

EXAMEN

DURÉE : 3H ; DOCUMENTS ET CALCULATRICES INTERDITS

Barème indicatif : I sur 7 points, II sur 7 points et III sur 6 points

I Autour du “théorème de fluctuation”

N.B. Les différentes questions sont, dans une large mesure, indépendantes.

On considère un système classique hamiltonien, initialement à l'équilibre thermique à la température T . Le but de ce problème est de montrer que la différence d'énergie libre entre deux états du système peut se calculer par certaines moyennes *hors de l'équilibre*, prises sur un grand nombre de répétitions d'une même expérience où un paramètre λ , extérieur au système, est modifié (il peut s'agir du volume du système ou de toute autre quantité contrôlée par l'expérimentateur). Entre l'instant initial $t = 0$ et l'instant final t_f , λ varie ainsi de $\lambda = 0$ (le système est alors dans l'état macroscopique A_0) à $\lambda = 1$ (le système est alors dans l'état macroscopique A_1), suivant une loi $\lambda(t)$ spécifiée une fois pour toutes. Durant cette opération, le travail reçu par le système est

$$W = \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) \quad (1)$$

où $\Gamma(t)$ désigne le point de l'espace des phases caractérisant le système à l'instant t , et \mathcal{H}_λ est le Hamiltonien, paramétré par λ . On notera Z_λ la fonction de partition associée au Hamiltonien \mathcal{H}_λ à la température T . D'une réalisation à l'autre de l'expérience (amenant ainsi le système de l'état A_0 à l'état A_1), le travail W fluctue, par exemple parce que les conditions initiales en $t = 0$ correspondent à des points $\Gamma(0)$ différents de l'espace des phases. On notera $\overline{(\dots)}$ les valeurs moyennes sur toutes les réalisations possibles du protocole expérimental encodé dans la fonction $\lambda(t)$, protocole qu'il n'est pas utile de préciser. On suppose désormais qu'à $t = 0$, le système est déconnecté du thermostat qui assurait l'équilibre thermique et évolue donc ensuite suivant les équations de Hamilton.

1. L'égalité de Jarzynski

(a) On a

$$\overline{e^{-\beta W}} = \int e^{-\beta W} \rho(\Gamma(0)) d\Gamma(0) \quad (2)$$

où $\beta^{-1} = kT$ et où l'intégrale porte sur l'intégralité de l'espace des phases. Donner l'expression de la densité de probabilité $\rho(\Gamma(0))$.

(b) Dans l'expression (2), le travail W ne dépend que de $\Gamma(0)$. En utilisant la définition (1), et en invoquant certaines propriétés des systèmes hamiltoniens, montrer que

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \Delta\phi}. \quad (3)$$

Quel est le sens de la fonction $\Delta\phi$? L'identité (3) porte le nom d'égalité de Jarzynski, et nous admettons qu'elle reste valable lorsque le système reste couplé au thermostat durant l'expérience.

(c) Déduire de (3) une inégalité entre \overline{W} et $\Delta\phi$. Que signifie-t-elle?

2. Cas limites

(a) Dans la limite réversible (où $t_f \rightarrow \infty$ et où on peut considérer le système à l'équilibre thermique à tout moment), que doit valoir \overline{W} ? En quoi ce résultat est-il compatible avec l'égalité (3)?

- (b) (plus difficile) Nous nous proposons de vérifier explicitement le résultat de la question précédente. D'une manière générale, relier W à une intégrale de $\partial\mathcal{H}_\lambda/\partial\lambda$ et montrer que

$$\frac{\partial \log Z_\lambda}{\partial \lambda} = -\beta \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \quad (4)$$

où l'on précisera le sens de la moyenne $\langle \dots \rangle_\lambda$. Conclure.

- (c) Inversement, dans la limite où la transformation est instantanée ($t_f \rightarrow 0^+$), l'égalité (3) prend un sens particulier. Dans ces conditions, on a en effet

$$W = \mathcal{H}_1(\Gamma(0)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) \quad (5)$$

et on pourra remarquer que la définition (2) donne $\overline{e^{-\beta W}} = \langle e^{-\beta W} \rangle_0$. Montrer que l'on retrouve l'égalité de Jarzynski.

