

# Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE

Problème de physique - Session : 2000

## QUELQUES ASPECTS DE LA PHYSIQUE DES POLYMÈRES

Première partie : Structure d'une chaîne de polymère idéale. Aspects qualitatifs

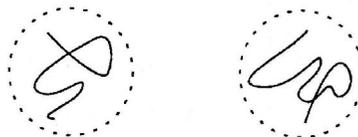
11)  $\langle \vec{R} \rangle = \sum_i \langle \vec{a}_i \rangle = 0$      $\langle R^2 \rangle = \sum_{ij} \langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \rangle = Na^2$      $R_0 = N^{1/2} a = 20 \text{ nm}$

12) a.  $c^* \sim N/R^3 = \frac{1}{a^3} N^{-1/2}$      $\phi^* = c^* a^3 = N^{-1/2}$

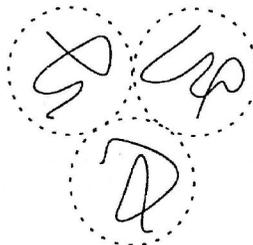
b.  $\phi^* = 1\%$      $\phi \times \text{densité} = \text{concentration en poids} = c_{\text{poids}}$

$c_{\text{poids}} = 0,01 \text{ g/cm}^3 = 10 \text{ g/litre}$  (c'est peu).

c.  $c < c^*$  : chaînes disjointes



$c = c^*$  : chaînes au contact



$c > c^*$  : chaînes enchevêtrées



13) a.  $\left\langle \left( \vec{r}_n - \vec{r}_m \right)^2 \right\rangle = |n - m| a^2$  relation identique à  $R^2 = N a^2$ .

Si  $R_0 \gg r \gg a$  la chaîne idéale est fractale.

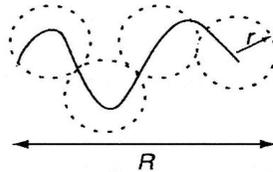
$$R^2 = N a^2 \Rightarrow N = \left( \frac{R}{a} \right)^2 \Rightarrow d_f = 2$$

b.  $g(r) a^2 = r^2$  — self similarité

$$g(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^2 = \left(\frac{r}{a}\right)^{d_f}$$

$$c(r) : \text{concentration dans la sphère} = \frac{g(r)}{r^3} \sim \frac{1}{r}$$

c.



$$\lambda(r) r^2 = N a^2 = R^2$$

$$\lambda(r) = \left(\frac{R}{r}\right)^2 = \left(\frac{R}{r}\right)^{d_f}$$

$$\lambda(r) \times g(r) = N = \left(\frac{R}{a}\right)^2 \text{ comme il se doit.}$$

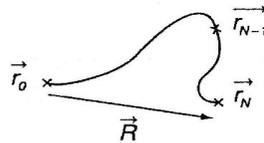
**Deuxième partie : Statistique des conformations d'une chaîne**

II.1)  $\psi_N(\{\vec{a}_i\}) = \prod_{i=1}^N \rho(\vec{a}_i)$  indépendante des probabilités.

$$G_0(\vec{R}, N) = \int d\vec{r} \dots d\vec{r}_{N-1} p(\vec{r}_1 - \vec{r}_0) \dots p(\vec{r}_N - \vec{r}_{N-1})$$

$$= \int d\vec{a}_1 \dots d\vec{a}_N \delta\left(\vec{R} - \sum_i \vec{a}_i\right) \psi_N(\{\vec{a}_i\})$$

On a la relation de récurrence :



$$G_0(\vec{R}, N) = \int d\vec{r}_{N-1} G_0(\vec{r}_{N-1} - \vec{r}_0, N-1) p(\vec{r}_N - \vec{r}_{N-1})$$

Plus généralement, la probabilité d'aller de  $\vec{r}_0$  à  $\vec{r}_N$  est égale au produit des probabilités d'aller de  $\vec{r}_0$  à  $\vec{r}'$  en  $N-p$  pas, puis de  $\vec{r}'$  à  $\vec{r}_N$  en  $p$  pas, sommée sur toutes les valeurs possibles de  $\vec{r}'$ . D'où l'équation intégrale.

II.2) Par définition :  $G_0(\vec{R}, N=1) = p(\vec{R})$

L'équation intégrale est valable pour  $p=0$  si on prend :

$$G_0(\vec{r}', p=0) = \delta(\vec{r}')$$

II.3)  $G_0(\vec{R}, N=1)$  varie sur une distance  $\sim a$ .

