

CORRECTION DU DEVOIR À LA MAISON

I Relations de Jarzynski et de Crooks

1. L'égalité de Jarzynski

- (a) Le système est initialement à l'équilibre thermique à la température T : $\rho(\Gamma) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_0(\Gamma)}}{Z_0}$
- (b) En remplaçant $W = \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0))$ dans la définition de $\overline{e^{-\beta W}}$, il vient

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

La dernière égalité a été obtenue par changement de variables $\Gamma(0) \equiv \{\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)\} \rightarrow \Gamma(t) \equiv \{\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)\}$. Les équations de Hamilton assurent que ce changement de variables est de jacobien unité. C'est une facette du théorème de Liouville, et plus précisément, de la nullité de la divergence du vecteur vitesse \vec{V} dans l'espace des phases :

$$\text{div } \vec{V} = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right) = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = 0. \quad (2)$$

En définitive, le membre de droite de l'équation (1) s'écrit Z_1/Z_0 , et compte tenu de la relation $F_\lambda = -kT \log Z_\lambda$, on a

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

où $\Delta F = F_1 - F_0 = F(A_1) - F(A_0)$. C'est un résultat doublement remarquable qui (a) relie la différence d'énergie libre (propriété d'équilibre), à une moyenne prise sur un ensemble de mesures *hors de l'équilibre* et (b) affirme que le membre de gauche est indépendant du protocole expérimental.

- (c) Nous invoquons ici la convexité de la fonction exponentielle : $\overline{e^{-\beta W}} \geq e^{-\beta \overline{W}}$, qui implique $\overline{W} \geq \Delta F$. On retrouve le second principe de la thermodynamique.

2. Cas limites

- (a) Dans la limite réversible, chaque expérience doit donner le même résultat : $W = \overline{W} = \Delta F$. Ainsi, la distribution des W doit être une distribution de Dirac $\delta(W - \overline{W})$, et la relation de Jarzynski donne $\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \overline{W}} = e^{-\beta \Delta F}$, comme attendu.
- (b) Le Hamiltonien dépend du temps via le point de l'espace des phases $\Gamma(t)$. A défaut de rigueur, on peut paramétrer cette dépendance temporelle par λ , et écrire que la différence des hamiltoniens est simplement l'intégrale de la dérivée par rapport à λ :

$$W \equiv \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) = \int_0^1 \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(\Gamma(\lambda))}{\partial \lambda} d\lambda, \quad (4)$$

où la dernière intégrale signifie implicitement que l'on somme sur le "chemin" complet $\lambda(t)$. Plus précisément, cela signifie :

$$W = \int_0^{t_f} \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(\Gamma(t))}{\partial \lambda} dt. \quad (5)$$

Dans la limite quasi-statique, cette quantité ne fluctue plus, et prend la valeur

$$\overline{W} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda. \quad (6)$$

où $\langle \dots \rangle_\lambda$ désigne la moyenne canonique de poids $\exp(-\beta\mathcal{H}_\lambda)/Z_\lambda$. Reste à relier ce résultat à l'énergie libre :

$$\frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} = -kT \frac{\partial \log Z_\lambda}{\partial \lambda} = -kT \frac{1}{Z_\lambda} \int \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\beta\mathcal{H}_\lambda(\Gamma)} d\Gamma = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda. \quad (7)$$

Revenant à l'équation (6), il vient $\overline{W} = \int_0^1 \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda = \Delta F$.

(c) Avec $W = \mathcal{H}_1(\Gamma(0)) - \mathcal{H}_0(\Gamma(0))$, on a

$$\overline{e^{-\beta W}} = \left\langle e^{-\beta W} \right\rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1} d\Gamma = \frac{Z_1}{Z_0} = e^{-\beta\Delta F}. \quad (8)$$

3. La relation de Crooks

(a) Pour le processus inverse, le système passe du point $\Gamma(t_f)$ au point $\Gamma(0)$, et le travail reçu est $W = \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))$, d'où :

$$p_B(W) = \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} \delta \{W - \mathcal{H}_0(\Gamma(0)) + \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))\} d\Gamma(t_f). \quad (9)$$