3. La relation de Crooks

On note $p(W)$ la densité de probabilité du travail W , obtenue sur l'ensemble des réalisations possibles du protocole expérimental. On a ainsi

$$\overline{e^{-\beta W}} = \int e^{-\beta W} p(W) dW. \quad (6)$$

Il est possible de montrer une relation plus générale que celle de Jarzynski, et qui relie la loi de probabilité $p_F(W)$ dans le cas de l'expérience "directe", à la loi $p_B(W)$ caractérisant le processus "inverse" (F pour "forward", et B pour "backward", où donc le système passe de l'état A_1 à l'état A_0 , lorsque l'on fait varier λ de 1 (en $t = 0$) à 0 (en $t = t_f$) suivant la loi $\lambda(t_f - t)$).

- (a) D'une manière générale, on peut définir la densité de probabilité d'une variable aléatoire par la valeur moyenne d'une distribution de Dirac, ce qui donne ici pour la densité $p_F(W)$:

$$p_F(W) = \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta \mathcal{H}_0(\Gamma(0))} \delta(W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))) d\Gamma(0). \quad (7)$$

Dans ces conditions, comment définit-on $p_B(W)$?

- (b) En déduire la relation

$$p_F(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta \Delta F} p_B(-W), \quad (8)$$

où ΔF est la différence des énergies libres $F(A_1) - F(A_0)$. On suppose de nouveau que lors de la transformation, le système est découplé du thermostat, et on admettra que le résultat reste vrai dans le cas où le système reste en contact avec le bain thermique.

- (c) Montrer que la relation (8) redonne l'égalité de Jarzynski (3).
 (d) Discuter succinctement la limite réversible.

4. Le cas des fluctuations gaussiennes

On s'intéresse ici uniquement au processus direct ("forward"). Dans la limite où la transformation est suffisamment lente (sans toutefois être nécessairement réversible), la distribution $p(W)$ est une gaussienne. On note \overline{W} sa moyenne, et σ son écart-type.

- (a) Montrer que l'égalité (3) implique que

$$\overline{W} = \Delta F + \alpha \beta \sigma^2 \quad (9)$$

où α est une constante dont on précisera la valeur.

- (b) En quoi la relation précédente peut-elle être qualifiée de relation de fluctuation-dissipation ? Discuter le cas limite des processus réversibles.

5. ... où l'on mesure la longueur de la flèche du temps ...

On rappelle l'expression de la distance de Kullback-Leibler entre deux lois de probabilité discrètes $\{p_i\}$ et $\{q_i\}$:

$$D(p||q) = \sum_i p_i \log \left(\frac{p_i}{q_i} \right). \quad (10)$$

Généraliser cette définition dans le cas continu, et donner l'expression de la distance entre les lois de probabilité $p_F(W)$ et $p_B(-W)$. Mettre ainsi au jour un lien entre la discernabilité des protocoles directs et inverse d'une part (mesurée par leur distance), et l'irréversibilité du processus d'autre part.

6. Application à une expérience sur molécule unique

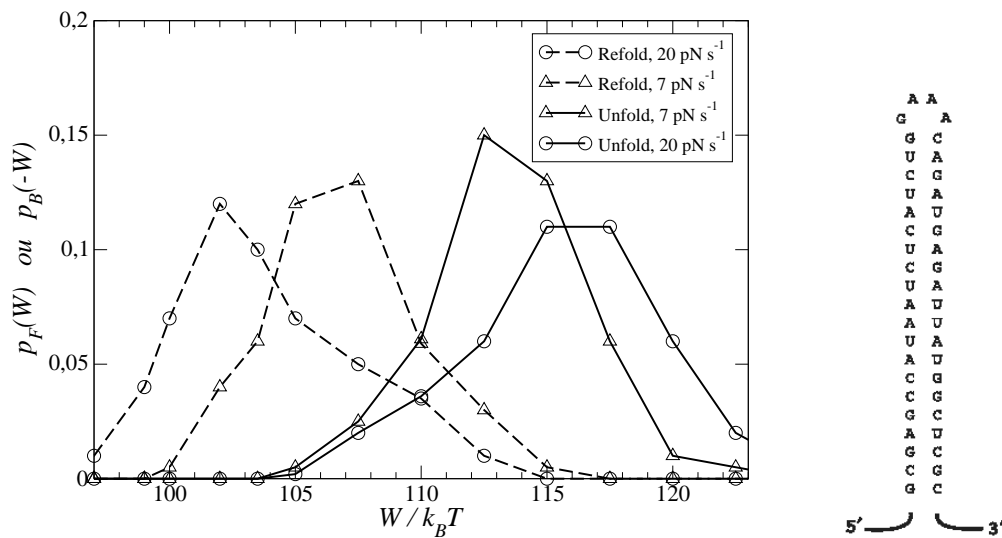


FIG. 1 – A gauche : tracés des densités de probabilité $p_F(W)$ (courbes continues) et $p_B(-W)$ (courbes en pointillés) dans une expérience de dépliement/repliement d'un brin ARN. A droite : le brin d'ARN dans sa configuration "épingle à cheveux" ("hairpin"). D'après Collin *et al.*, Nature **437**, 231 (2005).