$G_0(\vec{R}, N)$  varie sur une distance  $\sim R_0 \sim \sqrt{Na} \gg a$ .

$G_0(\vec{R}, N)$  varie plus lentement que  $G_0(\vec{R}, 1) = p(\vec{R})$  si  $N \gg 1$ .

Si  $\vec{r}'$  varie sur un domaine d'ordre  $a$  :

$$G_0(\vec{R} - \vec{r}', N) = G_0(\vec{R}, N) - \sum_i x'_i \frac{\partial G_0}{\partial R_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} x'_i x'_j \frac{\partial^2 G_0}{\partial R_i \partial R_j}$$

après multiplication par  $p(\vec{r}')$  et intégration :

$$G_0(\vec{R}, N+1) = G_0(\vec{R}, N) + 0 + \frac{1}{2} \left\{ \langle x^2 \rangle \frac{\partial^2 G}{\partial R_x^2} + \langle y^2 \rangle \frac{\partial^2 G}{\partial R_y^2} + \langle z^2 \rangle \frac{\partial^2 G}{\partial R_z^2} \right\}$$

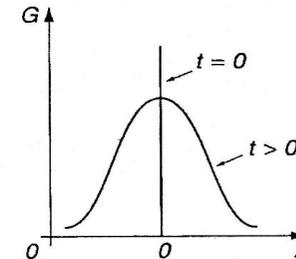
avec :  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{a^2}{3}$

D'où l'équation.

II.4) On a une équation de type équation de diffusion, équation de la chaleur, ou équation de Schrödinger.

Cette équation est valable à grande échelle, les détails microscopiques ne jouent pas.

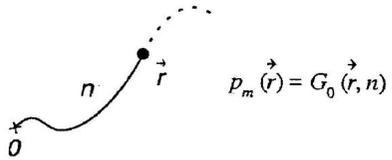
II.5) La solution est gaussienne.



On vérifie directement par dérivation que la forme proposée est solution. On pourrait le prouver directement par transformée de Fourier (sur  $\vec{R}$ ) - Laplace (sur  $N$ ).

La forme donnée est une conséquence du théorème de la limite centrale.  $\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i$  est la somme d'un grand nombre de variables aléatoires indépendantes et de variance finie.

16



$$p_m(\vec{r}) = G_0(\vec{r}, n)$$

donc :

$$\rho_2(\vec{r}) \approx \int_0^N dn G_0(\vec{r}, n) \approx \int_0^\infty dn G_0(\vec{r}, n)$$

$$\rho_2(\vec{r}) \approx \int_0^\infty dn \left( \frac{3}{2\pi na^2} \right)^{3/2} \exp - \frac{3}{2} \frac{r^2}{na^2}$$

Il est naturel de poser :

$$u = \frac{r}{\sqrt{na}}$$

$$\rho_2(\vec{r}) = \frac{1}{a^2} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \times \frac{1}{r} \times \int_0^\infty u du \exp - \frac{3}{2} u^2$$

$$= \frac{1}{a^2} \times \frac{\sqrt{3}}{(2\pi)^{3/2}} \times \frac{1}{r}$$

En comparant avec I.3.c on trouve :

$$\rho_2(r) \sim \frac{c(r)}{r^3}$$

ou plutôt :

$$4\pi r^2 \rho_2 dr \sim dc(r)$$

$c(r)$  concentration de monomères dans une sphère de rayon  $r$ .

Conséquence naturelle de l'invariance d'échelle.

7)

a.

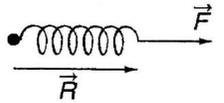
$$\Delta S = k_B \log G_0(\vec{R}, N)$$

$$= - \frac{3}{2} k_B \frac{R^2}{Na^2}$$

b. Validité :  $R < Na$  (chaîne pour étirée) (validité de l'approximation gaussienne) :

$$\Delta F = - T \Delta S = \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{Na^2}$$

c.



$$\frac{\delta U}{\text{travail}} = \frac{\vec{F}}{\text{force}} \cdot \delta \vec{R} = \frac{\delta \Delta F}{\text{energie libre}}$$

$$\vec{F} = \vec{\nabla} \Delta F(\vec{R}) = 3 k_B T \frac{\vec{R}}{Na^2} = K \vec{R}$$

