

CORRECTION DE L'EXAMEN DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 27 AVRIL 2022

1 Questions de cours

1/ $P_\ell^g = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$ et $\Xi = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$ (somme sur les microétats), avec $\beta = 1/(k_B T)$.

2/ $-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \overline{E}^g - \mu \overline{N}^g$.

3/ Formule de Shannon : $S(\{P_\ell\}) = -k_B \sum_\ell P_\ell \ln P_\ell$.

On injecte l'expression de P_ℓ^g et on trouve $S^g = (\overline{E}^g - \mu \overline{N}^g - J)/T$.

4/ Étudions $-\frac{\partial J}{\partial T} = k_B \ln \Xi + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi$. On utilise $T \frac{\partial}{\partial T} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta}$ et la question 2/, d'où

$$-\frac{\partial J}{\partial T} = k_B \ln \Xi + \frac{\overline{E}^g - \mu \overline{N}^g}{T} = S^g \quad \text{QED.}$$

Remarque : écrire que l'on part de la relation fondamentale de la thermodynamique $dE = T dS - p dV + \mu dN$ et que l'on effectue la transformation de Legendre $E = J - TS - \mu N$ ($\Rightarrow dJ = -S dT - p dV - N d\mu$, d'où $S = -(\partial J / \partial T)_{V, \mu}$) est un argument de la théorie des potentiels thermodynamiques, pas de physique stat.

2 Allostérie dans l'hémoglobine

On considère l'hamiltonien $H(n_1, n_2) = -\varepsilon_0 (n_1 + n_2) - J n_1 n_2$ où $n_{1,2} \in \{0, 1\}$ sont les occupations des deux sites de fixation ($\varepsilon_0 > 0$ et $J > 0$).

1/ Il y a quatre microétats :

(\circ, \circ) , avec $E_\ell = 0$ et $N_\ell = 0$

(\bullet, \circ) et (\circ, \bullet) , avec $E_\ell = -\varepsilon_0$ et $N_\ell = 1$

(\bullet, \bullet) , avec $E_\ell = -2\varepsilon_0 - J$ et $N_\ell = 2$.

2/ On déduit

$$\Xi = 1 + 2e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} + e^{2\beta(\varepsilon_0 + \mu) + \beta J} \quad (1)$$

Cas particulier $J = 0$: $\Xi = 1 + 2e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} + e^{2\beta(\varepsilon_0 + \mu)} = (1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)})^2 = \xi_{\text{site}}^2$ car les deux sites sont indépendants si $J = 0$ (l'hamiltonien est séparable).

3/ Pour simplifier les calculs on introduit $x = e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}$ et $y = e^{\beta J}$ et on écrit $\Xi = 1 + 2x + yx^2$. On peut alors utiliser $\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} = x \frac{\partial}{\partial x}$, d'où

$$\overline{N}^g = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = x \frac{\partial}{\partial x} \ln(1 + 2x + yx^2)$$

d'où

$$\overline{N}^g = 2 \frac{x(1 + xy)}{1 + 2x + yx^2} \quad (2)$$

4/ Le terme $-J n_1 n_2$ de $H(n_1, n_2)$ est un terme d'interaction entre les deux molécules adsorbées. Il favorise la double occupation (si $J > 0$) puisqu'il abaisse l'énergie, par rapport

au cas des deux sites indépendants ($J = 0$).

- Si $J = 0$ (i.e. $y = 1$) on a

$$\bar{N}^g = 2 \frac{x}{1+x} \in [0, 2] \quad (3)$$

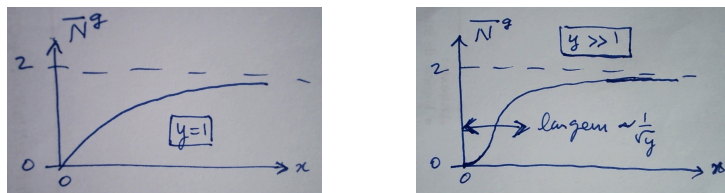
(c'est l'isotherme de Langmuir étudiée en TD).

