

Fluides de sphères dures et particules colloïdales

Références

- [1] V.J. Anderson and H.N.W. Lekkerkerker *Nature* **416**, 811 (2002).
[2] S. Asakura et F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).

Mélanges de sphères dures et de polymères : potentiel de déplétion

Lorsque l'on mélange des particules colloïdales électriquement neutres (qui se comportent comme des sphères dures) et une solution de polymères, on observe assez rapidement l'apparition d'une phase riche en colloïdes et une phase pauvre en colloïdes [1]. Cette séparation de phase a été pour la première fois expliquée par Asakura et Oosawa [2] qui ont démontré que la présence des polymères stabilise la phase riche en colloïdes grâce à une interaction effective appelée interaction de déplétion.

Dans le modèle de Asakura et Oosawa, les colloïdes sont représentés par des sphères dures de rayon R et les polymères par des sphères interpénétrables de rayon $\Delta < R$ qui se comportent *entre elles* comme un gaz parfait. L'interaction colloïde-colloïde est donc décrite par le potentiel de paire u :

$$u(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq 2R \\ +\infty & \text{sinon,} \end{cases} \quad (1)$$

et l'interaction colloïde-polymère par le potentiel de paire v :

$$v(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq R + \Delta \\ +\infty & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2)$$

On se place dans l'ensemble grand-canonique : le mélange colloïde/polymère est placé dans une enceinte de volume V en contact avec un thermostat à la température T et pouvant échanger des particules avec un réservoir de colloïdes de potentiel chimique μ_c et un réservoir de polymères au potentiel chimique μ_p .

▷ **0-1** Écrire la grande fonction de partition totale Ξ du système. Montrer que celle-ci peut se mettre sous la forme :

$$\Xi(T, V, \mu_c, \mu_p) = \sum_{N_c} \frac{1}{\lambda_c^{3N_c} N_c!} e^{\beta \mu_c N_c} \int d^3 \vec{r}_1 \dots \int d^3 \vec{r}_{N_c} e^{-\beta \sum_{i < j}^{N_c} u(r_{ij})} \times \Xi_p \left(T, V, \mu_p \left| \{ \vec{r}_i \}_{i=1, N_c} \right. \right), \quad (3)$$

où $\Xi_p \left(T, V, \mu_p \left| \{ \vec{r}_i \}_{i=1, N_c} \right. \right)$ est la grande fonction de partition d'un fluide de polymères idéaux dans le champ extérieur créé par N_c colloïdes situés en $\{ \vec{r}_i \}_{i=1, N_c}$.

▷ **0-2** Montrer que $-kT \ln \Xi_p \left(T, V, \mu_p \left| \{ \vec{r}_i \}_{i=1, N_c} \right. \right) = -P_p V_p^{libre}$, où P_p est la pression du fluide de polymères et V_p^{libre} est le volume libre accessible aux polymères étant donnée une configuration des particules colloïdales.

▷ **0-3** Exprimer le volume V_p^{libre} accessible aux polymères en fonction des paramètres du modèle, de $V_{ij}^{(2)}$ le volume de recouvrement des deux sphères de rayon $R + \Delta$ centrées en \vec{r}_i et \vec{r}_j (voir figure 1) et de $V_{ijk}^{(3)}$ le volume de recouvrement de trois sphères de rayon $R + \Delta$ centrées en \vec{r}_i , \vec{r}_j et \vec{r}_k (voir figure 2). On négligea les termes de recouvrement à $n > 3$ sphères.

▷ **0-4** Dans quelle situation, le volume $V_{ijk}^{(3)}$ est-il maximal? Montrer que pour toute configuration accessible des particules colloïdales, $V_{ijk}^{(3)}$ est nul (et par conséquent $V^{(n)}$, $\forall n > 2$) si le rapport Δ/R est inférieur à $\left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \right)$.

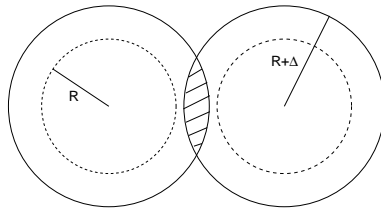


FIG. 1 – Le volume $V^{(2)}$ est le volume de la région hachurée qui correspond au recouvrement des deux sphères de rayon $R + \Delta$.

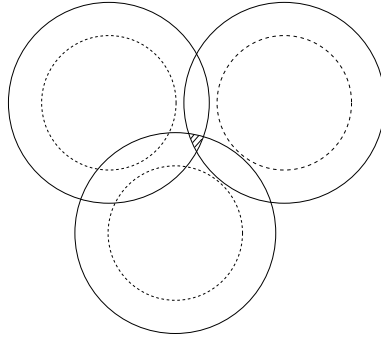


FIG. 2 – Le volume $V^{(3)}$ est le volume de la région hachurée qui correspond au recouvrement de trois sphères de rayon $R + \Delta$.

▷ **0-5** Calculer $V_{ij}^{(2)}$ en fonction de la distance r_{ij} .

▷ **0-6** Montrer que si on tronque la série obtenue pour le volume accessible V_p^{libre} au terme à deux corps (ce qui est exact pour $\frac{\Delta}{R} < \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1\right)$) la grande fonction de partition du système se ramène à la grande fonction de partition d'un fluide de particules colloïdales interagissant entre elles avec un potentiel de paire effectif :

$$u_{eff}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq 2(R + \Delta) \\ -P_p(\mu_p, T) \frac{4\pi}{3} (R + \Delta)^3 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R + \Delta} + \frac{1}{16} \frac{r^3}{(R + \Delta)^3}\right) & \text{si } 2R < r \leq 2(R + \Delta) \\ +\infty & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4)$$

▷ **0-7** Montrer que la densité $\rho(\mu_p, T)$ du fluide de polymères joue le rôle de l'inverse de la température pour un fluide ordinaire dans l'intégrale de configuration effective du fluide de sphères dures.