Travaux dirigés de physique statistique - Corrigé

1 Loi binomiale

1. La probabilité que n particules d'identité donné, que l'on peut numéroter p_1, p_2, ..., p_n, soient dans le volume v est

$$\Pi_n = \left(\frac{v}{V}\right)^n = p^n, \quad \text{où on définit } p \equiv \frac{v}{V}.$$

2. Pour construire un *macro-état* on commence par choisir les n particules parmi les N particules disponibles qui seront dans le volume v avec la probabilité p^n et on impose que les $N-n$ particules restantes soient à l'extérieur du volume v, ce qui a lieu avec la probabilité $(1-p)^{N-n}$, donc

$$f(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}.$$

3. On a par définition

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{N} n f(n) \quad \text{et} \quad (\Delta n)^2 = \sum_{n=0}^{N} (n-\bar{n})^2 f(n).$$

Puis :

$$F(x) = \sum_{n=0}^{N} f(n) x^n \quad \Rightarrow \quad F'(x) = \sum_{n=1}^{N} n f(n) x^{n-1} \quad \text{et} \quad (xF'(x))' \equiv G'(x) = \sum_{n=1}^{N} n^2 f(n) x^{n-1}$$

d'où on en déduit :

$$F'(1) = \bar{n} \quad \text{et} \quad G'(1) - F'(1)^2 = (\Delta n)^2.$$

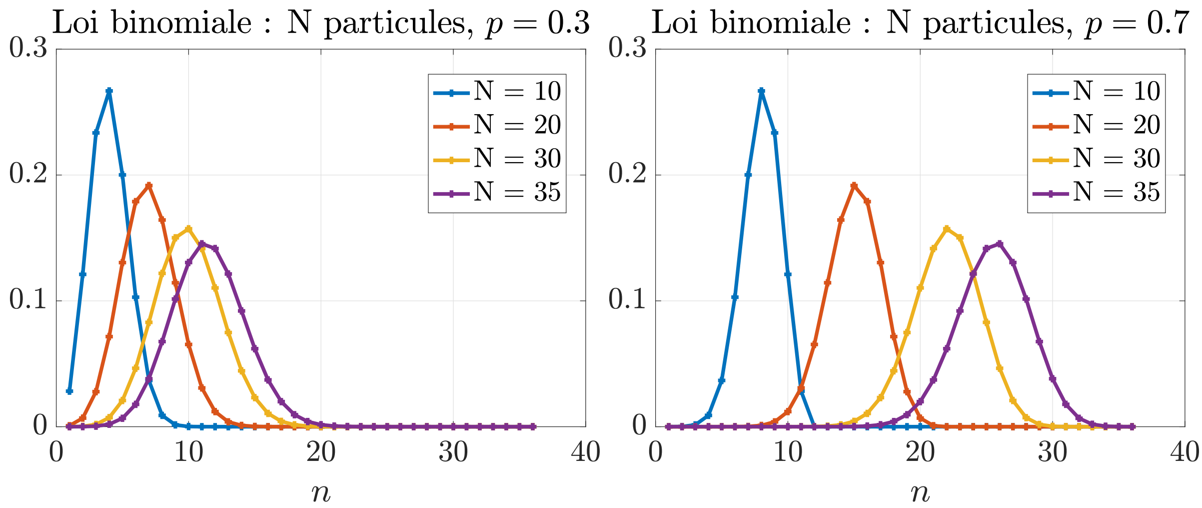
Calculons la fonction F et ses dérivées :

$$\begin{aligned}
F(x) &= \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} (px)^n (1-p)^{N-n} \underset{\text{(formule du binôme)}}{=} (1+p(x-1))^N \\
F'(x) &= Np\,(1+p(x-1))^{N-1} \\
G'(x) &= N(N-1)px\,(1+p(x-1))^{N-2} + Np\,(1+p(x-1))^{N-1}
\end{aligned}$$

d'où le résultat :

$$\bar{n} = Np \quad \text{et} \quad (\Delta n)^2 = Np(1-p).$$

4. Dans la limite $N \to \infty$ on a également $\bar{n} \to \infty$ et $(\Delta n)^2 \to \infty$ d'où l'allure suivante :