- Si $y \nearrow$, l'occupation augmente (en particulier, $\bar{N}^g \xrightarrow{y \rightarrow \infty} 2$ (correspondant à $\beta J \gg 1$)).

5/ Le d.l. de l'occupation pour $x \rightarrow 0$ est

$$\bar{N}^g \simeq 2x + \overbrace{2(y-2)}^{=b} x^2 + \mathcal{O}(x^3) \quad (4)$$

Le coefficient $b = 2(y-2)$ change de signe pour $y > 2$. Si les sites sont indépendants, la concavité est vers le bas ($b < 0$), c'est l'isotherme de Langmuir. À forte interaction ($y = e^{\beta J} \gg 1$), la concavité à l'origine est vers le haut et l'expression $\bar{N}^g = 2 \frac{x+yx^2}{1+2x+yx^2}$ montre que la courbe a une largeur $\sim 1/\sqrt{y}$.



6/ Une expérience a été réalisée où l'hémoglobine est à l'équilibre avec du monoxyde de carbone (CO), qui se fixe sur Hb (à la place de O_2). On note P_{CO} la pression partielle du CO.

- a) On décrit le CO comme un gaz parfait, donc $Z_{CO} = \frac{1}{N!} z_{\text{molecule}}^N$. Pour une molécule $z_{\text{molecule}} \propto V$. Il y a aussi une fonction de T qui vient des degrés de liberté de translation $\frac{1}{h^3} \int d^3\vec{p} e^{-\beta \vec{p}^2 / (2m)} = 1/\lambda_T^3$, et éventuellement d'autres termes s'il y a de la rotation et de la vibration. On écrit $z_{\text{molecule}} = V \zeta(T)$.

En utilisant Stirling $N! \sim N^N e^{-N}$ (forme qui néglige les facteurs non exponentiels en N), on obtient $Z_{CO} \sim e^N \left(\frac{V \zeta(T)}{N} \right)^N$.

- b) Pression et potentiel chimiques canoniques sont $p^c \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial V}$ (notée ici P_{CO}) et $\mu \stackrel{\text{def}}{=} +\frac{\partial F}{\partial N}$. L'application donne $P_{CO} = n k_B T$ et

$$\mu(T, n) = -k_B T \ln(\zeta(T)/n) = k_B T \ln \left(\frac{P_{CO}}{k_B T \zeta(T)} \right) \quad (5)$$

- c) On a posé

$$x = e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} = \frac{P_{CO}}{k_B T \zeta(T)} e^{\beta \varepsilon_0}$$

On a simplement $x \propto P_{CO}$.

La courbe présente bien le comportement attendu pour $y = e^{\beta J} > 2$ (concavité vers le haut pour $x \rightarrow 0$). Cela démontre un effet de l'interaction entre les deux sites (allostérie).

3 Mouvement d'un objet macroscopique dans un gaz

Les N atomes du gaz sont supposés *sans interaction* : $H_{\text{gaz}} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$ avec $\vec{r}_i \in \text{Vol}$.

A. Préliminaires : le gaz atomique

1/ Microétats : un point $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ de l'espace des phases à $6N$ dimensions.

La densité de probabilité canonique dans l'espace des phases est

$$\rho^c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \propto e^{-\beta H_{\text{gaz}}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}. \quad (6)$$

2/ $\rho^c(\dots) \propto \exp \left\{ -\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right\}$. On passe à la loi marginale de l'impulsion de l'atome n°1 :

$$\int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_2 \dots d^3\vec{p}_N \rho^c(\dots) \propto \exp \left\{ -\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m} \right\}$$

puisque les atomes sont tous équivalents, la distribution de Maxwell pour une des vitesses est

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m \vec{v}^2}{2k_B T} \right\}. \quad (7)$$

3/ On a

$$\begin{aligned} \langle |v_x| \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{v} f(\vec{v}) |v_x| = \int_{\mathbb{R}} dv_x |v_x| \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left\{ -\frac{m v_x^2}{2k_B T} \right\} \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} 2 \int_0^\infty dv_x v_x e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} = 2 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty d \left(\frac{m v_x^2}{2k_B T} \right) e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} \end{aligned}$$

Finalement

$$\langle |v_x| \rangle = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}. \quad (8)$$

Le calcul du second moment utilise l'intégrale gaussienne rappelée en annexe :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (9)$$

(notons aussi que c'est la variance de v_x , qui se "lit" directement sur la loi marginale). Au passage, le th. d'équipartition de l'énergie (pour la moyenne d'un terme quadratique de H) donne plus directement le résultat : $\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$.