La figure 1 représente les distributions de travail mesurées dans des expériences mettant en jeu un brin d'ARN, dont l'état stable a la forme d'une épingle à cheveux (état replié, "hairpin"). Le brin est soumis à une tension mécanique à ses deux extrémités (notées 3' et 5' sur la figure 1), qui permet de le déplier ("unfold"). Le processus inverse est spontané (il met en jeu des valeurs de W négatives); il s'agit du repliement du brin ("refold"). Les résultats représentés ont été obtenus avec deux protocoles expérimentaux différents : l'un rapide (données à 20 pN s^{-1} , correspondant aux cercles), et l'autre lent (données à 7 pN s^{-1} , correspondant aux triangles).

- En invoquant la relation de Crooks, on peut directement lire sur la figure la variation d'énergie libre mise en jeu dans le dépliement du brin. Quelle est-elle ?
- Comment expliquer le décalage entre les courbes de dépliement et de repliement ? Les données de la figure 1 sont-elles compatibles avec l'ensemble des résultats obtenus dans les questions précédentes ?

Références :

- *Nonequilibrium equality for free energy differences*, C. Jarzynski, Physical Review Letters **78**, 2690 (1997).
- *Entropy production fluctuation theorem and the non-equilibrium work relation for free energy differences*, G.E. Crooks, Physical Review E **60**, 2721 (1999).

II Forme des gouttes

La question 3 est indépendante des précédentes.

On s'intéresse à la forme d'une goutte posée sur un substrat dans un champ de pesanteur \mathbf{g} . Pour simplifier, on supposera la goutte invariante par translation selon une direction parallèle au substrat, et perpendiculaire au plan de la figure 2 : on est alors ramené à un problème à deux dimensions, où la goutte est entièrement caractérisée par son profil $\zeta(x)$ (cf figure 2). Dans toute la suite, on se placera dans le cas où la dimension de la goutte dans la direction perpendiculaire à la feuille est de longueur unité.

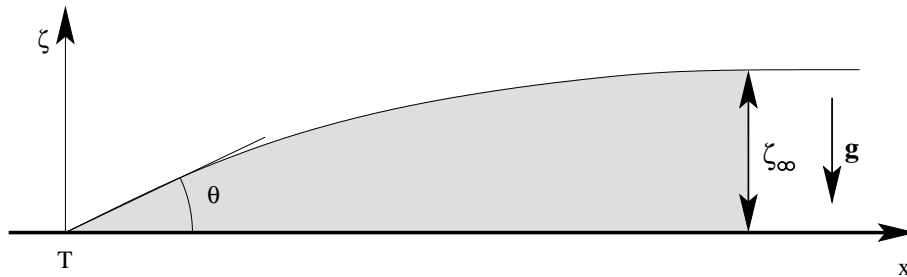


FIG. 2 – Profil d'une goutte posée sur un substrat.

On appelle respectivement γ_{LV} , γ_{SL} et γ_{SV} les tensions d'interface entre le liquide et la vapeur, le substrat et le liquide, et le substrat et la vapeur. On rappelle l'interprétation en terme de force d'une tension d'interface γ , représentée schématiquement sur la figure 3 : la partie droite de l'interface (vue de dessus) exerce sur la partie gauche une force par unité de longueur γ .

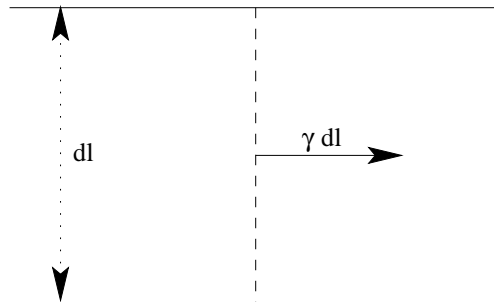


FIG. 3 – Force due à la tension d'interface.