Dans cette question on considère que $N \gg 1$, $n \gg 1$ et $N \gg n$ et qu'on travaille sur une variable continue (i.e. : on a la possibilité de dériver par rapport à la variable n). Dans cette limite :

$$\begin{aligned} \ln(f(n)) = & \ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N-n)!) + n\ln(p) + (N-n)\ln(1-p) \\ \underset{\text{(formule de Stirling)}}{\simeq} & N\ln(N) - n\ln(n) - (N-n)\ln(N-n) + n\ln(p) + (N-n)\ln(1-p) \end{aligned}$$

Pour trouver le maximum de $f(n)$ on cherche le maximum de $\ln(f(n))$ car la fonction ln est croissante. On cherche donc à annuler la dérivée de $\ln f$ par rapport à la variable n :

$$\frac{\partial \ln f}{\partial n} = -\ln(n) + \ln(N-n) + \ln(p) - \ln(1-p) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n}\right) = 0$$

ce qui nous donne en passant à l'exponentielle :

$$\frac{n}{N-n} = \frac{p}{1-p} \Leftrightarrow \frac{\frac{n}{N}}{1-\frac{n}{N}} \Leftrightarrow \frac{n}{N} = p, \quad \text{c'est-à-dire} \quad n = Np = \bar{n}.$$

La valeur la plus probable coïncide avec la valeur moyenne $\bar{n}$. Effectuons un développement limité autour de cette valeur la plus probable $\bar{n}$:

$$\ln(f(n)) \underset{n\to\bar{n}}{=} \ln(f(\bar{n})) + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n}\right)_{\bar{n}} (n-\bar{n}) + \left(\frac{\partial^2 \ln f}{\partial n^2}\right)_{\bar{n}} \frac{(n-\bar{n})^2}{2}.$$

Or, par définition de la valeur la plus probable on a :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial n}\right)_{\bar{n}} = 0,$$

et

$$\frac{\partial^2 \ln f}{\partial n^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \ln f}{\partial n^2}\right)_{\bar{n}} = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{N(1-p)} = -\frac{1}{Np(1-p)} = -\frac{1}{(\Delta n)^2},$$

donc

$$\ln(f(n)) \underset{n\to\bar{n}}{=} \ln(f(\bar{n})) - \frac{(n-\bar{n})^2}{2\,(\Delta n)^2},$$

en passant à l'exponentielle on a :

$$f(n) = f(\bar{n}) \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\,(\Delta n)^2}\right).$$

Dans la limite $N \gg 1$, $n \gg 1$ et $N \gg n$ la loi binomiale tend vers une loi gaussienne de moyenne $\bar{n}$ et de variance $(\Delta n)^2$.

5. On considère désormais : $v/V \to 0$ (i.e. $p \to 0$) , avec $V \to \infty$ et une densité N/V constante, donc $N \to \infty$.

$$\begin{aligned} f(n) =& \frac{N(N-1)\ldots(N-n+1)}{n!} p^n (1-p)^{N-n} \\ =& \frac{(Np)^n}{n!} 1 \times \left(1 - \frac{1}{N}\right) \times \ldots \times \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) e^{((N-n)\ln(1-p))} \\ \text{or } \ln(1-p) \underset{p\to 0}{\simeq} -p - \frac{p^2}{2} & \\ =& \frac{(Np)^n}{n!} 1 \times \left(1 - \frac{1}{N}\right) \times \ldots \times \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) e^{\left(-(N-n)(p+\frac{p^2}{2})\right)} \end{aligned}$$

Donc :

$$f(n) \underset{N\to\infty}{=} \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-Np}.$$

Ainsi dans cette limite la loi binomiale tend vers une loi de Poisson.

