attractives entre monomères qui assureraient la cohésion du matériau massif. Dans un bon solvant, les contacts entre monomères sont donc énergétiquement défavorables et en général évités. Cet effet engendre une interaction effective dite de « volume exclu » entre les monomères : deux monomères ne peuvent pas se trouver dans un même voisinage en même temps.

- IV-1) On a reproduit ci-après la simulation numérique d'une marche aléatoire sans recouvrement à deux dimensions qui satisfait la condition de non-contact entre différentes portions de la chaîne (Fig. 4).

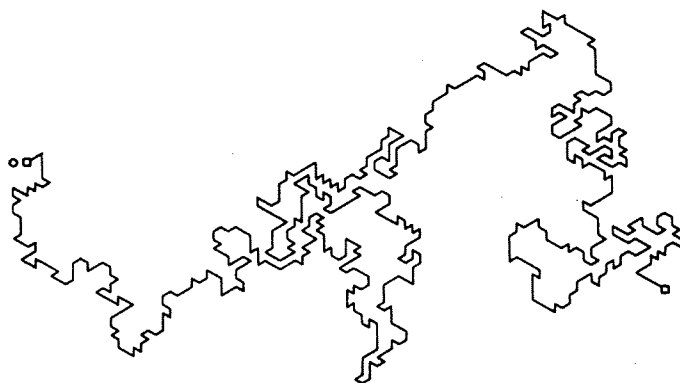


Fig. 4 – Marche aléatoire sans recoupement sur un réseau triangulaire à deux dimensions.

Comparez avec la figure (3). La chaîne à volume exclus vous paraît-elle fractale ? Comparez qualitativement la taille d'une chaîne à volume exclus et celle d'une chaîne idéale à nombre et dimension de monomères identiques. Expliquez la différence.

- IV-2) On constate empiriquement et on sait justifier théoriquement que la valeur quadratique moyenne de la distance bout à bout R d'une chaîne unique (isolée) soumise aux interactions de volume exclus obéit à une loi de puissance $R \propto aN^\nu$ où ν est un exposant qui dépend de la dimension de l'espace ; à trois dimensions, $\nu \approx 0,59$. On propose ci-dessous un raisonnement qui conduit à une valeur approchée de ν .

En constatant que le nombre de contacts entre un monomère donné en un point $\mathbf{r}$ et les autres monomères est proportionnel à la concentration locale en monomère $c(\mathbf{r})$, on suppose que chaque monomère est soumis de la part des autres à un potentiel effectif local $u(\mathbf{r})$ répulsif et proportionnel à $c(\mathbf{r})$. On écrit $u(\mathbf{r})$ sous la forme suivante :

$$u(\mathbf{r}) = k_B T v(T) c(\mathbf{r}),$$

où $v(T)$ a les dimensions d'un volume (d'ordre a^3) et l'interprétation d'un second coefficient du viriel (dépendant a priori de la température) entre monomères.

- Soit R le rayon moyen d'une chaîne isolée de monomères en interaction et N le nombre de monomères. Calculez à un facteur numérique près la valeur moyenne $U(N, R)$ de l'énergie totale d'interaction de la chaîne considérée en fonction de R et des autres paramètres.
 - En supposant qu'on peut appliquer les résultats obtenus précédemment pour une chaîne idéale, évaluez à un facteur numérique près l'entropie $S(R, N)$ d'une chaîne isolée « à volume exclus » possédant un rayon R différent de celui de la chaîne idéale, $R_0 = N^{1/2} a$.
 - Calculez l'énergie libre totale de la chaîne considérée, $F(R, N)$ et tracez qualitativement sa courbe représentative en fonction de R .
Montrez que l'énergie d'interaction tend à augmenter le rayon de la chaîne tandis que l'entropie tend à le diminuer. Quel est l'optimum ? Discutez et concluez.
 - On considère maintenant un matériau polymérique massif non cristallin formé de chaînes identiques enchevêtrées. Chaque monomère occupe un volume a^3 . Quel est le potentiel total d'interaction agissant sur un monomère ? Ce potentiel a-t-il un effet sur la structure d'une chaîne au milieu des autres ?
- IV-3) Les monomères d'une chaîne de polymère peuvent comporter des groupes ioniques susceptibles de se dissocier dans l'eau, c'est le cas de la plupart des macromolécules biologiques. On parle de « polyélectrolytes ». Bien que les interactions électrostatiques entre monomères conduisent à des comportements très différents de ceux d'une chaîne idéale, nous allons utiliser les résultats de la théorie des chaînes idéales pour prédire la structure d'une

chaîne de polyélectrolyte en solution diluée. Le nombre de monomères d'une chaîne est N et nous supposons que chaque monomère porte une charge électrostatique élémentaire e .

