

Corrigé 3

La modification de l'espace des configurations d'un système peut engendrer une force effective entre ses composantes. Une telle force, qualifiée d'entropique, traduit la volonté du système d'atteindre un macro-état d'entropie maximale, selon le deuxième principe de la thermodynamique. Les deux exercices de cette série visent à illustrer des situations dans lesquelles une force entropique émerge : l'allongement d'un polymère et l'interaction entre colloïdes dans un bain de polymères.

1 Ressort entropique

On étudie un polymère unidimensionnel isolé, constitué de N monomères de taille a . Chaque monomère a deux orientations possibles : vers la droite ou vers la gauche. Les deux orientations ont la même énergie.

1. Définir un micro-état du polymère. Déterminer le nombre Ω_{tot} de ces micro-états.

Solution :

Un micro-état du polymère est une configuration de ses coordonnées microscopiques. Le polymère a N coordonnées, correspondant à l'orientation de chacun de ses monomères. Un micro-état est donc de la forme

$$C_{\text{polymère}} = (u_1, \dots, u_N) \mid u_i \in \{-1, +1\} \quad (1)$$

Un micro-état correspond ainsi à une succession précise de $+$ et de $-$. Par exemple, $(-, -, -, \dots, -)$ est le micro-état du polymère dont tous les monomères sont alignés à gauche. $(+, +, +, \dots, +)$ désigne le micro-état du polymère pour lequel tous les monomères sont alignés vers la droite. Le micro-état $(-, +, -, +, \dots, +)$, où chaque monomère orienté à gauche est suivi d'un monomère orienté à droite correspond à un polymère de longueur nulle, si N est pair. Un micro-état associé à un polymère de longueur nulle est $(+, -, +, -, \dots, -)$. La figure 1 exhibe quatre micro-états possibles, si $N = 3$. Les points signalent le début et la fin de chaque polymère. Tous ces micro-états ont la même énergie, donc ils peuvent bien tous être adoptés par un polymère isolé.

Le cardinal de l'ensemble des micro-états du polymère $\{C_{\text{polymère}}\}$ donne le nombre Ω_{tot} des micro-états. Chaque monomère a deux configurations à choix. Le nombre total de configurations est donc $\Omega_{\text{tot}} = 2^N$.

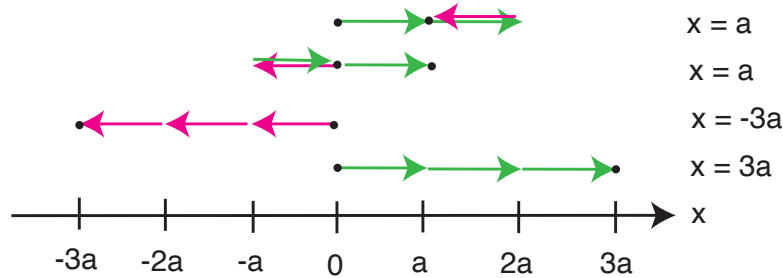


FIGURE 1

2. En utilisant le théorème central limite, déterminer la probabilité $\mathbb{P}(x)$ pour que le polymère ait une longueur x . En déduire l'entropie d'un polymère de longueur x imposée.

Solution :

La longueur du polymère est la somme des longueurs algébriques de ses monomères :

$$x = \sum_{i=1}^N au_i. \quad (2)$$

Les au_i sont des variables aléatoires indépendantes, et x est aussi une variables aléatoire, définie comme leur somme. D'après le théorème central limite, quand N est grand, la distribution de x tend vers une gaussienne, dont la moyenne est la somme des moyennes de au_i et la variance est la somme des variances des au_i . Les deux orientations étant équiprobables, $\langle au_i \rangle = 0$ et $\langle (au_i)^2 \rangle - \langle au_i \rangle^2 = a^2$. On a donc, pour $N \rightarrow \infty$,

$$\mathbb{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Na^2}} e^{-x^2/(2Na^2)}. \quad (3)$$

Par ailleurs, tous les micro-états du polymère étant équiprobables, la probabilité que celui-ci ait une longueur x est donnée par

$$\mathbb{P}(x) = \frac{\Omega(x)}{\Omega_{\text{tot}}} = \frac{\Omega(x)}{2^N}, \quad (4)$$

où $\Omega(x)$ est le nombre de micro-états correspondant à une longueur x ("nombre d'issues favorables sur nombre d'issues possibles"). Si l'on fixe la longueur x du polymère, son entropie est

$$S(x) = k_B \log \Omega(x) = -k_B \left[\frac{x^2}{2Na^2} - N \log 2 + \frac{1}{2} \log(2\pi Na^2) \right]. \quad (5)$$

3. Si vous avez le temps : retrouver ce résultat par un calcul direct. Dans la limite thermodynamique, on pourra toujours supposer $x \ll Na$ et on utilisera la formule de Stirling.

