

LES AUTEURS



JEAN-MICHEL COURTY et ÉDOUARD KIERLIK
professeurs de physique à Sorbonne Université, à Paris

COUP DE CHALEUR SUR LE CAOUTCHOUC

Remarquablement élastiques, le caoutchouc et les autres élastomères s'échauffent quand on les étire. Des propriétés que l'on explique bien en tenant compte du nombre de conformations possibles de leurs longues chaînes moléculaires.

Le savant anglais John Gough l'avait remarqué dès 1802 : lorsqu'on chauffe du caoutchouc tendu, il se contracte au lieu de se dilater ! Une variante de cette expérience est facile à réaliser. Elle consiste à étirer fortement et rapidement un ballon de baudruche depuis son état détendu ; comme l'attestent une caméra thermique ou le simple contact de l'objet avec les lèvres, le matériau ainsi allongé s'échauffe de plusieurs degrés (voir l'illustration ci-contre). Inversement, on obtient un refroidissement du même ordre lorsqu'on relâche complètement le caoutchouc après l'avoir maintenu étiré.

Comment expliquer ces propriétés inattendues ? Il a fallu attendre les années 1930 pour commencer à comprendre leur origine microscopique.

Le caoutchouc et les autres matériaux élastomères sont constitués de chaînes

moléculaires longues et flexibles. Par exemple, les chaînes du caoutchouc naturel résultent de la polymérisation de milliers d'unités d'isoprène, une molécule organique à squelette linéaire formé de quatre atomes de carbone.

UNE LONGUE CHAÎNE QUI SE TORTILLE

Chaque chaîne est très flexible, les liaisons successives carbone-carbone pivotant aisément l'une par rapport à l'autre. Deux segments séparés par quelques liaisons peuvent donc avoir des orientations très différentes. De plus, à part l'impossibilité pour les atomes de s'interpénétrer, les différents maillons de la chaîne n'interagissent quasiment pas.

Toutes les conformations possibles de la chaîne, qui diffèrent par les orientations de ses segments et la position de ses extrémités, ont ainsi la même énergie. Par conséquent, lorsque la chaîne polymère

Quand on étire un ballon de baudruche, sa température augmente. Dans cette expérience filmée avec une caméra thermique, la température est passée d'environ 23 °C à 36 °C.



est libre, toutes ces configurations ont la même probabilité de se réaliser.

Ces caractéristiques sont communes à la vaste famille des élastomères. On peut mettre en évidence leur lien avec les propriétés élastiques de ces matériaux en effectuant des expériences sur une chaîne unique plongée dans un solvant.

Que constate-t-on ? Si l'on fixe l'une des deux extrémités de la chaîne, celle-ci

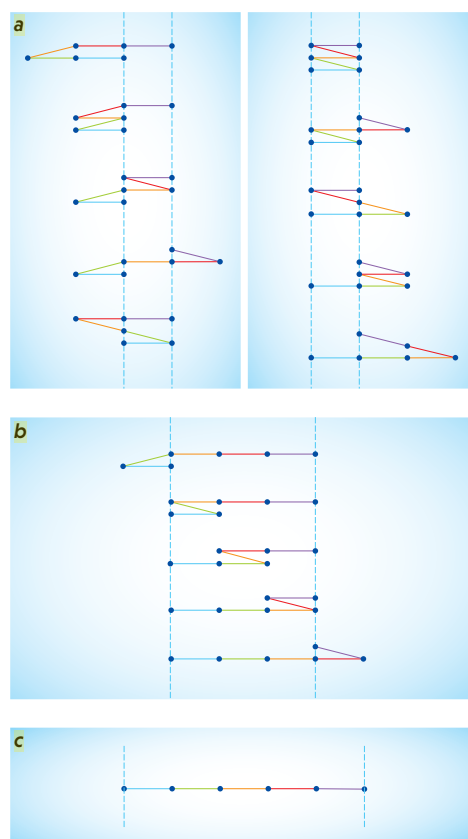
Les auteurs ont récemment publié :
En avant la physique !,
une sélection de leurs chroniques (Belin, 2017).