- En supposant que les monomères sont uniformément répartis en moyenne dans une sphère de rayon R , la dimension moyenne de la chaîne, calculez à un *facteur numérique près*, l'énergie électrostatique d'interaction entre monomères $U_e(R, N)$.
- Évaluez comme ci-dessus le coût entropique $S(R, N)$ d'un écart à la dimension moyenne d'une chaîne idéale $R_0 = N^{1/2}a$. Évaluez l'énergie libre de la chaîne et estimez le rayon R^* qui l'optimise. Quelles conclusions en tirez vous sur la structure globale de la chaîne ?

Cinquième partie : Etude de la structure des polymères par diffraction des neutrons

La structure de la matière est sondée à différentes échelles par différents rayonnements : lumière visible, rayons X, neutrons, électrons. Mais les rayons X interagissent peu avec des matériaux contenant des éléments légers comme les polymères, les électrons ne permettent pas d'étudier les liquides et la lumière visible n'a pas toujours la bonne résolution spatiale pour permettre d'étudier la structure interne des chaînes. Seule la diffraction des neutrons et les techniques de marquage isotopique associées (substitution des atomes d'hydrogène d'un corps par du deutérium) ont permis une étude approfondie de la structure des matériaux polymériques.

A un neutron de vitesse et de direction bien définies issu d'une source et d'un système de collimation adéquat est associée une onde monochromatique plane d'amplitude unité $\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$ où $\mathbf{k}_i$ est le vecteur d'onde du neutron. Cette onde est envoyée sur un ensemble de particules $\{j\}$, les noyaux des atomes ou molécules étudiés, dont les dimensions sont supposées ponctuelles par rapport à la longueur d'onde λ du rayonnement incident (Fig. 5).

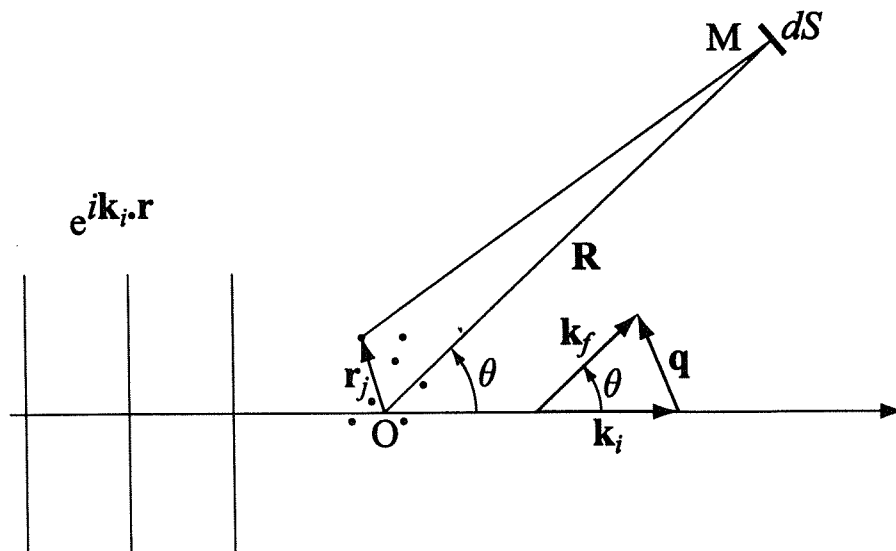


Fig. 5— Géométrie d'une expérience de diffusion de rayonnement

En négligeant tout effet inélastique, nous pouvons, sans résoudre l'équation de Schrödinger, supposer que chaque noyau diffusant j réémet une onde sphérique (une onde « s ») de même longueur d'onde que l'onde incidente. L'amplitude de l'onde sphérique est caractérisée par un facteur de déphasage sans dimension dépendant de la position de la particule j et par un facteur (réel positif ou négatif) b_j d'interaction neutron-noyau, qui a la dimension d'une longueur (parfois appelée longueur de Fermi) et qui dépend de la composition isotopique de l'élément considéré. C'est la détection de

l'interférence entre les différentes ondes émises qui apportent des informations sur la structure de l'échantillon.