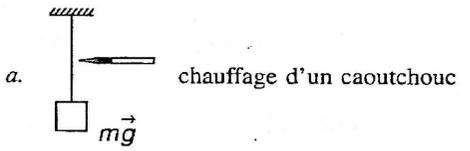
$$K = \frac{3 k_B T}{Na^2}$$

constante de ressort

si :  $\left| \frac{r}{R} \right| \ll R_0$

II.8)

♦  $\frac{1}{K}$  est additif en  $N$ , car les monomères contribuent indépendamment à  $\vec{R}$ .



$$\vec{F} = m\vec{g} = cte \quad T \uparrow \quad \vec{R} \downarrow$$

b. Adiabatique :

$$S = cte \rightarrow \vec{R} \approx cte \quad \vec{F} \downarrow \quad T \downarrow$$

Refroidissement du fil lors d'une « détente » adiabatique (équivalence formelle avec la désaimantation adiabatique et la théorie du paramagnétisme de Langevin).

II.9) Application Numérique :

$$\frac{R}{R_0} = 2$$

$$|F| = \frac{3 k_B T}{R_0} \frac{R}{R_0} = \frac{6 k_B T}{R_0} = \frac{6 k_B T}{N^{1/2} a}$$

$$= 6 \cdot 10^{-13} N \sim 1 pN$$

(ça commence à être mesurable).

♦ Force de rupture d'une chaîne d'énergie  $U = 1 \text{ eV}$  :

$$f \approx \frac{U}{a} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} J}{0,2 \cdot 10^{-9}} = 8 \cdot 10^{-10} N \sim 1 nN$$

**Troisième partie : Chaîne confinée dans une boîte**

III.1) Quand la chaîne ne touche pas les parois, les conformations sont pondérées de la même façon que dans l'espace libre, l'équation différentielle est la même, seules les conditions aux limites changent.

III.2)

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \Delta G \rightarrow i\hbar \frac{\partial G}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta G$$

$$N \leftrightarrow it \quad \frac{\hbar}{2m} \leftrightarrow \frac{a^2}{6}$$

L'analogie est profonde quand on considère le point de vue de Feynmann sur la mécanique quantique, dans lequel on somme sur les amplitudes de probabilités de toutes les trajectoires possibles.  $G$  s'appelle propagateur ou fonction de Green en mécanique quantique. C'est l'amplitude de probabilité d'aller d'un point à un autre pendant le temps  $t$ .

III.3) On peut vérifier que la solution proposée est correcte par dérivation.

La condition aux limites  $G(\vec{R}, N=0) = \delta(\vec{R})$  correspond à la relation dite « de fermeture » caractérisant les états de base d'un espace de Hilbert.

Ici : 
$$\frac{2}{L_x} \sum_p \sin \frac{p\pi r_r}{L_x} \cdot \sin \frac{p\pi r'_r}{L_x} = \delta(r_r - r'_r)$$

De façon directe, on recherche les solutions propres de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$-\frac{a^2}{6} \Delta \psi_p = \epsilon_p \psi_p$$

On trouve : 
$$\epsilon_p = \frac{a^2}{6} \pi^2 \left( \frac{p_1^2}{L_x^2} + \frac{p_2^2}{L_y^2} + \frac{p_3^2}{L_z^2} \right) \quad p_1, p_2, p_3 \text{ entiers}$$

et : 
$$\psi_p = (\text{norme}) \sin p_1 \frac{\pi}{L_x} \sin p_2 \frac{\pi}{L_y} \sin p_3 \frac{\pi}{L_z}$$

(particule quantique dans une boîte).

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_p \psi_p(\vec{r}) \psi_p^*(\vec{r}') e^{-\epsilon_p N}$$

$$\sum_p \psi_p(\vec{r}) \psi_p^*(\vec{r}') = \sum_p |\psi_p\rangle \langle \psi_p| = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Relation de fermeture

