Série 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 : soit vers la droite, soit 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.
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.
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.*
4. Exprimer le travail élémentaire fourni par une force F qui étire le polymère de $\mathrm{d}x$. En déduire la différentielle de l'entropie en fonction des coordonnées thermodynamiques du polymère.
5. Déterminer la relation entre la force F et l'allongement x. Pourquoi parle-t-on de ressort entropique ?

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, appellée 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.
2. On considère maintenant $N_c = 2$ colloïdes maintenus avec une distance fixée x entre leurs surfaces. Qualitativement, comment le volume $V_{\mathrm{acc}}(x)$ accessible aux polymères dépend-il de x ?
3. Exprimer le nombre de configurations des N_p polymères à une constante multiplicative indépendante de x près. En déduire l'entropie du système.
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 $V_{\mathrm{acc}}(x)$. Pourquoi parle-t-on de force entropique ?

5. *Pour un challenge calculatoire : calculer* $V_{\mathrm{acc}}(x)$.
   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.*