- V-1) Montrez que l'onde diffractée arrivant en un point M de coordonnée $\mathbf{R}$ du détecteur situé très loin de l'échantillon et dont la direction fait un angle θ avec le faisceau incident est sphérique et s'écrit sous la forme

$$\Psi_d(\mathbf{R}) = b(\mathbf{q}) \frac{e^{ikR}}{R} \text{ avec } b(\mathbf{q}) = \sum_j b_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ est le vecteur de diffusion, $\mathbf{k}_i$ est le vecteur d'onde de l'onde ou des particules incidentes et $\mathbf{k}_f$ le vecteur d'onde des particules diffusées dans la direction d'observation $\mathbf{k}_f = k \cdot \mathbf{R}/R$. Le vecteur $\mathbf{q}$ est proportionnel au transfert de quantité de mouvement des particules diffusées. Si $\|\mathbf{k}_i\| = \|\mathbf{k}_f\| = 2\pi/\lambda$,

$$\|\mathbf{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

- V-2) Montrez que la section efficace différentielle, c'est à dire le nombre de neutrons diffractés par unité de flux incident et par unité d'angle solide dans une direction donnée, ou intensité diffusée, s'écrit en fonction de la position des centres diffuseurs à un instant donné selon l'expression :

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{i,j} b_i b_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

En pratique, on mesure une moyenne de cette intensité prise au cours du temps d'accumulation des données, elle se confond en général avec la moyenne thermodynamique.

- V-3) On rappelle que pour toute variable aléatoire x de distribution gaussienne

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \text{ avec } \langle x \rangle = 0 \text{ et } \langle x^2 \rangle = \sigma^2,$$

on a, lorsque la moyenne est notée par les crochets $\langle \rangle$:

$$\langle \exp(iq \cdot x) \rangle = \exp\left(-\frac{q^2 \langle x^2 \rangle}{2}\right).$$

- a) L'intensité diffusée par une chaîne idéale est proportionnelle à la quantité

$$P(q) = \sum_{i,j=1}^N \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle$$

quand tous les monomères ont la même longueur de diffusion. Calculez $P(q)$ et montrez qu'il est donnée par la formule suivante dite de « Debye »

$$P(q) = N^2 \left\{ \frac{2}{u} \left[1 - \frac{1}{u} (1 - \exp(-u)) \right] \right\} \text{ et } u = \frac{Nq^2 a^2}{6}$$

On pourra traiter les indices i et j comme des variables continues.

- b) Évaluez $P(q)$ dans les limites $qR_0 \ll 1$ et $qR_0 \gg 1$. Montrez en particulier que des expériences de diffraction de neutrons permettent de mesurer la taille et la masse moléculaire des chaînes de polymères.

Sixième partie : Equation d'état de films de savon et membranes de lipides

Les films de savon et les membranes des cellules biologiques sont composés de molécules « amphiphiles » formées de deux parties distinctes : une tête polaire hydrophile et une queue hydrocarbonée hydrophobe. Les films de savon à l'interface eau-air réalisent une monocouche, les

Tournez la page S.V.P.

têtes polaires sont au contact de l'eau, les chaînes carbonées des queues restent dans l'air. Les membranes lipidiques des cellules biologiques sont des bicouches formées de deux monocouches symétriques avec leurs parties hydrophobes en contact. Dans les deux cas, la différence d'affinité chimique entre la partie hydrophile et hydrophobe conduit à leur ségrégation et à l'ancrage des chaînes par leur extrémité à la surface de l'eau (Fig. 6). (Cette situation d'ancrage de chaînes sur une surface est réalisée dans de nombreuses applications (contrôle de l'adhésion, lubrification, mouillabilité, anticorrosion)).

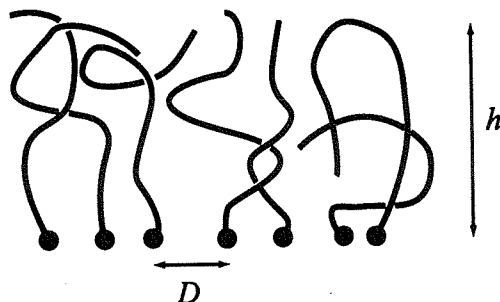


Fig. 6 – Structure d'une monocouche de savon ou d'une « demi-bicouche » de lipides.