III.4)

$$W = W_x W_y W_z$$

avec :

$$W_x = \int dx dx' g_r(x, x', N)$$

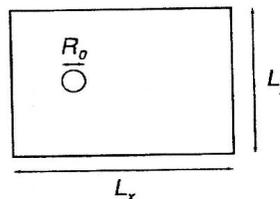
$$W_x = \frac{2}{L_x} \sum_{p=1}^{\infty} \int_0^{L_x} dx dx' \sin \frac{p\pi x}{L_x} \sin \frac{p\pi x'}{L_x} \exp - \left( p^2 \pi^2 \frac{Na^2}{L_x^2} \right)$$

$$\int_0^{L_x} \sin \frac{p\pi x}{L_x} = \frac{L_x}{p\pi} [1 - (-1)^p] = \begin{cases} 0 & p \text{ pair} \\ 2 & p \text{ impair} \end{cases}$$

$$W_x = \frac{8 L_x}{\pi^2} \sum_{p=1,3,\dots} \frac{1}{p^2} \exp - \left( p^2 \pi^2 \frac{Na^2}{L_x^2} \right)$$

Deux cas :

a.  $R_0 = N^{1/2} a \ll L_x, L_y, L_z \Leftrightarrow$  pas de confinement ni de déformation de la chaîne.



$$\exp - p^2 \pi^2 \frac{Na^2}{L_x^2} \approx 1$$

$$W_x = 8 \frac{L_x}{\pi^2} \sum_{p=1,3,\dots} \frac{1}{p^2} = L_x$$

$$W = L_x \cdot L_y \cdot L_z = \Omega$$

$S = k_B \ln W = k_B \ln \Omega$  : entropie de translation du centre de gravité de la chaîne.

$$F = -TS = -k_B T \ln \Omega$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial \Omega} = \frac{k_B T}{\Omega} \text{ : loi des gaz parfaits (pour une chaîne).}$$

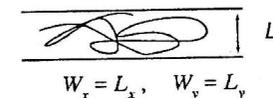
b. Si  $c$  est la concentration en monomère,  $\frac{C}{N}$  est la concentration en chaîne,  $c_p$ .

La pression osmotique est : 
$$\Pi = \frac{C}{N} k_B T \quad (\text{loi de Van't Hoff})$$

Si on connaît  $\Pi$ , on connaît  $C$  ( $\infty$  poids)  $\rightarrow N$ .

III.5) Confinement fort

a. Par exemple entre deux plaques :  $L_z \ll R_0 = N^{1/2} a$



$$W_x = L_x, \quad W_y = L_y$$

Mais  $W_z = \frac{8 L_z}{\pi^2} \exp - \pi^2 \frac{Na^2}{6 L_z^2}$  (la somme est dominée par le premier terme,  $p = 1$ ).

$$S = k_B \left[ \underbrace{\text{Log } \Omega}_{\text{entropie de translation}} + \text{Log} \left[ \underbrace{\frac{8}{\pi^2} \exp - \pi^2 \frac{Na^2}{6 L_z^2}}_{\text{entropie de confinement}} \right] \right]$$

$$S_{conf}(L_z) = -k_B \pi^2 \frac{Na^2}{6 L_z^2}$$

Linéaire en  $N$  car chaque monomère contribue indépendamment, en  $\frac{1}{L_z^2}$  comme l'énergie d'un électron confiné, à cause du principe d'incertitude de Heisenberg.

b. La pression n'est plus isotrope : 
$$P_x = P_y = \frac{k_B T}{\Omega}$$

$$P_z = \frac{1}{L_x L_y} \frac{\partial F}{\partial L_z} \quad \text{avec: } F = -TS$$

$$= \frac{k_B T}{L_x L_y} \frac{\pi^2}{3} \frac{Na^2}{L_z^3}$$

correspond à la force :

$$F_z = \frac{\pi^2}{3} k_B T \frac{Na^2}{L_z^3}$$

Application Numérique :

$$L_z = 5 \text{ nm} \quad R_0 = 20 \text{ nm}$$

$$F = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{L_z} \frac{R_0^2}{L_z^2} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$\sim 42 \text{ pN}$$

**Quatrième partie : Interactions entre monomères dans les polymères en solution**

IV.1) La chaîne à volume exclus est fractale, on attend :

$$R > R_0 = N^{1/2} a \quad \text{et: } \gamma > \frac{1}{2}$$

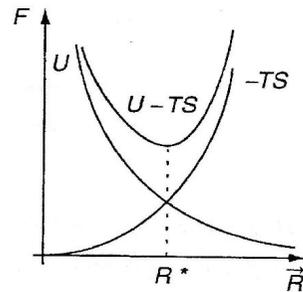
IV.2)

$$u(\vec{r}) = k_B T v(T) c(\vec{r})$$

- a. - La concentration dans la chaîne est :  $c = c^* \sim \frac{N}{R^3}$
- Le potentiel auquel est soumis un monomère est :  $u \approx k_B T v(T) \frac{N}{R^3}$
- L'énergie d'interaction de la chaîne est  $U = \frac{1}{2} Nu$  (le facteur  $\frac{1}{2}$  évite les doubles comptages) donc :  $U \sim k_B T v(T) \frac{N^2}{R^3}$ .