Solution :

Soit N_+ (resp. N_-) le nombre de monomères orientés vers la droite (resp. vers la gauche). Alors $x = a(N_+ - N_-) = a(2N_+ - N)$, soit $N_+ = \frac{1}{2}(N + x/a)$. Pour que le polymère ait une longueur x , il faut que ce nombre N_+ de monomères pointe vers la droite. $\Omega(x) = \Omega(N_+)$ correspond au nombre de façons de choisir ces N_+ monomères parmi les N possibles :

$$\Omega(N_+) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!}, \quad (6)$$

et $\mathbb{P}(x) = \mathbb{P}(N_+) = \Omega(N_+)/2^N$.

Pour appliquer l'approximation de Stirling dans la limite N grand, on va calculer le logarithme de $\mathbb{P}(N_+)$. Par ailleurs, on va utiliser la condition $x \ll Na$ pour écrire $N_+ = (N/2)(1 + \epsilon)$ avec $\epsilon = x/(Na) \ll 1$. On obtient :

$$\ln(\mathbb{P}(N_+)) = \ln \left(\frac{N!}{2^N N_+!(N - N_+)!} \right) \quad (7)$$

$$= \ln(N!) - N \ln(2) - \ln \left(\left(\frac{N(1+\epsilon)}{2} \right)! \right) - \ln \left(\left(\frac{N(1-\epsilon)}{2} \right)! \right) \quad (8)$$

On développe les termes à l'aide de la formule de Stirling au deuxième ordre : $\ln(N!) = N \ln(N) - N + \ln(2\pi N)/2$. Le troisième terme devient ainsi

$$\ln \left(\left(\frac{N(1+\epsilon)}{2} \right)! \right) = \left(\frac{N(1+\epsilon)}{2} \right) \ln \left(\frac{N(1+\epsilon)}{2} \right) - \frac{N(1+\epsilon)}{2} + \ln \left(2\pi \frac{N(1+\epsilon)}{2} \right) \quad (9)$$

ϵ est petit, on peut ainsi approximer le logarithme $\ln(1+\epsilon)$ par son développement limité $\epsilon - \epsilon^2/2 + \mathcal{O}(\epsilon^3)$. On en déduit

$$\ln \left(\left(\frac{N(1+\epsilon)}{2} \right)! \right) = \frac{N(1+\epsilon)}{2} (\ln(N) + \ln(1+\epsilon) - \ln(2)) - \frac{N(1+\epsilon)}{2} \quad (10)$$

$$+ \frac{\ln(\pi N)}{2} + \frac{\ln(1+\epsilon)}{2} \quad (11)$$

$$= \frac{N(1+\epsilon)}{2} (\ln(N) + \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2} - \ln(2)) - \frac{N(1+\epsilon)}{2} \quad (12)$$

$$+ \frac{\ln(\pi N)}{2} + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{4} + \mathcal{O}(\epsilon^3) \quad (13)$$

$$= \frac{N}{2} (\ln(N) - \ln(2) - 1) + \frac{\ln(\pi N)}{2} \quad (14)$$

$$+ \epsilon \left(\frac{1}{2} (\ln(N) - \ln(2) - 1) \right) + \epsilon^2 \left(\frac{1}{4} (N - 1) \right) + \mathcal{O}(\epsilon^3) \quad (15)$$

On en déduit

$$\ln \left(\left(\frac{N(1-\epsilon)}{2} \right)! \right) = \frac{N}{2} (\ln(N) - \ln(2) - 1) + \frac{\ln(\pi N)}{2} \quad (16)$$

$$- \epsilon \left(\frac{1}{2} (\ln(N) - \ln(2) - 1) \right) + \epsilon^2 \left(\frac{1}{4} (N - 1) \right) + \mathcal{O}(\epsilon^3) \quad (17)$$