(b) Revenons à la définition de p_F :

$$\begin{aligned} p_F(W) &\equiv \frac{1}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_0(\Gamma(0))} \delta \{W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))\} d\Gamma(0) \\ &= \frac{\exp(\beta W)}{Z_0} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} \delta \{W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))\} d\Gamma(0) \\ &= \exp(\beta W) \frac{Z_1}{Z_0} \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta\mathcal{H}_1(\Gamma(t_f))} \delta \{W - \mathcal{H}_1(\Gamma(t_f)) + \mathcal{H}_0(\Gamma(0))\} d\Gamma(t_f) \\ &= \exp(\beta W) \frac{Z_1}{Z_0} p_B(-W), \end{aligned}$$

où de nouveau un changement de variable (de jacobien 1) a été effectué entre les positions/impulsions à $t = 0$, et ces mêmes quantités à $t = t_f$. En définitive :

$$\boxed{p_F(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta\Delta F} p_B(-W)}. \quad (10)$$

(c) On intègre (10) pour toutes les valeurs possibles de W :

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_F(W) e^{-\beta W} dW = e^{-\beta\Delta F} \int_{-\infty}^{\infty} p_B(-W) dW = e^{-\beta\Delta F} \int_{-\infty}^{\infty} p_B(W') dW' = e^{-\beta\Delta F}, \quad (11)$$

ce qui redonne bien l'égalité de Jarzynski.

(d) Dans la limite réversible, W devient une variable certaine (égale à ΔF pour le protocole direct, et $-\Delta F$ pour le protocole inverse). On a alors

$$p_F(W) = \delta(W - \Delta F), \quad p_B(W) = \delta(W + \Delta F). \quad (12)$$

La relation de Crooks est vérifiée.

4. Le cas des fluctuations gaussiennes

(a) Avec

$$p_F(W) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left\{ -\frac{(W - \overline{W})^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (13)$$

on calcule

$$\overline{e^{-\beta W}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \underbrace{-\beta W - \frac{(W - \overline{W})^2}{2\sigma^2}}_{-\beta\overline{W} + \beta^2\sigma^2/2 - \frac{[W - (\overline{W} - \beta\sigma^2)]^2}{(2\sigma^2)}} \right\} dW = \exp \left(-\beta\overline{W} + \frac{\beta^2\sigma^2}{2} \right). \quad (14)$$

L'égalité de Jarzynski permet donc d'écrire

$$\beta\Delta F = \beta\overline{W} - \frac{\beta^2\sigma^2}{2} \quad \text{soit encore} \quad \boxed{\overline{W} = \Delta F + \frac{\beta\sigma^2}{2}}. \quad (15)$$

On trouve donc $\alpha = 1/2$, et $\overline{W} \geq \Delta F$, comme il se doit.

- (b) On peut considérer $W_{\text{diss}} \equiv \overline{W} - \Delta F$ comme le travail dissipé, qui quantifie l'irréversibilité de la transformation. Puisque $W_{\text{diss}} = \beta\sigma^2/2$, on a montré que le travail dissipé est relié aux fluctuations du travail d'une réalisation à l'autre de l'expérience, via l'écart-type σ . Dans la limite réversible, on a $\sigma = 0$ (on retrouve ainsi que p est une distribution de Dirac).

Remarque : si p_F est gaussienne, alors p_B l'est également. Plus précisément :

$$\begin{aligned} & p_F(W) \text{ gaussienne,} & \text{moyenne } \overline{W}_F = \Delta F + \frac{\beta\sigma^2}{2}, & \text{écart-type } \sigma \\ \Rightarrow & p_B(W) \text{ gaussienne,} & \text{moyenne } \overline{W}_B = -\Delta F + \frac{\beta\sigma^2}{2}, & \text{écart-type } \sigma \\ \Rightarrow & p_B(-W) \text{ gaussienne,} & \text{moyenne } -\overline{W}_B = \Delta F - \frac{\beta\sigma^2}{2}, & \text{écart-type } \sigma \end{aligned}$$

Les tracés de $p_F(W)$ et $p_B(-W)$ sont alors symétriques par rapport à la valeur $W = \Delta F$, et décalés l'un par rapport à l'autre de $\beta\sigma^2$. On notera enfin que dans le cas réversible, $p_F(W)$ et $p_B(-W)$ coïncident.