b.  $S \sim -k_B \frac{R^2}{Na^2}$  (cf. partie II)

c.  $F(R, N) = U - TS = k_B T \frac{R^2}{Na^2} + k_B T v(T) \frac{N^2}{R^3}$



$R^*$  optimum donné par :  $\frac{R^2}{Na^2} \sim v(T) \frac{N^2}{R^3}$

Donc :  $R^* \sim N^{3/5} a \left( \frac{v(T)}{a^3} \right)^{1/5}$

(Loi de Flory)  $\rightarrow v = \frac{3}{5} = 0,6$  (c'est pas mal).

d. Dans le matériau massif  $C = \frac{1}{a^3}$ .

$u = k_B T \frac{v}{a^3}$  le potentiel auquel sont soumis les monomères est **constant**, il n'y a donc pas d'effet (ou plutôt, les effets interchaînes compensent les effets intrachaînes), les chaînes sont **idéales** (ce qui n'est pas évident).

IV.3) *Polyélectrolytes.*

Charge totale :  $Q = Ne$

a.  $U_e \sim \frac{Q^2}{\epsilon \epsilon_0 R} \sim \frac{N^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 R}$

b.  $S(R) = -k_B \frac{R^2}{Na^2}$

$$F(R) = k_B T \left[ \frac{R^2}{Na^2} + \frac{N^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \times \frac{1}{R} \right]$$

Optimum :  $R^* = Na \left( \frac{l_B}{a} \right)^{1/3} \rightarrow$  les chaînes sont étirées par les répulsions électrostatiques.

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 k_B T} \sim 7 \text{ \AA}$$

**Cinquième partie : Étude de la structure des polymères par diffraction des neutrons**

V.1) 
$$\psi_d(\vec{R}) = \sum_j \underbrace{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_j}}_{\text{facteur de phase de l'onde incidente}} \times \underbrace{\frac{b_j}{|\vec{R} - \vec{r}_j|} e^{i\vec{k}_r \cdot (\vec{R} - \vec{r}_j)}}_{\text{onde sphérique diffusée}}$$

(c'est comme Huyghens).

Et : 
$$\frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{r}_j)}}{|\vec{R} - \vec{r}_j|} \approx \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} e^{-i\vec{k} \cdot \frac{\vec{R} - \vec{r}_j}{R}}$$

V.2)  $|\psi_d(\vec{R})|^2 dS$  est la probabilité de détecter un neutron dans le détecteur par unité de flux incident.

$$|\psi_a|^2 dS = \left| b(\vec{q}) \right|^2 \frac{dS}{R^2} = |b(\vec{q})|^2 d\Omega$$

$$I(q) = |b(q)|^2 = \sum_j b_i b_j e^{iq \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

angle solide

Donc :

V.3) a.

$$P(q) = \sum_{i,j=1}^N \left\langle \exp i q \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle$$

$$\left\langle \exp i q_x (x_i - x_j) \right\rangle = \exp - \frac{q_x^2}{2} \langle (x_i - x_j)^2 \rangle$$

$$= \exp - \frac{q_x^2}{2} |i-j| \frac{a^2}{3}$$

$$P(q) = \int di dj \exp - \frac{q^2}{6} |i-j| a^2 \rightarrow 2 \text{ termes}$$

$$P(q) = \int_0^N di \left\{ \int_0^i dj \exp - \frac{q^2}{6} (i-j) a^2 + \int_i^N dj \exp - \frac{q^2}{6} (j-i) a^2 \right\}$$

b.  $u \rightarrow 0$

$$\exp - u = 1 - u + \frac{u^2}{2!} - \frac{u^3}{3!}$$

$$P(q) = N^2 \left[ 1 - \frac{u}{3} \right]$$

$u \rightarrow \infty$

$$P(q) = \frac{2N^2}{u} = \frac{12N}{q^2 a^2} \sim \frac{1}{q^2}$$

$$\left( \frac{1}{q^2} = \text{Transf Fourier de } \rho_2(\vec{r}) \sim \frac{1}{r} \right)$$