Pour les applications numériques, on prendra les valeurs pour l'eau : $\gamma_{LV} = 70 \text{ mN m}^{-1}$ et une densité $\rho_L = 1000 \text{ kg m}^{-3}$.

1. Relation de Young-Dupré

La ligne de contact est la ligne où se rejoignent les trois interfaces (point T sur la figure 2). En écrivant l'équilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact, donner la relation entre l'angle de contact θ (défini sur la figure 2) et les trois tensions d'interface.

2. Forme macroscopique de la goutte

- Pour une goutte suffisamment petite, on peut négliger les forces de pesanteur. Justifier, sans calcul, la forme que prend la goutte.
- Pour une goutte suffisamment volumineuse, les forces de pesanteur ont tendance à aplatir le sommet. On suppose dans cette question que la goutte atteint une hauteur constante ζ_∞ (à droite sur la figure 2).
 - Soit P_∞ la pression dans la vapeur au sommet de la goutte. Ecrire à l'équilibre mécanique les profils des pression dans la vapeur ($P_V(z)$) et dans le liquide ($P_L(z)$) en fonction de la hauteur z au dessus du substrat et des densités de la vapeur (ρ_V) et du liquide (ρ_L).

- ii. On suppose $\rho_V \ll \rho_L$. Quelle est la résultante horizontale des forces de pression exercées sur la portion de la goutte en gris sur la figure 2 ?
 - iii. Ecrire sans calcul la résultante des forces capillaires sur la portion de la goutte en gris sur la figure 2 (cette résultante est horizontale).
 - iv. En écrivant l'équilibre mécanique de la portion de la goutte en gris sur la figure 2, déterminer la hauteur maximale de la goutte, ζ_∞ , en fonction de γ_{LV} , ρ_L , g et θ .
 - v. *Application numérique.* On renverse un verre d'eau sur une table. L'angle de contact est $\theta = 5^\circ$. Estimer la taille de la flaque.
- (c) Donner sans calcul la taille caractéristique qui sépare les deux régimes précédents. Estimer sa valeur pour l'eau.

3. Forme du bord de la goutte

Après les considérations macroscopiques précédentes, on s'intéresse aux détails microscopiques au voisinage de la ligne de contact (point T sur la figure 2). On étudie une goutte très mince et très étendue, qui forme un film sur le substrat. Elle mouille partiellement le substrat, et présente avec celui-ci un angle de contact *macroscopique* θ , avec $0 < \theta \ll 1$. Le terme *macroscopique* indique que cet angle est un angle apparent, observé suffisamment loin de la ligne de contact (voir figure 4). Très près de cette ligne, les interactions avec le substrat modifient le profil, d'une façon que l'on cherche à préciser.

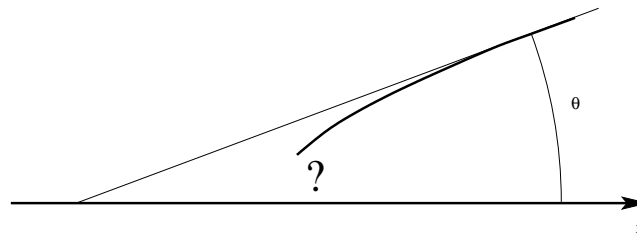


FIG. 4 – Déformation du bord de la goutte.

On admet que l'énergie libre d'une goutte de profil $\zeta(x)$ ($0 \leq x \leq x_M$) s'écrit :

$$f = f_0 + \int_0^{x_M} dx \left[C + \frac{A}{12\pi\zeta^2} + K \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 + G(\zeta) \right] \quad (11)$$

où f_0 , C , A , et K sont des constantes. On supposera $A > 0$.

(a) Interprétation des différents termes

- i. $G(\zeta) dx$ est l'énergie potentielle de pesanteur de la tranche de film comprise entre x et $x + dx$. Exprimer $G(\zeta)$.
- ii. Le terme C représente l'excès d'énergie d'interface du substrat couvert d'un film très épais et d'épaisseur constante par rapport au substrat sec. Exprimer C en fonction des tensions d'interface.
Le terme $A/(12\pi\zeta^2)$ est inclus pour tenir compte des interactions de Van der Waals qui deviennent non négligeables pour les films minces. On ne demande pas de le justifier.
- iii. Le terme $K(d\zeta/dx)^2$ correspond à l'énergie liée à l'excès d'aire de l'interface liquide-vapeur entre un film quelconque et un film d'épaisseur constante. On rappelle que, pour une courbe $\zeta(x)$, la longueur d'une section infinitésimale est donnée par l'abscisse curviligne ds qui vérifie : $(ds)^2 = (dx)^2 + (d\zeta)^2$. En déduire l'expression de K .