Ainsi, lorsqu'on additionne les deux logarithmes, les puissances impaires de ϵ s'annulent, alors que les puissances paires se cumulent. On récrit l'équation (8) en

$$\ln(\mathbb{P}(N_+)) = N \ln(N) - N + \frac{\ln(2\pi N)}{2} - N \ln(2) \quad (18)$$

$$- \left[N (\ln(N) - \ln(2) - 1) + \ln(\pi N) + \epsilon^2 \frac{N-1}{2} \right] \quad (19)$$

$$= \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \ln(\pi N) - \frac{N\epsilon^2}{2} \quad (20)$$

$$= \ln \left(\sqrt{\frac{2}{\pi N}} \right) - \frac{N\epsilon^2}{2} \quad (21)$$

où les crochets contiennent la somme des termes (15) et (17). Si l'on prend l'exponentielle de l'égalité précédente et qu'on insère l'expression d' ϵ en termes de N , soit $\epsilon = (2N_+ - N)/N$, on obtient

$$\mathbb{P}(N_+) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{N\epsilon^2}{2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{(2N_+ - N)^2}{2N}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N a^2}} e^{-\frac{x^2}{2Na^2}} \quad (22)$$

car comme déduit à la première question, $N_+ = (N + x/a)/2$.

4. Exprimer le travail élémentaire fourni par une force F qui étire le polymère de dx . En déduire la différentielle de l'entropie en fonction des coordonnées thermodynamiques du polymère.

Solution :

Le travail élémentaire s'écrit $\delta W = F dx$. C'est bien un signe + car selon la convention du banquier, $\delta W > 0$ correspond à un travail reçu par le système (fourni par l'opérateur). C'est le cas si F et dx sont dans le même sens. L'identité thermodynamique pour le polymère s'écrit donc

$$dU = TdS + Fdx \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} - \frac{F}{T}dx. \quad (23)$$

5. Déterminer la relation entre la force F et l'allongement x . Pourquoi parle-t-on de ressort entropique ?

Solution :

On déduit de la question précédente $F = -T\partial_x S$. En utilisant l'expression de l'entropie en fonction de x , on trouve

$$F = \frac{k_B T}{Na^2} x. \quad (24)$$

On a une relation linéaire entre la force et l'allongement : le polymère se comporte donc comme un ressort ! En étirant le polymère, on réduit le nombre de configurations qui lui sont accessibles. Le polymère résiste à l'allongement car il cherche à augmenter son entropie : c'est pour cela qu'on parle de ressort entropique.

Le modèle du ressort entropique (aussi dénommé "chaîne librement jointe"), malgré sa simplicité, décrit assez bien l'élasticité de biopolymères tels que l'ADN, qui peut être mesurée grâce à des dispositifs de pinces optiques. Cependant, a ne correspond en réalité pas à la longueur d'un monomère, mais à une grandeur caractéristique du polymère appelée longueur de persistance.

La description mathématique que vous avez effectuée est identique à celle d'une chaîne constituée de N maillons, ou au fameux problème de la promenade de l'ivrogne, qui a notamment inspiré le titre du livre du physicien Leonard Mlodinow.

2 Force de déplétion entre colloïdes

On considère un système de volume V constitué de N_c colloïdes et de N_p polymères. Les deux types de particules sont modélisés par des sphères dures (donc impénétrables) de rayon R pour les colloïdes et R_g pour les polymères, d'après le modèle d'Asakura-Oosawa. Les colloïdes sont supposés beaucoup plus grands que les polymères, donc $R \gg R_g$. Nous allons montrer qu'il existe dans ce système une force d'attraction d'origine entropique entre colloïdes, appelée force de déplétion.

1. On considère un système contenant $N_c = 1$ colloïde. Calculer le volume accessible à un polymère, c'est-à-dire le volume dans lequel peut se trouver son centre de masse.