CONFORMATIONS D'UNE CHAÎNE À 1D

Considérons, à une dimension, une chaîne formée de cinq maillons, chacun long de une unité. Lorsque les extrémités de la chaîne sont écartées de 1 unité de longueur, la chaîne peut adopter 10 conformations distinctes (a).

Lorsque l'écartement (repéré par les lignes en pointillé) est de 3 unités de longueur, il n'y a plus que 5 conformations possibles (b). Et lorsque l'écartement est de 5 unités (les écartements d'un nombre pair d'unités sont impossibles), il ne reste qu'une seule conformation possible (c). Cet exemple simple à une dimension montre ainsi qu'à mesure que l'écartement de la chaîne augmente, l'entropie diminue.



forme une sorte de pelote sphérique dont le rayon est bien plus petit que la longueur de la chaîne complètement étirée. Les chocs, sous l'effet de l'agitation thermique, de la chaîne avec les molécules du solvant modifient sans cesse sa conformation. En moyenne temporelle, la position de l'extrémité libre coïncide avec la position de l'extrémité maintenue fixe, au centre de la pelote.

Tenons maintenant les deux extrémités et écartons-les. On constate alors que la chaîne continue de se tortiller, mais qu'elle exerce une force de rappel qui tend à faire coïncider, en moyenne, les deux extrémités. Remarquablement, cette force

est proportionnelle à la distance entre les deux extrémités lorsque cette dernière est faible devant la longueur de la chaîne. Celle-ci se comporte donc comme un ressort idéal – mais un ressort particulier, dont la raideur augmente avec la température! Un comportement très différent des ressorts métalliques, dont la raideur dépend peu de la température, car elle provient de l'étirement ou de la compression des liaisons entre atomes.

Cette chaîne exhibe en fait le comportement décrit par Gough: si l'on augmente la température en maintenant l'écartement fixe, la force de rappel augmente; ou, ce qui est équivalent, si l'on maintient la

force d'étirement constante, l'allongement de la chaîne diminue.

Mais si la force élastique ne provient pas de l'étirement ou la compression de liaisons entre atomes, d'où provient-elle?

UNE QUESTION D'ENTROPIE

L'énigme s'éclaircit si l'on fait appel à la physique statistique. Lorsque la chaîne n'est pas contrainte, le nombre de ses conformations possibles (qui sont équiprobables) est maximal. Dans le vocabulaire de la thermodynamique, cela correspond à un état d'entropie maximale.

Et si l'on impose un écart entre les extrémités de la chaîne? Dans ce cas, plus ➤

> L'écart est important, plus le nombre de conformations possibles se réduit – et l'entropie avec. On le voit aisément sur l'exemple d'une petite chaîne à une dimension (voir l'encadré de la page précédente). Cette diminution de l'entropie est encore plus marquée lorsque la chaîne comporte des centaines ou des milliers de maillons et qu'elle peut se mouvoir dans les trois dimensions de l'espace.

Quelle est la conséquence de ce fait sur les propriétés physiques de la chaîne polymérique? On peut l'anticiper en invoquant un système plus familier qui présente certaines similitudes avec notre chaîne: un gaz très peu dense.

ANALOGIE AVEC UN GAZ DILUÉ

L'énergie interne d'un tel gaz est la simple somme des énergies cinétiques de ses molécules, et ne dépend donc pas du volume dans lequel le gaz est confiné. S'il n'est pas confiné (volume infini), le nombre de configurations possibles – le nombre de façons qu'ont les molécules de se répartir dans l'espace – est maximal. La pression du gaz est alors nulle.

Si l'on confine le gaz dans un volume fini, le nombre de configurations de ses molécules diminue, et avec elle l'entropie. Dans ce cas, le gaz exerce une pression non nulle sur les parois, et il faut par conséquent exercer des forces pour maintenir ce volume ou le réduire.

De façon analogue, lorsqu'on cherche à maintenir les extrémités de la chaîne polymérique écartées d'une distance non nulle, on réduit le nombre de configurations possibles de la chaîne et, en y regardant de plus près, le volume accessible à ses différentes unités (voir l'encadré ci-dessus). Il apparaît alors naturellement, comme la pression pour le gaz, une force qui s'oppose à ce que les extrémités soient plus écartées, ce qui réduirait encore l'entropie.

