

Annexe1

Potentiels chimiques

A. Polymère linéaire :

❖ Les potentiels chimiques de la théorie de Flory-Huggins peut s'obtiennent par la dérivé de l'énergie libre donné par :

$$\frac{\Delta F^{(i)}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2$$

avec : $n_0 = n_1 N_1 + n_2 N_2$

n_1 : est le nombre de molécules de cristal liquide ;

n_2 : est le nombre de molécules de polymère ;

N_1 : unité répétitives dispersées dans une matrice de polymère monodisperse et N_2 comme degré de polymérisation.

et $\varphi_1 = \frac{n_1 N_1}{n_0}$; $\varphi_2 = \frac{n_2 N_2}{n_0}$

φ_1 : la fraction volumique de cristal liquide ;

φ_2 : la fraction volumique de polymère.

- $\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} = \frac{n_0 N_1 - n_1 N_1^2}{n_0^2} = \frac{N_1 n_2 N_2}{n_0^2} = \frac{\varphi_1 \varphi_2}{n_1}$
- $\frac{\partial \varphi_2}{\partial n_1} = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} = -\frac{\varphi_1 \varphi_2}{n_1}$
- $\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} = \frac{-n_1 N_1 N_2}{n_0^2} = -\frac{\varphi_1 \varphi_2}{n_2}$
- $\frac{\partial \varphi_2}{\partial n_2} = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} = \frac{\varphi_1 \varphi_2}{n_2}$

D'où :

$$\begin{aligned} \mu_1^{(i)} &= \left(\frac{\partial \Delta F^{(i)} / k_B T}{\partial n_1} \right)_{n_2} \\ &= \ln \varphi_1 + \frac{n_1}{\varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \frac{n_2}{\varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial n_1} + \chi \frac{n_0 n_2 N_1 N_2 - n_1 n_2 N_1 N_2 N_1}{n_0^2} \end{aligned}$$

$$\mu_1^{(i)} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi N_1 \varphi_2^2$$

❖ Par symétrie, le potentiel chimique de la deuxième composite peut s'écrire comme suit :

$$\mu_2^{(i)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(i)} / k_B T}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

$$\mu_1^{(i)} = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) \varphi_1 + \chi N_2 \varphi_1^2$$

❖ Les potentiels chimiques de la théorie de Maier-Saupe peuvent se dériver à partir de l'énergie donnée par :

$$\frac{\Delta F^{(n)}}{k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1} \left[-\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 S^2 \right]$$

Par la suite :

$$\mu_1^{(n)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(n)} / k_B T}{\partial n_1} \right)_{n_2}$$

$$\mu_1^{(n)} = -\ln Z - n_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial n_1} + \frac{1}{2} \nu \varphi_1 S^2 + \frac{1}{2} \nu n_1 S^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \nu n_1 \varphi_1 S \frac{\partial S}{\partial n_1}$$

Où :

$$\blacksquare n_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial n_1} = n_1 \frac{d \ln Z}{d \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} = \varphi_1 \varphi_2 \nu S \left(S + \varphi_1 \frac{dS}{d \varphi_1} \right)$$

$$\blacksquare \nu n_1 \varphi_1 S \frac{\partial S}{\partial n_1} = \nu S \varphi_1^2 \varphi_2 \frac{dS}{d \varphi_1}$$

$$\blacksquare \nu n_1 \varphi_1 S \frac{\partial S}{\partial n_1} = \nu S \varphi_1^2 \varphi_2 \frac{dS}{d \varphi_1}$$

$$\text{Donc : } \mu_1^{(n)} = -\ln Z + \frac{1}{2} \nu \varphi_1^2 S^2$$

❖ Pour la seconde composée :

$$\mu_2^{(n)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{MS} / k_B T}{\partial n_2} \right)_{T, n_1}$$

$$\text{D'où : } \mu_2^{(n)} = -n_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial n_2} + \frac{1}{2} \nu n_1 S^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} + \nu n_1 \varphi_1 S \frac{\partial S}{\partial n_2}$$