B. Objet immobile.— La surface est parfaitement plane et que lors de la collision d'un atome sur l'objet, la vitesse de l'atome est changée comme (Fig. 2.b)

$$v_x^{(i)} \rightarrow v_x^{(f)} = -v_x^{(i)} \quad (10)$$

Le transfert d'impulsion est donc $\Delta \vec{p}_{\text{atome} \rightarrow \text{objet}} = \vec{p}^{(f)} - \vec{p}^{(i)} = 2 m v_x \vec{u}_x$ (où $v_x \equiv v_x^{(i)}$).

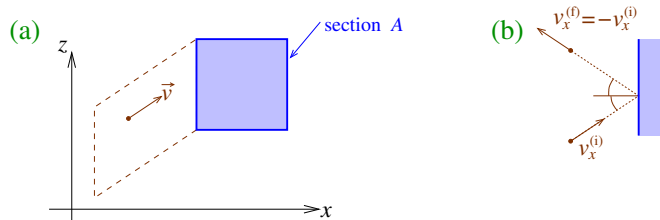


FIGURE 2 : (a) Un objet macroscopique de section \mathcal{A} est soumis aux chocs des atomes. (b) Un atome arrivant avec une vitesse \vec{v} transfère une impulsion $2m v_x \vec{u}_x$ à l'objet.

4/ Les atomes dans le cylindre (Fig. 2.a) ayant une vitesse \vec{v} et à distance plus petite que $v_x \delta t$ avec $v_x > 0$ vont collisonner la face gauche de l'objet pendant un intervalle de temps δt .

5/ La quantité de mouvement moyenne transférée à l'objet pendant δt est

$$\delta \vec{P}_g = \int_{v_x > 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) \underbrace{n v_x \delta t \mathcal{A}}_{\text{nb d'atomes dans le cylindre}} \underbrace{2 m v_x \vec{u}_x}_{\text{transfert d'impulsion par atome}}$$

$n = N/\text{Vol}$ est la densité moyenne du gaz. La force exercée sur la face gauche est

$$\vec{F}_g = \frac{\delta \vec{P}_g}{\delta t} = 2n \mathcal{A} \int_{v_x > 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) m v_x^2 \vec{u}_x = n \mathcal{A} \int d^3\vec{v} f(\vec{v}) m v_x^2 \vec{u}_x = n \mathcal{A} m \langle v_x^2 \rangle \vec{u}_x = \frac{2}{3} n \mathcal{A} \vec{u}_x \langle \varepsilon_c \rangle$$

on a utilisé la symétrie de $f(\vec{v})$ puis l'isotropie. On a introduit $\varepsilon_c = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$. D'après le calcul précédent (ou le th. d'équipartition) $\langle \varepsilon_c \rangle = 3k_B T/2$ d'où $\vec{F}_g = \mathcal{A} n k_B T \vec{u}_x$, i.e. on a retrouvé $\mathcal{A} \times$ la pression $p = n k_B T$.

C. Objet en mouvement.— On considère maintenant la situation où l'objet a une vitesse $V \vec{u}_x$ par rapport au gaz (figure 3). On suppose que V est suffisamment petite pour que la densité du gaz reste uniforme autour de l'objet.

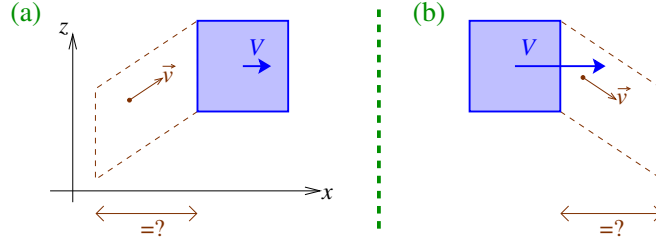


FIGURE 3 : (a) Les atomes suffisamment rapides pourront se collisionner sur l'objet. (b) Les atomes suffisamment lents ou de v_x négative pourront se collisionner sur l'objet.