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

La distance de Kullback-Leibler en question s'écrit, d'après la relation de Crooks

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_F(W) \log \left[\frac{p_F(W)}{p_B(-W)} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} p_F(W) \beta[W - \Delta F] = \beta(\overline{W} - \Delta F) = \beta W_{\text{diss}}, \quad (16)$$

ce qui établit un lien –remarquable– entre l'irréversibilité d'une part, et la discernabilité des protocoles directs et inverses d'autre part.

6. Application à une expérience sur molécule unique

- (a) La relation de Crooks (10) indique que les graphes de $p_F(W)$ et de $p_B(-W)$ doivent se croiser précisément en $W = \Delta F$. C'est une contrainte forte, bien vérifiée sur les données de la figure de l'énoncé. On lit ainsi $\Delta F \simeq 110kT$.
- (b) Le décalage s'explique par le second principe, qui implique $\overline{W}_F \geq \Delta F$, $\overline{W}_B \geq -\Delta F$, d'où $-\overline{W}_B < \overline{W}_F$. On peut considérer ce décalage comme une autre mesure de la longueur de la flèche du temps.

Les données sont compatibles avec l'ensemble des résultats obtenus. Toutefois, l'hypothèse des fluctuations gaussiennes ne tient pas. Prenons les mesures à $7 pN s^{-1}$, qui donnent des distributions *a priori* (très) approximativement gaussiennes. On lit un écart-type $\beta\sigma$ de l'ordre de 5, ou un peu plus (par exemple, les flèches horizontales représentées sur la Figure 1 sont de longueur 7). Dans ces conditions, les maxima des distributions p_F et p_B devraient être séparés de $(\beta\sigma)^2$, soit 25, ce qui n'est pas le cas, voir la Figure 1. On peut également noter un étalement (σ) plus important pour le protocole "rapide" à $20 pN s^{-1}$, qui est donc plus irréversible, comme on devait s'y attendre.

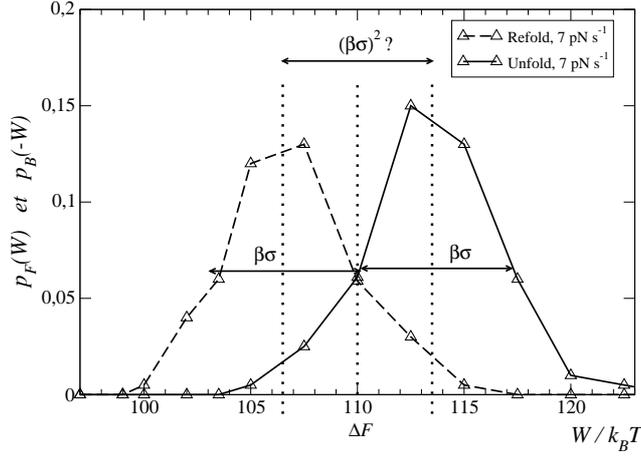


FIG. 1 – Tracés des densités de probabilité $p_F(W)$ (courbe continue) et $p_B(-W)$ (en pointillés) pour l'expérience faite à 7 pN s^{-1} . La longueur des flèches horizontales a été prise égale à 7.

II Modèle de Ruckenstein et Nagarajan pour les micelles

L'énoncé est inspiré de E. Ruckenstein et R. Nagarajan, *Journal of Physical Chemistry* **79**, 2622 (1975).

1. Dans l'ensemble isotherme-isobare, le potentiel thermodynamique pertinent est l'enthalpie libre : $\mathcal{R} = G(N, P, T)$
2. En règle générale, $G = \sum_i \mu_i N_i$ (avec les notations usuelles) d'où

$$\mathcal{R} = \mu_A N_A + \mu_S N_S + \sum_{g=2}^{\infty} \mu_g N_g. \quad (17)$$

3. Puisque $N = N_A + \sum_{g=2}^{\infty} g N_g$, on a $D = N_S + N + \sum_{g=2}^{\infty} (1-g) N_g$.
4. \mathcal{R} peut être vu comme une fonction de l'ensemble $\{N_g\}_{g \geq 2}$ (qui fixe alors N_A puisque N est imposé). A l'équilibre, \mathcal{R} doit être minimale, sous la contrainte de N , pression et température fixés. Pour être complet, on peut rajouter la contrainte $\sum_g g N_g \leq N$, qui assure $N_A \geq 0$.
5. Nous cherchons ici à minimiser l'enthalpie libre \mathcal{R} . Dans ce processus, les paramètres que sont N , N_S , $T \dots$ sont maintenus constants. Dans la différentielle