Solution :

Le colloïde et le polymère sont deux sphères dures. Cela implique que la distance entre les centres de masse du colloïde et du polymère est au minimum $R + R_g$, comme le schématise la figure (2), puisque les sphères sont impénétrables. Le cercle en traitillé délimite le volume exclu pour le centre de masse du polymère, qui vaut

$$V_{\text{exclu}} = \frac{4}{3}\pi(R + R_g)^3 = \frac{\pi}{6}(2(R + R_g))^3 = \frac{\pi}{6}D^3 \quad (25)$$

où $D = 2(R + R_g)$ est le diamètre du volume exclu. Le volume accessible aux polymères est ainsi

$$V_{\text{acc}, N_c=1} = V - V_{\text{exclu}} = V - \frac{\pi}{6}D^3 \quad (26)$$

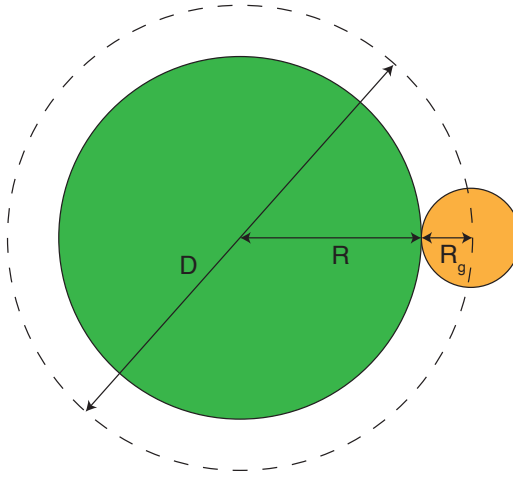


FIGURE 2

2. On considère maintenant $N_c = 2$ colloïdes maintenus avec une distance fixée x entre leurs surfaces. Qualitativement, comment le volume $V(x)$ accessible aux polymères dépend-il de x ?

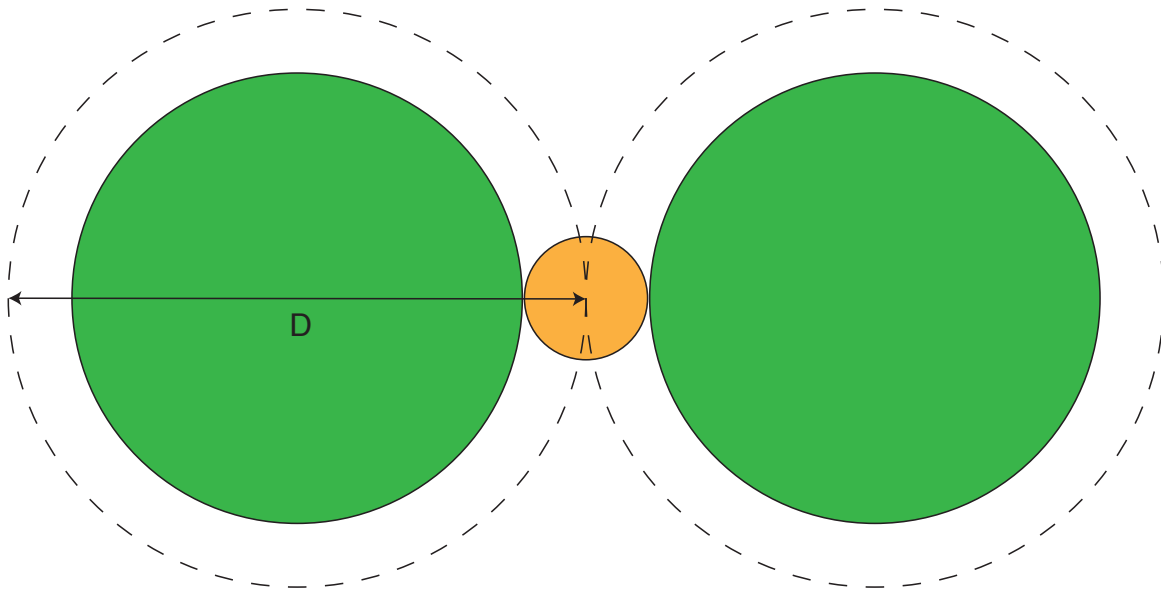
Solution :

Lorsque les deux colloïdes sont assez éloignés pour que leurs volumes exclus n'aient pas d'intersection, le volume exclu total vaut la somme des deux volumes exclus, comme l'illustre la figure (3a) :