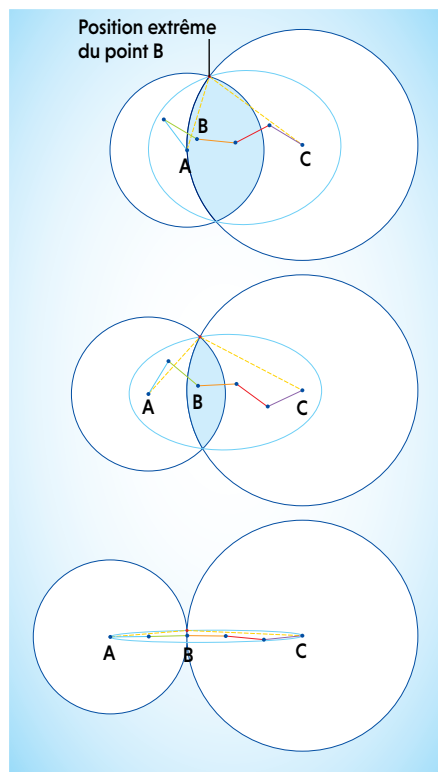
Dans les deux cas, c'est la réduction du nombre des configurations/conformations accessibles, soit un effet purement entropique, qui explique l'origine de la pression/force de rappel.

Cette interprétation par des considérations d'entropie est, dans le cas d'un gaz, parfaitement compatible avec l'approche cinétique, qui consiste à comprendre comment les molécules du gaz, par leurs chocs sur les parois (qui sont de plus en plus fréquents à mesure que le volume diminue), exercent une pression.

Dans le cas de la chaîne polymérique, une autre interprétation est aussi possible, mais elle est plus complexe à mener.

RÉDUCTION DU CHAMP DES POSSIBLES

Pour une chaîne de 5 maillons, longs chacun de 1 unité, et ayant pour extrémités les points A et C, on considère l'espace (ici la surface) qui lui est accessible en fonction de l'écartement AC. Cet espace est délimité par une ellipse (en bleu clair) dont les foyers sont A et C (car pour tout point X de la chaîne, on doit avoir $AX + XC \leq 5$, la longueur de la chaîne). Pour le point particulier B, situé à 2 unités de A et à 3 unités de C, l'espace accessible (en bleu) est l'intersection du cercle de centre A et de rayon 2 avec le cercle de centre C et de rayon 3. On voit que quand A et C s'écartent, ces espaces accessibles se réduisent : l'entropie diminue. Cela permet d'expliquer l'échauffement d'un élastomère que l'on étire.



Elle consiste à considérer les contraintes dues aux liaisons chimiques au sein de la chaîne, d'où résultent des forces qui se transmettent le long de la chaîne jusqu'aux extrémités. On en conclut qu'il faut appliquer une force pour maintenir la distance entre ces extrémités.

Et de la même façon que la paroi d'un piston que l'on comprime accélère comme une raquette les molécules qui le frappent, ce sont les liaisons entre monomères qui transforment en énergie cinétique des maillons de la chaîne, donc en chaleur, le travail que l'on fournit lorsque l'on étire cette dernière.

Reste à passer d'une chaîne moléculaire unique à un élastomère massif. Les chaînes sont dans cette situation beaucoup moins libres de se mouvoir, car elles sont fortement confinées par les chaînes environnantes et reliées entre elles par des ponts moléculaires qui assurent la cohésion de l'ensemble et son caractère solide. Il en résulte un réseau tridimensionnel extrêmement complexe où, entre deux nœuds, les chaînes comportent quelques centaines de maillons.

Il n'en demeure pas moins que la réduction du nombre de conformations de tout ce réseau reste à l'œuvre quand on étire l'élastomère. D'où les mêmes propriétés élastiques et thermiques que pour la chaîne unique. ■

BIBLIOGRAPHIE

D. Roundy et M. Rogers, **Exploring the thermodynamics of a rubber band**, *American Journal of Physics*, vol. 81(1), pp. 20-23, 2013.

J. H. Weiner, **Entropic versus kinetic viewpoints in rubber elasticity**, *American Journal of Physics*, vol. 55(8), pp. 746-749, 1987.