

> 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.

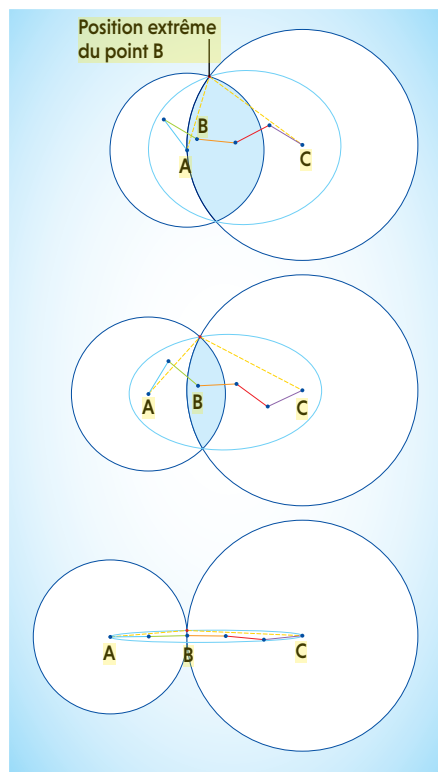
Dans les deux cas, c'est la réduction du nombre des configurations/conformations accessibles, soit un effet purement entropique, qui explique l'origine de la pression/force de rappel.

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.