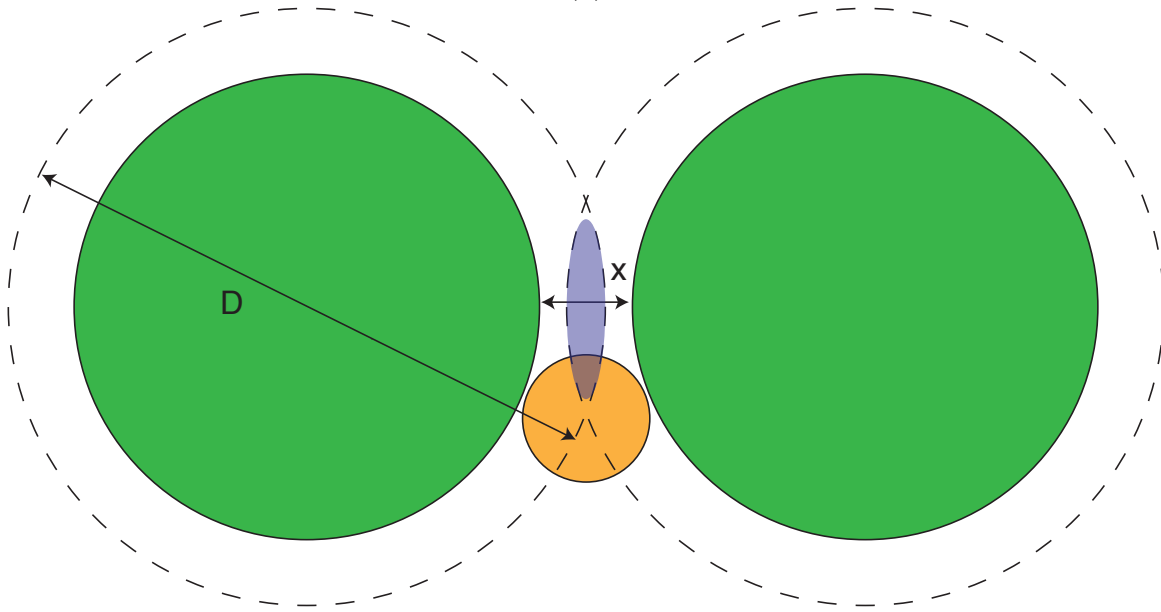
$$V_{\text{acc}, N_c=2} = V - 2V_{\text{exclu}} = V - \frac{\pi}{3}D^3 \quad (27)$$

Dans ce cas, la distance x entre la surface des colloïdes est telle que $x \geq 2R_g$.

Si les colloïdes sont proches, les deux volumes exclus se chevauchent et le volume accessible augmente. Cette situation est représentée dans la figure (3b). Le volume accessible pour le polymère est $V_{\text{acc}}(x) = V - 2V_{\text{exclu}} + V_{\text{chevauchement}}(x)$.



(a)



(b)

FIGURE 3

3. Exprimer le nombre de configurations des N_p polymères à une constante multiplicative indépendante de x près. En déduire l'entropie du système.

Solution :

Pour un polymère, le nombre de configurations est proportionnel au volume accessible. On ne sait pas pour l'instant exprimer la constante de proportionnalité, mais ce n'est pas nécessaire car elle ne dépend pas de x . Pour N_p polymères, le nombre de configurations peut donc s'écrire :

$$\Omega = \frac{\alpha (V_{\text{acc}}(x))^{N_p}}{N_p!}. \quad (28)$$

On tient finalement compte de l'indiscernabilité des polymères en divisant par $N_p!$, et α est la constante de proportionnalité inconnue. L'entropie du système est donc, par la formule de Boltzmann et la formule de Stirling

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln \left(\frac{\alpha (V_{\text{acc}}(x))^{N_p}}{N_p!} \right) \quad (29)$$

$$= k_B [\ln(\alpha) + \ln(V_{\text{acc}}(x))^{N_p} - \ln(N_p!)] \quad (30)$$

$$= k_B [\ln(\alpha) + N_p \ln(V_{\text{acc}}(x)) - N_p \ln(N_p) - N_p] \quad (31)$$

On peut redéfinir la constante multiplicative en $\alpha' = (\ln(\alpha)/N_p) - 1 - \ln(N_p)$ pour simplifier l'expression :

$$S = k_B N_p [\ln(V_{\text{acc}}(x)) + \alpha'] \quad (32)$$

4. Exprimer la différentielle de l'entropie en fonction des coordonnées thermodynamiques du système. En déduire la force nécessaire pour maintenir les colloïdes à une distance x , puis l'énergie d'interaction correspondante, en fonction de $V(x)$. Pourquoi parle-t-on de force entropique ?