Nous raisonnerons sur une monocouche dense où les molécules sont au contact l'une de l'autre et nous supposons qu'on peut assimiler les chaînes attachées à la surface à des chaînes idéales d'indice de polymérisation N . En l'absence de solvant, l'ensemble des chaînes hydrocarbonées forme une couche compacte d'épaisseur uniforme h et de densité constante égale à celle du matériau massif. Chaque monomère occupe un volume moléculaire a^3 . On appelle $\Sigma = D^2$ l'aire par chaîne, $1/\Sigma$ est la concentration de surface des chaînes (nombre par unité de surface), D est la distance moyenne entre point d'ancrage.

- VI-1) Exprimez l'épaisseur de la couche h en fonction de N , Σ et a . Quelle est la condition sur $R_0 = N^{1/2}a$ pour que les chaînes soient étirées par rapport à leur dimension à l'état non perturbé ?
- VI-2) Dans une monocouche de savon ou la moitié d'une bicouche de lipides, les chaînes sont au contact de l'eau et ce contact a un coût énergétique important (sinon les chaînes seraient solubles dans l'eau). On appelle γ_0 l'énergie de surface (en J/m^2) entre l'eau et le liquide de chaînes hydrocarbonées ($\gamma_0 \approx 30 \text{ mJ/m}^2$). Calculez W_s , l'énergie de contact moyenne d'une chaîne avec l'eau.
- VI-3) En supposant qu'on peut appliquer les résultats de la deuxième partie, évaluez à un facteur numérique près l'énergie libre moyenne d'étirement d'une chaîne F_e . Donnez l'expression de l'énergie libre totale d'une chaîne F_c dans la monocouche en ignorant pour la simplicité du raisonnement la contribution des têtes polaires. Tracez la courbe représentative $F_c(\Sigma)$.
- VI-4) Dans une monocouche de savon à la surface de l'eau, l'aire totale S et le nombre de molécules N_s sont fixés par l'expérimentateur. Calculez l'énergie libre totale F_T et γ , l'énergie libre de la monocouche par unité de surface à nombre de molécules constant :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_T}{\partial S} \right)_{N_s}.$$

Donnez son interprétation et un moyen de la mesurer.

- VI-5) Dans un agrégat de lipides formé spontanément par auto-association des molécules et particulièrement dans une bicouche, les molécules sont libres d'optimiser l'aire par chaîne.

Quelle est la condition déterminant la valeur d'équilibre Σ^* de l'aire par chaîne et quelle est cette valeur ? Quelle est alors l'épaisseur d'équilibre h^* ?
 Évaluez un ordre de grandeur de ces quantités pour $N = 20$ et $a = 0,2$ nm.

Septième partie : Dynamique des polymères

Sous l'effet de l'agitation thermique une chaîne de polymère en solution se déplace aléatoirement en changeant constamment de forme. Le but de cette partie est d'estimer les ordres de grandeur des temps des différents mouvements et d'examiner comment ils sont reliés au comportement d'une chaîne dans un écoulement.

- VII-1) L'approximation la plus simple et la plus forte est d'ignorer la structure interne de la chaîne et de ne considérer que le mouvement de son centre de gravité de coordonnée $\mathbf{r}$. Si $\mathbf{F}$ est la force totale que les molécules de solvant exercent sur la chaîne de masse M , l'équation du mouvement de la chaîne est $M\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}$. On admettra après Langevin que $\mathbf{F}$ peut être décomposée en une composante moyenne $\langle \mathbf{F} \rangle$ reliée à la friction que le fluide exerce sur la chaîne et une composante aléatoire $\mathbf{f}(t)$ indépendante de la vitesse et de la position de la chaîne pour des temps suffisamment grands, soit :

$$\mathbf{F} = \langle \mathbf{F} \rangle + \mathbf{f}(t)$$

On introduit ζ_c le coefficient de friction de la chaîne telle que $\langle \mathbf{F} \rangle = -\zeta_c \dot{\mathbf{r}}$ quand le solvant est au repos. On admettra que les composantes $f_x(t)$, $f_y(t)$, $f_z(t)$ sont des « bruits » complètement aléatoires de valeur moyenne nulle et que leurs valeurs à des instants différents ne sont pas corrélées. On a donc les égalités :