$$d\mathcal{R} = N_A d\mu_A + N_S d\mu_S + \sum_g N_g d\mu_g + \mu_A dN_A + \sum_g \mu_g dN_g, \quad (18)$$

il est inutile de calculer les 3 premiers termes du membre de droite, puisqu'ils sont nuls en vertu de la relation de Gibbs-Duhem (P et T sont fixés ici). Par ailleurs, la contrainte de N fixé impose $dN_A + \sum_g g dN_g = 0$, d'où

$$d\mathcal{R} = \sum_{g=2}^{\infty} (\mu_g - g\mu_A) dN_g \quad \Rightarrow \quad \mu_g = g\mu_A \quad \forall g \geq 2. \quad (19)$$

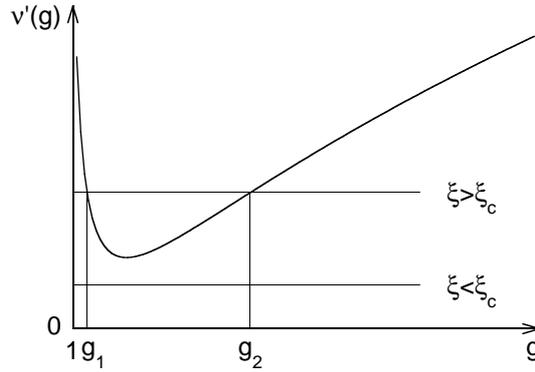
On peut retrouver ce résultat très directement en travaillant directement sur $d\mathcal{R} = \sum_i \mu_i dN_i$, sans passer par \mathcal{R} . Finalement, la distribution d'équilibre s'écrit :

$$\boxed{N_g = D \xi^g \exp\left(-\frac{\nu(g)}{kT}\right)} \quad \text{avec} \quad \boxed{\xi = \frac{N_A}{D} \exp[(\mu_A^0 - \mu_B^0)/kT]}. \quad (20)$$

6. Lorsque les micelles sont distribuées suivant la loi optimale, l'enthalpie libre doit être stationnaire vis-à-vis d'un changement de composition compatible avec les contraintes. Par exemple, si l'on associe g molécules amphiphiles pour former une g -micelle, on doit avoir $\delta\mathcal{R} = 0 = -g\mu_A + \mu_g$. On retrouve bien le résultat de la question précédente. On peut également former une $(g-1)$ -micelle en faisant passer une molécule d'une g -micelle dans la phase dispersée : $\delta\mathcal{R} = -\mu_g + \mu_{g-1} + \mu_A = 0$, ce qui redonne la même information...

7. (a) $\frac{d(N_g/D)}{dg} = \xi^g \exp(-\nu/kT) [\log \xi - \nu'/kT]$.

(b) Pour les petites valeurs de g ainsi que pour les grandes, ν' diverge, et N_g est donc une fonction décroissante de g . Soit ν'_{\min} la valeur de l'unique minimum de ν' , atteint en $g = g_c$. Il apparaît que si $\log \xi < \nu'_{\min}/kT$, alors N_g est globalement une fonction décroissante de g . Inversement, pour $\xi > \xi_c = \exp(\nu'_{\min}/kT)$, il existe une gamme de tailles intermédiaires (intervalle $[g_1, g_2]$ sur la figure ci-dessous) pour laquelle N_g croît avec g .



8. (a) On a $N/D = N_A/D + \sum_g gN_g/D$, d'où l'expression demandée avec

$$\psi(\mu_A^0, \mu_B^0, kT) = \exp\left(\frac{\mu_B^0 - \mu_A^0}{kT}\right) \quad (21)$$