Solution :

La différentielle de l'entropie s'écrit en toute généralité

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V_{\text{acc}}(x)} dV_{\text{acc}}, \quad (33)$$

ou, comme le volume accessible ne dépend que de x :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{\partial S}{\partial x} dx. \quad (34)$$

Or, lorsqu'on applique une force F pour éloigner les colloïdes de dx , la variation d'énergie interne s'écrit

$$dU = T dS + F dx. \quad (35)$$

On en déduit, comme dans l'exercice précédent,

$$F = -T \frac{dS}{dx} \quad (36)$$

On insère l'expression de l'entropie trouvée en (32) dans l'équation (36) pour déduire :

$$F(x) = -T \frac{d}{dx} (k_B N_p [\ln(V_{\text{acc}}(x)) + \alpha']) \quad (37)$$

$$= -N_p k_B T \frac{1}{V_{\text{acc}}(x)} \frac{d}{dx} V_{\text{acc}}(x) \quad (38)$$

puisque seul le volume accessible dépend de x . La force est non-nulle uniquement si le volume accessible dépend de x , donc si les volumes exclus se chevauchent. Elle est dans ce cas négative, donc attractive. Cette force est provoquée par la volonté du système de maximiser l'entropie en maximisant l'espace accessible aux polymères.

L'énergie d'interaction correspondant à $F(x)$ est donnée par son intégrale sur dx . Ainsi,

$$E = \int F dx = -k_B T N_p \ln(V_{\text{acc}}(x)) + c \quad (39)$$

c est une constante d'intégration, qui n'est pas forcément égale α' , définie en (32). On représente l'énergie dans la figure (4), en utilisant l'expression du volume calculée au point suivant (48).

L'énergie montre la présence d'un puits de potentiel. La force de déplétion est donc attractive et dépend du carré de la distance entre les centres de masse des deux colloïdes. Lorsqu'une partie des volumes exclus des colloïdes se superposent, l'espace des configurations des polymères augmente, ce qui accroît l'entropie du système.

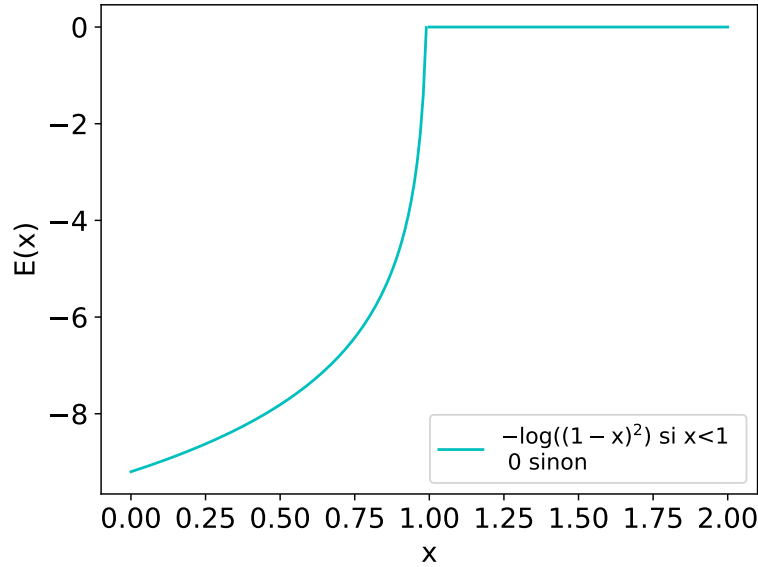


FIGURE 4

5. Pour un challenge calculatoire : calculer $V(x)$.

Astuce : pour simplifier les calculs, on utilisera le fait que $R \gg R_g$. On pourra utiliser l'équation du cercle simplifiée dans cette limite pour réduire le problème à un calcul d'intégrale.

Solution :

On calcule le volume de l'intersection des deux volumes exclus, représentée en bleu foncé sur la figure (3). Cette intersection est la somme de deux calottes sphériques de hauteur d . Le volume d'une calotte est obtenu en intégrant la fonction qui la délimite, comme dans la figure (5). Cela correspond à sommer des disques centrés sur l'axe z , dont les rayons sont de plus en plus grands, pour remplir le volume.