$$g_{ij}(\tau) = \langle f_i(t) f_j(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt f_i(t) f_j(t+\tau) = 0$$

si i et j ($= x, y$ ou z) sont différents et si τ est différent de 0. L'invariance par renversement du temps à l'échelle microscopique impose que les g_{ij} soient des fonctions paires de τ . On peut résumer les différentes conditions par les expressions suivantes :

$$\langle f_i(t) \rangle = 0, \quad g_{ij}(\tau) = A \delta_{ij} \delta(\tau)$$

où A est la valeur quadratique moyenne des f_i (indépendante de i dans un milieu isotrope), δ_{ij} le symbole de Kronecker et $\delta(\tau)$ la fonction de Dirac.

Écrivez l'équation du mouvement de la particule considérée.

Quel est d'après cette équation le temps mis par la particule pour « oublier » des conditions initiales données ? Évaluez et commentez l'ordre de grandeur de ce temps pour une particule de rayon $R = 10$ nm, de masse volumique $d = 1$ g/cm³, dont le coefficient de friction est décrit par la loi de Stokes $\zeta_c = 6\pi\eta_s R$ dans un solvant de viscosité $\eta_s = 10^{-3}$ Pa.s.

- VII-2) On considère pour simplifier mais sans restreindre la validité des conclusions une particule partant de l'origine ($\mathbf{r}(t=0) = 0$) avec une vitesse initiale nulle ($\mathbf{v}(t=0) = 0$). Montrez que la solution formelle de l'équation du mouvement est

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{M} \int_0^t dt' \mathbf{f}(t') \exp\left(-\frac{\zeta_c}{M}(t - t')\right).$$

Tournez la page S.V.P.

- VII-3) Calculez la valeur quadratique moyenne de la vitesse à l'instant t (quand la vitesse à l'instant initial est nulle). Montrez qu'à l'équilibre thermodynamique à la température T , on doit avoir la relation $A = 2k_B T \zeta_c$.
- VII-4) Dans un liquide, les effets de friction sont forts et les forces d'inertie sont négligeables aux temps relativement longs qui caractérisent la dynamique des polymères.
- a) Comment se simplifie l'équation d'évolution de la vitesse?
Montrez que la valeur quadratique moyenne du déplacement de la particule entre l'instant 0 et l'instant t suit la loi de diffusion $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ avec un coefficient de diffusion D donné par la relation d'Einstein :
- $$D = k_B T / \zeta_c$$
- b) Évaluez D dans les deux hypothèses suivantes :
- i) hypothèse 1 (modèle de Rouse) : chaque monomère contribue de façon identique à la friction donc $\zeta_c \approx N \zeta_0$ où ζ_0 est le coefficient de friction d'un monomère, $\zeta_0 \approx 6\pi\eta_s a$.
- ii) hypothèse 2 (modèle de Zimm) : une chaîne de polymère se comporte comme une sphère pleine de rayon R_0 , à laquelle s'applique la loi de Stokes, $\zeta_c = 6\pi\eta_s R_0$.
Quel modèle paraît le plus pertinent ?
- VII-5) Pour décrire maintenant les mouvements internes de la chaîne, nous utilisons un modèle très simplifié d'« haltère élastique » formée de deux particules quasi-ponctuelles situées en $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ reliées entre elles par un ressort d'extension $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ et de raideur K . On suppose que les forces de friction du solvant sont concentrées sur les deux particules auxquelles on attribue un coefficient de friction ζ . On néglige dans la suite l'inertie des particules. Chacune d'elles est soumise à une force aléatoire $f_1(t)$ ou $f_2(t)$ associée à l'agitation thermique. Ces forces ne sont pas corrélées et vérifient chacune les équations introduites ci-dessus.
- a) Quelle doit être la valeur et la signification de K pour reproduire à l'équilibre thermodynamique à la température T la valeur correcte de l'élongation quadratique moyenne d'une chaîne idéale, $R_0^2 = N a^2$?
- b) A partir de l'analyse qualitative de l'équation du mouvement des extrémités de l'altère dans le solvant au repos (en négligeant l'écoulement créé par les déplacements des particules) exprimez à un facteur numérique près le temps caractéristique de relaxation du mouvement interne de l'altère, τ_N .
Comment dépend-il de l'indice de polymérisation dans les modèles de Rouse et de Zimm? Évaluez-le dans chaque cas pour $N = 10^4$, $a = 0,2 \text{ nm}$, $\eta_s = 10^{-3} \text{ Pa.s}$.
- c) En généralisant intuitivement le résultat précédent, calculez à un facteur numérique près dans les différentes hypothèses le temps de relaxation τ_p d'une sous-partie de la chaîne contenant p monomères. Commentez ces résultats.
- VII-6) Quand on dissout un polymère dans un solvant la viscosité augmente toujours. Considérons la situation où un fluide est confiné entre deux plaques parallèles au plan xOy se déplaçant l'une par rapport à l'autre à la vitesse v_x dans la direction x . La force F_x qu'il faut exercer sur la plaque supérieure pour maintenir l'écoulement, la plaque inférieure restant fixe, est proportionnelle à l'aire A de la plaque, à la vitesse de déplacement v_x et inversement proportionnelle à la distance entre les plaques d_z :