**Sixième partie : Équation d'état de films de savon et membranes de lipides**

VI.1) Le volume occupé par une chaîne est  $Na^3$ , c'est aussi en moyenne  $\Sigma h$ , car la couche est dense.

$$h = \frac{Na^3}{\Sigma} = Na \left( \frac{a^2}{\Sigma} \right)$$

Remarque : si  $\Sigma \sim a^2$  la chaîne est complètement étirée !

$$h > R_0 = N^{1/2} a \quad \text{si : } N^{1/2} \left( \frac{a^2}{\Sigma} \right) > 1 \Rightarrow \Sigma < N^{1/2} a^2 \quad \text{où : } D < N^{1/4} a$$

VI.2)

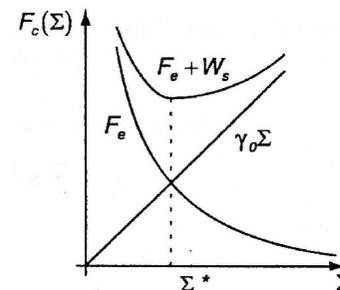
$$W_s = \gamma_0 \Sigma$$

VI.3)

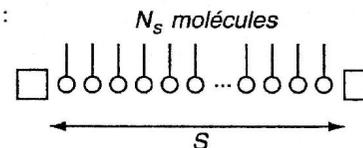
$$F_e = \frac{3}{2} k_B T \frac{h^2}{Na^2}$$

(cf. partie II)

$$F_c = W_s + F_e = \frac{3}{2} k_B T N \left( \frac{a^2}{\Sigma} \right)^2 + \gamma_0 \Sigma$$



VI.4) Monocouche :



$$F_T : \text{énergie libre totale} = N_s F_c \left( \Sigma = \frac{S}{N_s} \right)$$

$$\left( \frac{\partial F_T}{\partial S} \right)_{N_s} = \frac{\partial F_c(\Sigma)}{\partial \Sigma} = \gamma = \gamma_0 - 3 k_B T \frac{Na^4}{\Sigma^3}$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Pi \quad (\text{équation de Langmuir})$$

Avec  $\Pi$  : pression de surface exercée par les molécules du film. On peut la mesurer par des mesures de tension superficielle.

VI.5) Membrane,  $S$  n'est pas fixé a priori, le système optimise son énergie libre :

$$\frac{\partial F_T}{\partial S} = 0 \Rightarrow \gamma = 0$$

la tension est **nulle** !

$$\text{Donc } \Sigma = \Sigma^* \text{ donnée par : } \gamma_0 = 3 k_B T N \frac{a^4}{\Sigma^3} = \frac{3 k_B T}{a^2} N \left( \frac{a^6}{\Sigma^3} \right)$$

$$\Sigma^* = N^{1/3} a^2 \left( \frac{3 k_B T}{\gamma_0 a^2} \right)^{1/3}$$

( $\Rightarrow h^* \approx N^{2/3} a$  (vérifié expérimentalement)).

Remarque :  $\frac{k_B T}{\gamma_0 a^2}$  est d'ordre 1.

Application Numérique :  $N = 20 \quad a = 2 \text{ \AA} \quad \gamma_0 = 30 \text{ mN/m}$

$\Sigma \approx 23 \text{ \AA}^2$ , c'est le bon ordre de grandeur (on compte  $25 \text{ \AA}^2$  par chaîne carbonée).

Septième partie : Dynamique des polymères

VII.1)

$$M \dot{\vec{r}} = -\zeta \dot{\vec{r}} + \vec{f}(t)$$

$$\dot{\vec{r}} = -\frac{\zeta}{M} \dot{\vec{r}} + \frac{1}{M} \vec{f}(t)$$

$\tau = \frac{M}{\zeta}$  est le temps de relaxation des effets inertiels.

$$M = \frac{4}{3} \pi R^3 \times d \quad \zeta = 6\pi \eta_s R$$

$$\tau = \frac{2}{9} \frac{R^2}{\eta_s} d \quad \sim 10^{-11} \text{ s (temps moléculaire)}$$

VII.2) On vérifie directement par dérivation ou on dérive le résultat par la méthode de variation des constantes ou par transformation de Fourier.