(b) Profil de la goutte à l'équilibre

- i. La goutte est en équilibre avec un thermostat. On suppose le liquide incompressible et peu volatil, si bien que le volume et le nombre de particules de la goutte sont fixés. Quel est le potentiel thermodynamique adapté au problème ? Comment déterminer l'équilibre ?
- ii. Etablir l'équation différentielle vérifiée par $\zeta(x)$ à l'équilibre. NB : pour simplifier les calculs, on admettra que l'on n'a besoin d'imposer de contrainte ni sur la conservation du volume total de la goutte, ni sur la conservation du nombre de particules.
- iii. Montrer que l'équation différentielle précédente peut s'intégrer en :

$$K \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{\gamma_{LV}}{2} \left(\frac{a}{\zeta} \right)^2 + G(\zeta) + D \quad (12)$$

où D est une constante d'intégration que l'on ne cherchera pas à déterminer. Donner l'expression de a .

- iv. *Application numérique.* Pour l'eau sur la plupart des solides, $A \simeq 10^{-19}$ J. Estimer a .

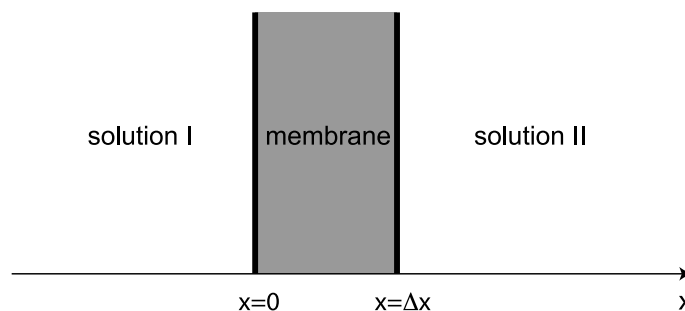
On cherche à résoudre l'équation (12) au voisinage de la ligne de contact. On peut alors négliger $G(\zeta)$, ce que l'on fera dans toute la suite.

- v. En admettant que $D = \gamma_{LV} \theta^2 / 2$, déterminer le profil de la goutte ζ en fonction de x , a et θ . Tracer son allure.
- vi. Le raisonnement précédent est valable pour $d\zeta/dx \ll 1$. A quelle condition sur ζ le profil trouvé à la question précédente est-il acceptable ?
- vii. Estimer la hauteur à partir de laquelle le profil s'écarte d'une droite.
Application numérique. Estimer sa valeur pour $A \simeq 10^{-19}$ J et $\theta = 1^\circ$.
- viii. On s'intéresse enfin à la limite de mouillage total, $\theta \rightarrow 0$. En admettant que $D = 0$, résoudre l'équation (12) et déterminer le profil de la goutte ζ en fonction de x et a . Tracer son allure.

Référence : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, Belin, 2002.

III Propriétés de filtration d'une membrane

On considère une membrane d'épaisseur Δx séparant deux compartiments. Les compartiments contiennent une solution composée d'un solvant (dont on néglige la compressibilité) et d'un soluté neutre en faible concentration (solution diluée). On note n^I la concentration volumique de soluté dans le compartiment I et n^{II} la concentration dans le compartiment II . De même, on note c^I la fraction relative de soluté dans le compartiment I (quantité sans dimension) et c^{II} la fraction relative dans le compartiment II (et ainsi de suite pour toutes les grandeurs utilisées). La concentration de chaque compartiment est supposée uniforme dans le compartiment. De façon générale on notera avec Δ les différences de toute quantité entre le compartiment II et le I : par exemple $\Delta c = c^{II} - c^I$. La température T est constante et uniforme. On simplifie le problème en supposant que toutes les variations ont lieu seulement selon la coordonnée x . On notera v et v_s les volumes par particule du soluté et du solvant respectivement (et de façon générale on notera avec un indice s les propriétés du solvant). On rappelle les résultats suivants, valables pour les



solutions diluées :

$$\begin{aligned}\mu_s &= \mu_0(T, P) - kT c \\ \mu &= \psi(P, T) + kT \log c,\end{aligned}$$

où μ_0 est le potentiel chimique du solvant pur, et l'énergie ψ n'est pas précisée.

