

**MASTER 1**  
**PHYSIQUE STATISTIQUE - PS1**  
—————oOo—————

Aucun document, calculatrice, ordinateur, téléphone autorisé.

**Modélisation d'un polymère en solution**

Un polymère est une macro-molécule constituée d'un très grand nombre de monomères liés les uns aux autres sous la forme d'une chaîne. On le modélise par une succession de liens sur un réseau cubique infini dans l'espace à 3 dimensions. Un lien est un segment du réseau reliant deux sites voisins. A chaque point du réseau, le chemin suivi par le polymère est tel qu'il peut soit aller tout droit, soit tourner à angle droit dans l'une des 4 directions perpendiculaires à la direction dont il vient. Il ne peut pas revenir en arrière.

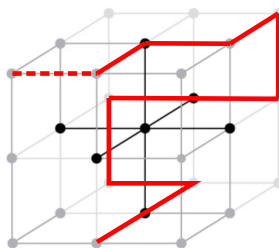


FIGURE 1 – Noir : 6 liens émanant d'un site. Rouge : configuration avec  $N = 10$ ,  $m = 8$ .

On associe à chaque tournant l'énergie  $\epsilon > 0$ . Pour une configuration donnée, l'énergie totale du polymère est donc  $\epsilon$  que multiplie le nombre de tournants. On suppose que le premier monomère est fixe sur un lien particulier du réseau et que le polymère possède ensuite  $N \gg 1$  segments libres de s'orienter. Chaque configuration possible du polymère constitue un micro-état du système. L'espace autour du polymère est supposé occupé par un solvant que l'on ne modélise pas. En réalité le polymère ne devrait pas pouvoir se croiser lui-même, mais nous allons négliger cette difficulté. En d'autres termes on autorise les configurations où le polymère repasse sur des liens déjà occupés.

1. A basse température, l'énergie d'un système est minimale, et à haute température son entropie est maximale. Que peut-on en déduire pour le système ci-dessus ?

**A) Approche microcanonique**

On se place tout d'abord dans l'ensemble microcanonique, où l'on suppose que l'énergie  $E = m\epsilon$  du système est fixe. On cherche en premier lieu à déterminer  $\Omega(N, m)$ , le nombre de configurations accessibles dans l'ensemble microcanonique.

2. Représenter les  $\Omega = 8$  microétats du polymère pour  $N = 2$  et  $m = 1$ .

3. Quel est le nombre  $\Lambda(N, m)$  de façons de choisir quels seront les  $m$  monomères qui feront un angle droit avec le monomère précédent ?
4. Pour un lien effectuant un tournant à angle droit, combien y a-t-il de directions différentes possibles ? En déduire  $\Omega(N, m)$  en vérifiant bien que  $\Omega(2, 1) = 8$ .
5. Vérifier encore votre résultat en vous assurant que le nombre total de configurations, lorsque l'on somme sur toutes les valeurs possibles de  $m$ , est égal à  $5^N$ . On utilisera pour cela la formule du binôme de Newton :  $(a + b)^N = \sum_{m=0}^N C_N^m a^m b^{N-m}$ .
6. Calculer l'entropie  $S(N, m)$  en utilisant la formule de Stirling.
7. Dans quelles circonstances est-il justifié d'utiliser cette formule ? Est-ce justifié à toute température ?
8. Montrer qu'on peut trouver une fonction  $f(x)$  telle que  $S = -Nk_B f(m/N)$ .
9. Calculer la température  $T$  en fonction de  $N$  et  $m$ .
10. En déduire que l'énergie s'exprime, avec  $\beta = 1/(k_B T)$ , comme

$$E = \frac{N\epsilon}{1 + a e^{\beta\epsilon}} \quad (1)$$

et donner l'expression de  $a$ .

### B) Approche canonique

On se place maintenant dans l'ensemble canonique, à la température  $T$ .

11. Montrer que les jonctions entre monomères successifs forment  $N$  sous-systèmes indépendants dont on caractérisera les micro-états et les énergies.
12. En déduire la fonction de partition  $Z$  du système en fonction de  $N$ ,  $\epsilon$  et  $T$ .
13. Calculer l'énergie libre  $F$  du polymère.
14. Question de cours : prouver la formule générale de l'énergie moyenne  $\bar{E} = \partial(\beta F)/\partial\beta$ .
15. En déduire  $\bar{E}$  pour le polymère en fonction de  $N$  et  $T$ .
16. On doit trouver le même résultat qu'en microcanonique (en remplaçant  $E$  par  $\bar{E}$ ). Pourquoi et sous quelles conditions s'attend-on à ce que ce soit ainsi ?

### C) Polymère en solution

On suppose maintenant que le solvant dans lequel baigne le polymère contient une solution de monomères qui peuvent librement s'accrocher à l'extrémité du polymère ou bien s'en détacher. Le polymère a donc maintenant une longueur totale variable. On traite la solution de monomères comme un gaz parfait contenant  $N_g$  particules dans un volume  $V$ . On rappelle l'expression du potentiel chimique du gaz parfait :  $\mu_g = -k_B T \ln[V/(N_g \lambda^3)]$ , où  $\lambda(T)$  est la longueur d'onde de de Broglie.

17. Calculer le potentiel chimique  $\mu$  du polymère en utilisant l'ensemble canonique.
18. Quelle condition doit-on écrire pour exprimer l'équilibre chimique entre le polymère et la solution de monomères.
19. En déduire que si l'on appelle  $N_{\text{tot}}$  le nombre total de monomères, c'est-à-dire la somme du nombre de monomères en solution et du nombre de segments du polymère, alors la longueur du polymère est donnée par

$$N = N_{\text{tot}} - \frac{V/\lambda^3}{1 + b e^{-\beta\epsilon}} \quad (2)$$

et donner l'expression de  $b$ .