Licence de Physique, FIP

Ordres de grandeur

I. Physique des polymères

Mercredi 24 mai

1 Physique des polymères dilués

1.1 Modèle idéal

On considère un polymère dans un solvant. Pour l'instant, ce polymère est supposé être composé de N maillons de longueurs a (longueur totale $L = Na$), attachés l'un au bout de l'autre. Dans ces premières questions, on suppose que les maillons ont des directions indépendantes les unes des autres et qu'ils ne se gênent pas mutuellement. On s'intéresse à la taille moyenne $R = ||\vec{x}_N - \vec{x}_0||$ du polymère, c'est-à-dire la distance entre les deux extrémités de la chaîne.

1. Par une analogie avec un exemple très simple de diffusion que l'on donnera, donner les caractéristiques statistiques de la position relative des deux extrémités $\vec{x}_N - \vec{x}_0$ et l'exposant de *scaling* $\langle R_0 \rangle \propto N^\nu a$ à l'équilibre.
2. Au repos à la température T, le polymère est donc replié en *pelote* et a une taille caractéristique R_0. Supposons que l'on fixe l'une des extrêmités et que l'on tire sur l'autre avec une force f. Soit δR l'allongement du polymère. Par analyse dimensionnelle, relier δR à la force appliquée, à la température et à la taille caractéristique R_0. Que devient cette formule lorsque la force est faible ?

1.2 Modèle de Flory

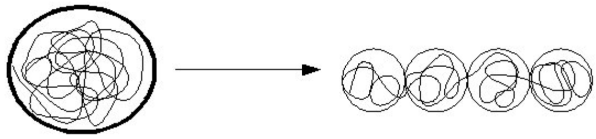
On prend à présent en compte les interactions entre maillons qui ne peuvent donc plus se recouper (volume exclus). On définit alors un volume caractéristique v prenant en compte ces interactions. Soit R la taille caractéristique du polymère.

1.2.1 Propriétés au repos

1. Quelle est l'énergie par maillon ϵ due à ces interactions en fonctions de v, $c = N/R^3$ la concentration en maillons et la température ? Justifier le fait que cette énergie soit prise dans la suite proportionnelle à c.
2. En déduire l'énergie E de la chaîne et sa variation en fonction de N et R.
3. L'entropie est une fonction de R : comment doit-elle varier lorsque R augmente ? À partir de calculs exacts dans le modèle idéal ci-dessus, on peut déterminer l'entropie $S(R) \simeq S_0 - k_B \alpha \frac{R^2}{R_0^2}$ où R_0 est donné par la question 1.1, 1. et α est un paramètre géométrique sans dimension : quel doit alors être son signe ?
4. Minimiser l'énergie libre $F = E - TS$ obtenue en fonction de R pour obtenir la taille caractéristique R_F dans ce modèle en fonction de N et a. Quel est alors l'exposant ν' tel que $R_F \sim N^{\nu'} a$? Vérifier que la chaîne a bien "gonflé" par rapport au cas idéal.

1.2.2 Propriétés sous étirement

1. Lorsque l'on tire sur les extrêmités du polymère en pelote suffisamment, on le "défrise" à des échelles de plus en plus locales :



On appelle *blob* de Pincus l'échelle D en dessous de laquelle une force appliquée f ne peut rien faire, c'est-à-dire la taille des pelotes secondaires formées (cf schéma ci-dessus). Relier D à la force f et à la température par analyse dimensionnelle.

2. En considérant qu'à l'intérieur d'un blob le polymère est au repos, combien un blob de taille D contient-il de maillons ? En déduire la taille R d'un polymère de Flory soumis à une force f. Quel est l'exposant tel que $R \propto f^{\beta}$?
3. On peut retrouver ce résultat en reprenant l'analyse faite en 1.1, 2. et en remplaçant R_0 par R_F. Si on suppose que pour une force suffisamment grande, la taille R doit être proportionnel à N, retrouver le résultat de la question précédente.