$$F_x = A \eta \frac{v_x}{d_z}.$$

La contrainte $\sigma_{xz} = F_x/A$ est proportionnelle au gradient de vitesse

$$g = \frac{v_x}{d_z} = \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (\text{loi de Newton}),$$

et la constante de proportionnalité définit la viscosité η . La présence des molécules de polymères dans un solvant de viscosité η_s modifie la distribution des contraintes, on écrit

$$\text{alors } \sigma_{xz} = \eta_s \frac{\partial v_x}{\partial z} + \delta\sigma_{xz}.$$

σ_{xz} est aussi la composante selon Ox de la force par unité de surface que la partie supérieure du fluide exerce sur la partie inférieure à travers un plan Π du fluide de cote z , parallèle à xOy . On suppose que la contribution principale du polymère à cette force est due à la tension des chaînes au point où celles-ci traversent le plan considéré.

- a) Calculez le volume dans lequel doit se trouver le centre de gravité d'une haltère d'élongation R pour que celle-ci coupe le plan Π .
Si c est la concentration en monomère (nombre de monomères par unité de volume) on note $c_p = c/N$ le nombre de chaîne par unité de volume et on définit $\Psi(R, t)d^3R$ comme la probabilité qu'a une chaîne de posséder une élongation et une orientation définies par R à d^3R près. Calculez alors le nombre d'haltères d'extension et d'orientation R coupant le plan Π .

Quelle est la force transmise par chaque chaîne d'élongation R ?

- b) Montrez que $\delta\sigma_{xz} = c_p K \langle R_x R_z \rangle$, la valeur moyenne étant prise sur la distribution Ψ .
c) L'écoulement de cisaillement défini par $v_x(z) = gz$, $v_y = v_z = 0$ peut être considéré comme la superposition de deux écoulements v_r et v_e définis par les relations

$$v_r(x, z) = (gz/2, 0, -gx/2) \text{ et } v_e(x, z) = (gz/2, 0, gx/2).$$

Tracez et interprétez les lignes de courant associées respectivement à v_r et v_e . Expliquez qualitativement les effets de ces deux champs de vitesse sur le mouvement d'une haltère située à l'origine. Expliquez pourquoi la viscosité d'une solution de polymère dépend en général du cisaillement imposé.

VII-7) On suppose que la présence de l'altère ne modifie pas l'écoulement imposé et que l'écoulement lui-même ne modifie pas les forces aléatoires exercées par le solvant sur les particules. On néglige comme précédemment les effets d'inertie.

- a) Ecrivez les équations du mouvement de la coordonnée relative $R = (R_x, R_y, R_z)$ en faisant apparaître séparément les contributions des deux écoulements v_r et v_e .
b) Donnez à partir de ces équations mais sans les résoudre l'expression à un facteur numérique près de la valeur moyenne $\langle R_x(t)R_z(t) \rangle$ pour des temps grands $t \gg \tau_N$ et des petits cisaillements ($g\tau_N \ll 1$).

En déduire que l'accroissement de viscosité dû au polymère est donné par la relation de proportionnalité :

$$\eta - \eta_s \propto \frac{c}{N} \zeta R_0^2 \propto \frac{c}{N} k_B T \tau_N.$$

- c) On suppose que le coefficient de friction de la chaîne de polymère ζ est donné par le modèle de Zimm, $\zeta \approx \eta_s R_0$.

Donnez un ordre de grandeur de $\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$ pour $c \approx c^*$.