1. Dans le cas d'une membrane perméable au solvant et imperméable au soluté, donner l'expression de la différence de pression $\Delta\pi$ entre les deux compartiments lorsque l'on se place à l'équilibre thermodynamique. On exprimera $\Delta\pi$ en fonction de Δc puis de Δn . Comment appelle-t-on $\Delta\pi$ usuellement ?

On considère maintenant une membrane générale pouvant éventuellement laisser passer le soluté. Dans une situation hors d'équilibre, les potentiels chimiques de chaque quantité ont des valeurs différentes dans les deux solutions. Il peut donc apparaître des courants entre les deux compartiments. On note J la densité de courant de soluté (selon x) et J_s la densité de courant de solvant dans la membrane. Les potentiels chimiques μ et μ_s sont supposés continus en $x = 0$ et $x = \Delta x$.

2. Ecrire le taux volumique local \dot{s} de création d'entropie dans la membrane en fonction de la température T , des courants J , J_s et des potentiels chimiques μ et μ_s .
3. Dans le cas stationnaire, comment les courants varient-ils avec x ?
4. Dans le cas stationnaire, en intégrant sur l'épaisseur de la membrane, donner l'expression du taux de création d'entropie (noté σ) par unité de surface de membrane en fonction de μ , μ_s , J , J_s et T .

Dans la suite, on suppose Δx faible et on tire avantage de l'expression obtenue précédemment pour σ .

5. Ecrire $\Delta\mu_s$ en fonction (entre autres) de ΔP , la différence de pression entre les deux compartiments, et de $\Delta\pi$ (calculé à la question 1).
6. Montrer que $v = \left. \frac{\partial\psi}{\partial P} \right|_T$. On supposera v indépendant de la pression dans ce qui suit.
7. Ecrire l'expression de $\Delta\mu$ en fonction de ΔP et $\Delta\pi$. On introduira la concentration moyenne $\bar{n} = (n^H + n^I)/2$ et on supposera par ailleurs que $\Delta n \ll \bar{n}$.
8. En déduire que le taux de création d'entropie σ peut s'écrire :

$$\sigma T = -(J_s v_s + J v) \Delta P - \left(\frac{J}{\bar{n}} - v_s J_s \right) \Delta\pi. \quad (13)$$

On note $J_1 = (v_s J_s + v J)$ et $J_2 = \left(\frac{J}{\bar{n}} - v_s J_s \right)$.

9. Quelle est l'interprétation physique du courant J_1 ?
10. Compte-tenu de $\Delta n \ll \bar{n}$, exprimer le flux J_2 en fonction des vitesses moyenne du soluté et du solvant (notées u et u_s respectivement) dans la membrane. En déduire une interprétation physique du flux J_2 .
11. Dans la même approximation, écrire J_1 en fonction de u_s . Préciser l'interprétation de J_1 .
12. On écrit les courants sous la forme :

$$J_1 = -L_{11} \Delta P - L_{12} \Delta\pi \quad (14)$$

$$J_2 = -L_{21} \Delta P - L_{22} \Delta\pi \quad (15)$$

Justifier cette expression et donner les propriétés des coefficients L_{ij} introduits, en précisant (sans démonstration) l'origine physique de ces propriétés.

13. On suppose dans cette question que $\Delta\pi = 0$. Comment est-ce réalisé expérimentalement ? Donner une interprétation physique des coefficients L_{11} et L_{21} . On notera $r = -\frac{L_{21}}{L_{11}}$. Donner l'expression du rapport u/u_s en fonction de r . Discuter les propriétés de la membrane en fonction de la valeur de r .
14. Exprimer J en fonction de ΔP et $\Delta\pi$.
15. A quelles conditions sur les coefficients L_{ij} la membrane se comporte-t-elle comme une membrane semi-perméable idéale ?

16. Exprimer J sous la forme

$$J = aJ_1 - \omega\Delta\pi \quad (16)$$

en précisant les expressions de a et ω . Quel est le signe de ω ? Donner une interprétation de ce coefficient.

17. On fixe $J_1 = 0$. Comment est-ce réalisé expérimentalement? Donner l'évolution temporelle de $\Delta\pi$. On fera intervenir V^I et V^{II} , les volumes macroscopiques des deux compartiments, ainsi que la surface de la membrane.

18. Proposer une méthode expérimentale pour mesurer r et ω .