Avec :

$$\begin{aligned} \blacksquare \quad n_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial n_2} &= n_1 \frac{d \ln Z}{d \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} = -\frac{N_2}{N_1} \varphi_1^2 \nu S \left(S + \varphi_1 \frac{dS}{d \varphi_1} \right) \\ \blacksquare \quad \frac{1}{2} \nu n_1 S^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} &= -\frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} \nu S^2 \varphi_1^2 \\ \blacksquare \quad \frac{1}{2} \nu n_1 S^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} &= -\frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} \nu S^2 \varphi_1^2 \\ \blacksquare \quad \nu n_1 \varphi_1 S \frac{\partial S}{\partial n_2} &= -\nu S \varphi_1^3 \frac{N_2}{N_1} \frac{dS}{d \varphi_1} \end{aligned}$$

$$\text{D'où :} \quad \mu_2^{(n)} = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_1} \nu \varphi_1^2 S^2$$

B. Polymère réticulé :

Le calcul des binodales dans la limite isotrope est obtenu en résolvant l'ensemble des équations exprimant l'égalité des potentiels chimiques entre les phases de coexistence. Ces derniers sont donnés en différenciant l'énergie libre par rapport le nombre de molécules n_1 et n_2 . Ce qui peut être écrit en termes de $f^{(i)}$ et son dérivé par rapport φ_2 :

$$\mu_1^{(i)} = f^{(i)} - \varphi_2 \frac{d f^{(i)}}{d \varphi_2}$$

$$\text{où :} \quad \frac{f^{(i)}}{k_B} = \frac{F^{(i)}}{n_i k_B T} = \frac{3\alpha \varphi_0^{\frac{2}{3}}}{2N_c} \left[\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \varphi_2 \right] + \frac{\beta \varphi_2}{N_c} \ln \varphi_2 + \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{N_1} + \chi \varphi_1 \varphi_2$$

En utilisant les équations (II-15) et (II-38), on trouve:

$$\frac{d f^{(i)}}{d \varphi_2} = \frac{\varphi_0^{\frac{2}{3}}}{N_c} \left[\frac{\alpha}{2} \left(\varphi_2^{-\frac{2}{3}} - 3 \right) + \frac{3\varphi_2^{\frac{1}{3}}}{f} \left(1 - \varphi_2^{\frac{2}{3}} \right) \right] + \frac{1}{N_c} \left[\beta + \left(\beta + \frac{2\varphi_2}{f} \right) \ln \varphi_2 \right] - \frac{1 + \ln \varphi_1}{N_1} + \chi (1 - 2\varphi_2)$$

donc le potentiel chimique de la partie isotrope est donné par la relation :

$$T^{-1} = -\frac{A}{B} - \frac{\varphi_0^{\frac{2}{3}}}{BN_c \varphi_2} \left[\alpha \varphi_2^{\frac{2}{3}} - \frac{3\varphi_2^{\frac{1}{3}}}{f} \left(1 - \varphi_2^{\frac{2}{3}} \right) \right] + \frac{\beta}{B \varphi_2 N_c} (1 + \ln \varphi_2) - \frac{1}{B \varphi_2^2} \left(\frac{\varphi_2 + \ln \varphi_1}{N_1} \right)$$

Annexe2

Calculs des erreurs (détermination d'écart type)

Pour calculer l'erreur existant entre les binodales de la théorie et ceux obtenues expérimentalement nous basé sur la relation d'écart type moyen suivante :

$$EQM = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n (\varphi_{\text{expérimentaux}} - \varphi_{\text{théoriques}})^2}$$

Où : EQM est l'écart type moyen ;

n est le nombre des points obtenues.

Comme une application simple, nous traitons un exemple de 0.1% HDDA-E7 :

$$\sum_1^n (\varphi_{\text{expérimentaux}} - \varphi_{\text{théoriques}})^2 = 0.0236165, \text{ avec } n = 27.$$

$$\frac{1}{n} \sum_1^n (\varphi_{\text{expérimentaux}} - \varphi_{\text{théoriques}})^2 = 0.00079523$$

Par conséquent : $EQM = 0.02819981$