6/ Dans le référentiel de l'objet $v_x^{(i)} \rightarrow v_x^{(f)} = -v_x^{(i)}$, et puisque $v_x' = v_x - V$ on a

$$v_x^{(i)} \rightarrow v_x^{(f)} = -v_x^{(i)} + 2V \quad (11)$$

Le transfert d'impulsion est $\Delta \vec{p}_{\text{atome} \rightarrow \text{objet}} = m(\vec{v}^{(i)} - \vec{v}^{(f)}) = 2m(v_x - V)\vec{u}_x$.

7/ Pour un atome arrivant sur la face gauche : pendant δt , il se cogne dans la paroi si $v_x > V$ et s'il est à une distance inférieure à $(v_x - V)\delta t$.

8/ On adapte le calcul du **B**. La force exercée par le gaz sur la paroi gauche de l'objet est

$$\delta \vec{P}_g = \int_{v_x > V} d^3\vec{v} f(\vec{v}) \underbrace{n(v_x - V) \delta t \mathcal{A}}_{\# \text{ atomes dans cylindre}} \overbrace{2m(v_x - V) \vec{u}_x}^{\text{transfert impuls. / atome}}$$

d'où

$$\vec{F}_g = 2n m \mathcal{A} \vec{u}_x \int_{v_x > V} d^3\vec{v} f(\vec{v}) (v_x - V)^2. \quad (12)$$

Pour $V = 0$ on retrouve l'expression du **B**.

9/ (**BONUS** :) Pour la face gauche, l'atome se cogne dans la paroi si $v_x < V$. Il doit être à une distance $(V - v_x)\delta t$ de l'objet.

$$\delta \vec{P}_d = \int_{v_x < V} d^3\vec{v} f(\vec{v}) n (V - v_x) \delta t \mathcal{A} 2m(v_x - V) \vec{u}_x$$

d'où

$$\vec{F}_d = -2n m \mathcal{A} \vec{u}_x \int_{v_x < V} d^3\vec{v} f(\vec{v}) (V - v_x)^2 \quad (13)$$

10/ L'ordre de grandeur de la vitesse des atomes est $v_x \sim \sqrt{k_B T/m}$ (cf. calcul de $\langle |v_x| \rangle$ ou de $\langle v_x^2 \rangle$).

A.N. : Gaz de molécules de di-azote à température $T = 300$ K :

$$v_x \sim \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 300}{28 \times 1.67 \times 10^{-27}}} = \sqrt{\frac{1.38 \times 3}{28 \times 1.67}} \times 10^3 \simeq 300 \text{ m/s}$$

Remarque : cela n'était pas exigé, mais on peut faire *facilement* un calcul précis sans calculatrice :

$$\frac{1.4 \times 3}{28 \times 1.7} = \frac{1.4 \times 3}{10 \times 3 \times (1 - \frac{0.2}{3}) \times 1.4 \times (1 + \frac{0.3}{1.4})} \simeq \frac{1}{10} \left(1 + \overset{\simeq 0.07}{\frac{0.2}{3}} - \overset{\simeq 0.2}{\frac{0.3}{1.4}} \right) \simeq 0.087$$

dont il est facile de prendre la racine carrée, qui vaut $\sqrt{0.087} = 0.1\sqrt{9-0.3} \simeq 0.3(1 - \frac{0.3}{18}) = 0.295$, i.e. $\sqrt{\frac{k_B T}{m}} \simeq 295$ m/s.

Comparons avec ce que donne une calculatrice : $\sqrt{\frac{1.38 \times 3}{28 \times 1.67}} \simeq 0.297...$ pas mal, non ?