2 Élasticité du caoutchouc

1. On considère une chaîne composée de n_+ liaisons $\to$ et n_- liaisons $\leftarrow$, de longueur totale L et composée de n liaisons. Chaque liaison est de longueur a, on a donc :

$$\begin{aligned} L &= |n_+ - n_-| \cdot a, \quad \text{(longueur totale)} \\ n &= n_+ + n_-, \quad \text{(nombre total de liaisons)} . \end{aligned}$$

Ce qui permet d'exprimer n_+ et n_- en fonction de L, n et a (en supposant, sans perte de généralité, que $n_+ > n_-$).

$$\begin{gathered} L = n_+ a - n_- a, \quad \text{et} \quad na = n_+ a + n_- a, \\ \text{donc } n_+ = \frac{na+L}{2a} \quad \text{et} \quad n_- = \frac{na-L}{2a} \end{gathered}$$

2. Déterminons le nombre de configurations possibles. une fois choisies les n_+ liaisons $\to$, les $n - n_+$ liaisons restantes sont $\leftarrow$, donc

$$\begin{aligned} \Omega(L,n) &= \binom{n}{n_+} \Rightarrow S(L,n) = k_\mathrm{B} \ln(\Omega(L,n)) = k_\mathrm{B} \ln\left(\binom{n}{n_+}\right) \\ S(L,n) &= k_\mathrm{B} \left(\ln(n!) - \ln(n_+!) - \ln(n_-!)\right) \end{aligned}$$

On suppose que $n, n_+, n_- \gg 1$, et on utilise la formule de Stirling : $\ln(N!) \underset{N\to\infty}{\simeq} N\left(\ln(N) - 1\right)$

$$\begin{aligned} S(L,n) &\underset{n\to\infty}{\simeq} k_\mathrm{B} \left\{ (n(\ln(n) - 1) - \left(\frac{na+L}{2a}\right)\left(\ln\left(\frac{na+L}{2a}\right) - 1\right) - \left(\frac{na-L}{2a}\right)\left(\ln\left(\frac{na-L}{2a}\right) - 1\right) \right\} \\ &\underset{n\to\infty}{\simeq} k_\mathrm{B} \left\{ (n\ln(n) - \left(\frac{na+L}{2a}\right)\ln\left(\frac{na+L}{2a}\right) - \left(\frac{na-L}{2a}\right)\ln\left(\frac{na-L}{2a}\right) \right\} . \end{aligned}$$

3. La tension F de la chaîne est définie par

$$\frac{F}{T} \equiv -\frac{\partial S}{\partial L},$$

ce qui amène :

$$\begin{aligned} \frac{F}{T} &= k_\mathrm{B} \left\{ \frac{1}{2a} \ln\left(\frac{na+L}{2a}\right) - \frac{1}{2a} \ln\left(\frac{na-L}{2a}\right) \right\} \\ \Rightarrow F &= \frac{k_\mathrm{B} T}{2a} \ln\left(\frac{na+L}{na-L}\right) = \frac{k_\mathrm{B} T}{2a} \ln\left(\frac{1+L/(na)}{1-L/(na)}\right) . \end{aligned}$$

4. Dans la limite où $L \ll na$ on a :

$$\ln\left(1+\frac{L}{na}\right) \simeq \frac{L}{na} - \frac{1}{2}\left(\frac{L}{na}\right)^2$$
$$\ln\left(1-\frac{L}{na}\right) \simeq -\frac{L}{na} - \frac{1}{2}\left(-\frac{L}{na}\right)^2.$$

Donc

$$F \simeq \frac{k_\mathrm{B}T}{2a}\left(2\cdot\frac{L}{na}\right) = \frac{k_\mathrm{B}TL}{na^2}.$$

On définit le coefficient de compressibilité thermique du polymère par

$$C_\mathrm{T} = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F,$$

qui vaut :

$$C_\mathrm{T} = -\frac{1}{T} < 0.$$

Le fait que $C_\mathrm{T} < 0$ signifie que L, la longueur de la chaine, est une fonction décroissante de la température T. Lorsque la température augmente la chaîne se replie sur elle-même.

Nous avons vu que cette valeur de C_T était basée uniquement sur l'étude de l'entropie du polymère : c'est pourquoi on parle de ressort entropique.