La partie courbe est une section d'un cercle de rayon $R + R_g = D/2$. On définit le système d'axes (z, r) pour que le zéro de l'axe z soit en au sommet de la calotte. Dans ce système, l'origine du cercle est donc en $(R + R_g, 0) = (D/2, 0)$. L'équation du cercle est donc

$$r^2 + (z - D/2)^2 = (D/2)^2 \quad (40)$$

La fonction qu'on cherche à intégrer est donc l'équation de ce cercle entre 0 et $d = R_g - x/2$. On déduit de l'équation précédente

$$r(z) = \sqrt{(D/2)^2 - (z - D/2)^2} = f(z) \quad (41)$$

Le volume vaut donc, en ajoutant la révolution de 2π autour de l'axe z pour passer à trois dimensions,

$$V_{\text{calotte}} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^d dz \int_0^{f(z)} r dr \quad (42)$$

$$= 2\pi \int_0^d dz \int_0^{f(z)} r dr = 2\pi \int_0^d dz \left[\frac{r^2}{2} \right]_0^{f(z)} \quad (43)$$

$$= \pi \int_0^d \left(\sqrt{(D/2)^2 - (z - D/2)^2} \right)^2 dz \quad (44)$$

$$= \pi \int_0^d (Dz - z^2) dz \quad (45)$$

$$= \pi \left[D \frac{z^2}{2} - \frac{z^3}{3} \right]_0^d \quad (46)$$

$$= \pi d^2 \left(\frac{D}{2} - \frac{d}{3} \right) \quad (47)$$

Dans l'approximation $R \gg R_g$, $R \gg d$ et donc d^3 est négligeable par rapport à Dd^2 . On récrit le volume de la calotte en termes de x , puisque $d = R_g - x/2$:

$$V_{\text{calotte}} \approx \frac{\pi d^2 D}{2} = \frac{\pi D}{2} \left(\frac{2R_g - x}{2} \right)^2 = \frac{\pi D}{8} (2R_g - x)^2 \quad (48)$$

Le volume accessible aux polymères est donc

$$V_{\text{acc}}(x) = V - 2V_{\text{exclu}} + 2V_{\text{calotte}} \quad (49)$$

$$= V - \frac{\pi D^3}{6} + \frac{\pi D}{4} (2R_g - x)^2 \quad (50)$$

$$= V - \frac{\pi D}{12} (2D^2 - 3(2R_g - x)^2) \quad (51)$$

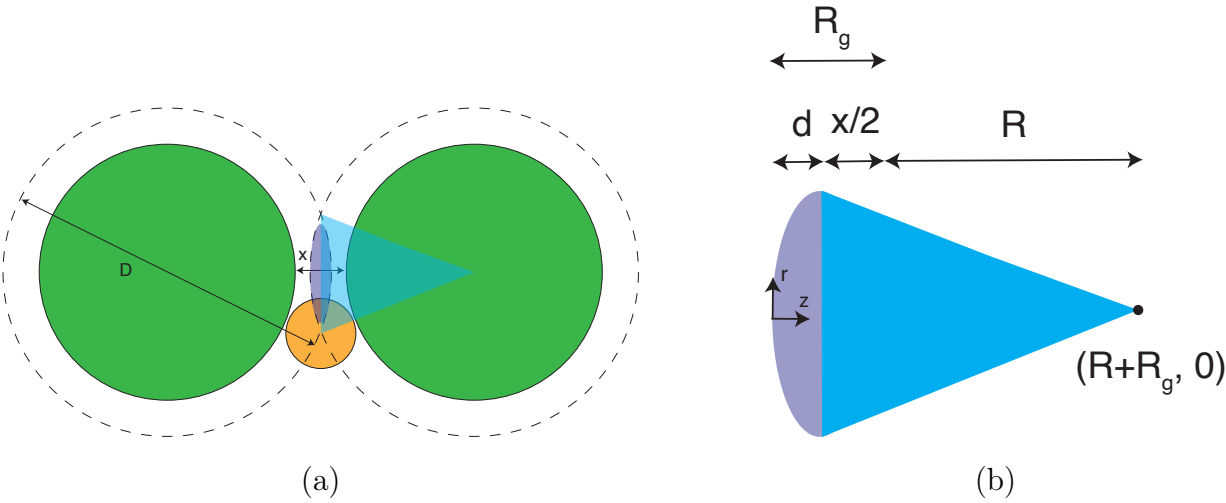


FIGURE 5