VII.3)

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{M^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left\langle \frac{\vec{f}(t') \cdot \vec{f}(t'')}{3A \delta(t'-t'')} \right\rangle \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{t-t''}{\tau}\right)$$

$$= \frac{1}{M^2} 3A \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{2}{\tau}(t-t')\right)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{A\tau}{M^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right)\right]$$

$t \rightarrow \infty \quad \langle v^2 \rangle \rightarrow cte$ ; équilibre de l'énergie à l'équilibre thermodynamique.

$$3 k_B \frac{T}{M} = \frac{3A\tau}{M^2} = \frac{3A}{2M\zeta}$$

$\Rightarrow A = 2 k_B T \zeta$  (théorème de fluctuation - dissipation ou théorème de Nyquist en électricité).

VII.4) a.

$$t \gg \tau = \frac{M}{\zeta} \quad \dot{\vec{r}}(t) = \frac{1}{\zeta} \vec{f}(t)$$

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{1}{\zeta} \int_0^t dt' \dot{\vec{f}}(t') \Rightarrow \langle \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \dot{\vec{f}}(t') \dot{\vec{f}}(t'') \rangle$$

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{6 k_B T}{\zeta} t = 6 \eta t \quad \text{avec: } D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad \text{relation d'Einstein}$$

b. Rouse :

$$\zeta_c = N \zeta_0 \quad D_{rouse} = \frac{k_B T}{N \zeta_0} = \frac{D_0}{N}$$

$D_0$  : coefficient de diffusion moléculaire  $D_0 \sim \frac{k_B T}{6\pi \eta_s a} \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Zimm :  $\zeta_c \sim 6\pi \eta R_0 \quad D = \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 a N^{1/2}}$

$$D_{zimm} \sim \frac{D_0}{N^{1/2}}$$

Pour des chaînes dans un solvant, les pelotes de polymères entraînant le fluide avec elles et se comportant comme des sphères pleines, c'est Zimm qui a raison.

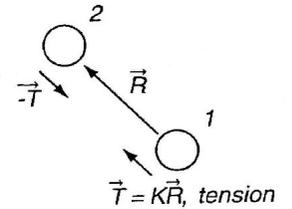
VII.5) a.  $K = \frac{3 k_B T}{Na^2}$  que l'on peut retrouver par le théorème d'équipartition  $\frac{1}{2} K \langle \vec{R}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ .

b.

$$\zeta \dot{\vec{r}}_1 = K \vec{R} + \vec{f}_1(t)$$

$$\zeta \dot{\vec{r}}_2 = -K \vec{R} + \vec{f}_2(t)$$

$$\vec{R} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$



Le temps de relaxation des mouvements internes est :

$$\tau_N \sim \frac{\zeta}{K}$$

$$\tau_{Rouse}^{-1} \sim \frac{k_B T}{Na^2} \frac{1}{6\pi \eta_0 a N} \Rightarrow \tau_{Rouse} \sim \tau_0 N^2 \quad \tau_0 : \text{ temps moléculaire}$$

$$\tau_0 \sim 6\pi \eta_s \frac{a^3}{k_B T} \sim \frac{a^3}{D_0} \sim 4 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad (a = 2 \text{ \AA})$$

$$\tau_{Rouse} = 3,8 \text{ ms!} \quad \text{si : } N = 10^4$$

$$\tau_{Zimm} = \tau_0 N^{3/2} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ s} \quad (N = 10^4)$$

Ces temps croissent très vite avec  $N$ .

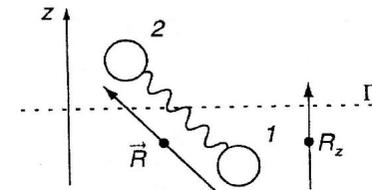
La dynamique des chaînes de polymères est lente à grande échelle.

c.

$$\tau_{Rouse}(p) \sim \tau_0 p^2$$

$$\tau_{Zimm}(p) \sim \tau_0 p^{3/2}$$

$p$  : nombre de monomères dans une sous unité. La dynamique des polymères dépend de l'échelle spatiale, elle est rapide à l'échelle microscopique, d'autant plus rapide qu'elle met en jeu moins de monomères  $\rightarrow$  on a une distribution continue de temps de relaxation.