(b) On a

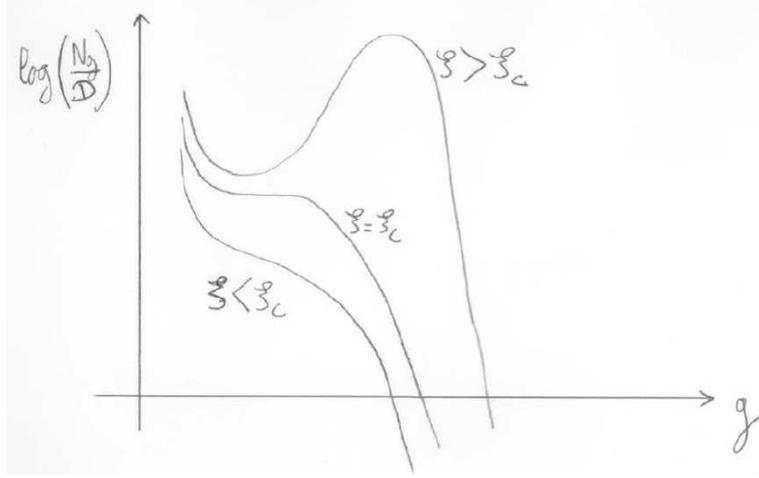
$$\frac{dx}{d\xi} = \exp[(\mu_B^0 - \mu_A^0)/kT] + \sum_{g=2}^{+\infty} g^2 \xi^{g-1} \exp\left(-\frac{\nu(g)}{kT}\right) \geq 0. \quad (22)$$

Il existe ainsi une unique valeur de x associée à ξ_c . Lorsque $x > x_c$, la distribution de taille N_g présente une "bosse", correspondant à la formation de micelles d'une taille caractéristique g_2 . Pour $x < x_c$, la seule taille caractéristique est $g = 0$, même si la distribution a nécessairement un écart-type non nul. x_c ne correspond pas à la valeur seuil x_S au delà de laquelle $g = 0$ cesse d'être la valeur la plus probable, mais on a $x_c < x_S$. Le point x_c ne correspond pas à proprement parler à un point critique ; il est associé à un changement de comportement de N_g en fonction de g . La définition de x_c , bien que conventionnelle, a néanmoins le mérite d'être associée à un critère simple et en définitive, bien que le processus d'apparition de micelles soit continu, on qualifie x_c de "fraction molaire micellaire critique". L'allure schématisée de la distribution de taille des micelles pour différentes valeurs du paramètre de contrôle ξ est représentée ci-dessous.

9. Calculons l'enthalpie libre \mathcal{R}^* associée à la distribution de taille optimale (20). Compte-tenu de $\mu_g = g\mu_A$, il vient

$$\mathcal{R}^* = N_S\mu_S + N_A\mu_A + \mu_A \sum_g gN_g = N_S\mu_S + \mu_A N = N_S\mu_S + N(\mu_A^0 + kT \log \xi + \mu_B^0 - \mu_A^0).$$

Il s'agit-là d'une fonction croissante de ξ , qui peut donc excéder l'enthalpie libre des phases solvant-micelles démixées ($N_S\mu_S + N\mu_L$, en négligeant l'énergie interfaciale). Pour $\xi > \xi_m$ (c'est-à-dire $\mu_A >$



μ_L), on observera donc une séparation de phase, avec

$$\xi_m = \exp\left(-\frac{\mu_B^0 - \mu_L}{kT}\right). \quad (23)$$

Comme attendu, le seuil en question est d'autant plus élevé que μ_L est grand ou μ_B^0 petit.

10. Grossièrement : $r \simeq (gv_0)^{1/3}$.

11. On en déduit $A \simeq \beta g^{-1/3}$ où l'ordre de grandeur de β est $v_0^{2/3}$.

12. (a) Avec l'expression donnée,

$$\frac{d^2\nu}{dg^2} = -\frac{2}{9}c\beta g^{-4/3} + \frac{4}{9}\frac{\alpha}{\beta}g^{-2/3} \quad (24)$$

qui admet une racine positive unique, en

$$g_c = \left(\frac{c\beta^2}{2\alpha}\right)^{3/2}. \quad (25)$$

En ce point, $\nu'(g)$ est minimale, et $\nu(g)$ admet un point d'inflexion. La valeur correspondante de $d\nu/dg$ permet de calculer ξ_c . On trouve

$$\xi_c = \exp\left[\left(\frac{4\sqrt{2}}{3}\sqrt{\alpha c} - A_0c\right)/kT\right]. \quad (26)$$

On vérifie que $\nu'(g)$ a bien l'allure donnée dans l'énoncé.

(b) Si l'on prend quelques nanomètres pour ordre de grandeur de $v_0^{1/3}$, on obtient g_c de l'ordre de quelques dizaines (estimation grossière). On peut prendre quelques g_c à quelques dizaines de g_c pour mesure de l'ordre de grandeur des micelles. Pour être plus précis, il faudrait estimer g_2 , qui dépend de ξ .