VII.6) a.

- Pour couper le plan  $\Pi$ , le centre de gravité d'une haltère d'orientation  $\vec{R}$  doit être dans le volume  $A \times R_z$  ( $A$  : aire du plan  $\Pi$ ) ; le nombre d'haltères d'orientation  $\vec{R}$  dans ce volume est :

$$\frac{C}{N} \times \Psi(\vec{R}, t) d^3 \vec{R} \times A \cdot R_z$$



La constante est exacte mais n'est pas demandée, il suffit d'affirmer que d'après les équations, la première en particulier on doit avoir :

$$\zeta g \delta R_z \sim K R_x$$

ou :

$$K \delta R_x \sim \zeta g R_z$$

donc :

$$\langle \delta R_x R_z \rangle = \frac{g\tau}{2} \langle R_z^2 \rangle \approx \frac{g\tau}{2} \frac{k_B T}{K}$$

si  $\langle R_z^2 \rangle$  garde sa valeur à l'équilibre non perturbée par l'écoulement (cas où  $g\tau \ll 1$ ).

En fait, le résultat ci-dessus reste toujours vrai (par hasard ici) quel que soit  $g$ , comme un calcul exact basé sur la résolution (fastidieux mais non difficile) des équations des mouvements, peut le montrer.

On a ainsi, pour la condition initiale particulière  $R_x(t=0) = R_y(t=0) = R_z(t=0) = 0$  qui ne restreint pas la généralité :

$$R_x(t) = \int_0^t dt' \left( g R_z(t') + \frac{1}{\zeta} \Delta f_x(t') \right) \exp \left[ - \left( \frac{t-t'}{\tau} \right) \right]$$

avec :

$$\tau = \frac{\zeta}{2K} \quad \Delta f = \vec{f}_2 - \vec{f}_1$$

et :

$$R_z(t) = \int_0^t dt' \left( \frac{1}{\zeta} \Delta f_z(t') \right) \exp \left[ - \left( \frac{t-t'}{\tau} \right) \right]$$

On a alors, en valeur moyenne, compte tenue des conditions sur les forces aléatoires :

$$\langle R_x(t) R_z(t) \rangle = g \int_0^t \langle R_z(t) R_z(t') \rangle e^{-\frac{(t-t')}{\tau}}$$

et :

$$\langle R_z(t) R_z(t') \rangle = \frac{k_B T}{\zeta} \left[ \exp - \frac{|t-t'|}{\tau} - \exp - \frac{(t+t')}{\tau} \right]$$

soit :

$$\langle R_x(t) R_z(t) \rangle = \frac{k_B T}{K} g \left\{ \frac{\tau}{2} \left( 1 - \exp - \frac{2t}{\tau} - t \exp - \frac{2t}{\tau} \right) \right\}$$

Soit aux temps longs :  $\langle R_x(t) R_z(t) \rangle = \frac{k_B T}{K} \frac{g\tau}{2} = \frac{g\tau}{2} \langle R_z^2 \rangle_0$

On en déduit l'accroissement de viscosité induit par le polymère :

$$\delta\eta = \eta - \eta_s = \frac{\delta\sigma_{xz}}{g} = \frac{C}{N} k_B T \frac{\tau}{2}$$

Dans le modèle de Zimm :

$$\zeta \sim \eta_s R_0 \sim \eta_s a N^{1/2}$$

$$\tau_{Zimm} \sim \frac{\zeta}{K} \sim \frac{Na^2}{k_B T} \zeta$$

$$\delta\eta \sim c \eta_s N^{1/2} a^3 \sim \phi \eta_s N^{1/2}$$

$\phi = c a^3 =$  fraction volumique du polymère.

$$\frac{\delta\eta}{\eta_s} \sim \phi N^{1/2} = \frac{\phi}{\phi^*} \quad \text{avec: } \phi^* = N^{-1/2}$$

concentration de recouvrement des chaînes (cf. I).

(Relation en fait analogue à la loi d'Einstein pour la viscosité de sphères dures).

$$\text{Si } \phi = \phi^* : \quad \frac{\delta\eta}{\eta_s} \sim 1$$

l'effet sur la viscosité est grand avec une quantité de matière minime.

Pour  $c > a^*$ , il faut tenir compte des enchevêtrements et la théorie est plus difficile, mais les effets sont encore plus forts.