11/ On a supposé $V \ll \sqrt{k_B T/m}$. Du point de vue de la distribution de Maxwell dans (12,13), de largeur $\sim \sqrt{k_B T/m}$, la contrainte $\pm v_x > V$ est presque comme $\pm v_x > 0$ et l'on peut faire $\int_{v_x > V} \rightarrow \int_{v_x > 0}$ et $\int_{v_x < V} \rightarrow \int_{v_x < 0}$ dans les intégrales. La force totale exercée sur l'objet en mouvement est alors

$$\vec{F}_g + \vec{F}_d \simeq 2nm\mathcal{A}\vec{u}_x \int_{v_x > 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) (v_x - V)^2 - 2nm\mathcal{A}\vec{u}_x \int_{v_x < 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) (V - v_x)^2$$

on peut symétriser les intégrales en utilisant la symétrie de la distribution de Maxwell, d'où

$$\vec{F}_g + \vec{F}_d \simeq nm\mathcal{A}\vec{u}_x [\langle (|v_x| - V)^2 \rangle - \langle (V - |v_x|)^2 \rangle] = -4nm\mathcal{A}\langle |v_x| \rangle V \vec{u}_x \quad (14)$$

L'équation de Newton pour l'objet macroscopique est donc

$$M \frac{dV}{dt} \simeq -\gamma V \quad \text{avec } \gamma = 4nm\mathcal{A}\langle |v_x| \rangle \quad (15)$$

un **coefficient de friction**.

On a calculé la moyenne plus haut :

$$\boxed{\gamma = 4n\mathcal{A}\sqrt{\frac{2mk_B T}{\pi}}} \quad (16)$$

Analyse dimensionnelle : $[n\mathcal{A}\sqrt{mk_B T}] = L^{-3}L^2\sqrt{M \times M(L/T)^2} = M/T$. Ok.

12/ (**BONUS :**) Finalement, on a effectué un *calcul microscopique pour le coefficient de friction* d'un objet cubique en mouvement dans un gaz parfait. Habituellement, le paramètre γ est purement phénoménologique. La physique statistique nous a permis de faire un calcul microscopique. C'est beau.

Pour vous amuser : reprendre le calcul pour un objet sphérique !

Remarque 1 : pour faire ressortir **le point le plus intéressant du modèle**, il faut revenir sur la description de la collision entre l'atome et l'objet macroscopique et être plus soigneux (on a fait une approximation sans le dire). On décrit un choc *élastique*, qui conserve impulsion et énergie. On suppose que les composantes selon \vec{u}_y et \vec{u}_z de l'impulsion de l'atome sont conservées, donc tout se passe en 1D. Si on note p_i et P_i les impulsions initiales pour l'atome et l'objet et p_f et P_f les impulsions finales, conservations de l'impulsion et de l'énergie sont

$$\begin{cases} p_i + P_i = p_f + P_f \\ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{P_i^2}{2M} = \frac{p_f^2}{2m} + \frac{P_f^2}{2M} \end{cases}$$

Il est facile de résoudre les équations (on écrit la seconde $P_f^2 - P_i^2 = \frac{M}{m}(p_i^2 - p_f^2)$ et on combine avec la première). Finalement

$$P_f = \frac{M-m}{M+m} P_i + \frac{2M}{M+m} p_i \quad (17)$$

Lors du choc, la variation d'impulsion de l'objet est donc $P_f - P_i = -\frac{2m}{M+m} P_i + \frac{2M}{M+m} p_i$, i.e. dans les notations utilisées au dessus ($P_i = MV$ et $p_i = m v_x$)

$$\Delta \vec{p}_{\text{atome} \rightarrow \text{objet}} = \frac{2mM}{M+m} (v_x - V) \vec{u}_x \quad (18)$$

Cette forme traduit la conservation de l'impulsion **et de l'énergie**.

Cela montre que nous avons simplement oublié un facteur $\frac{M}{M+m}$ ($\simeq 1$) dans le calcul de la force. Mais le point important est que notre analyse décrit des **chocs atome/objet conservatifs** (l'énergie est conservée lors de chaque choc), alors la dynamique de l'objet macroscopique est **dissipative**!

Interprétation : l'analyse montre c'est l'interaction de l'objet macroscopique (un degré de liberté) avec un nombre macroscopique de degrés de liberté (les $N \sim 10^{23}$ atomes du gaz) qui est à l'origine de la dissipation. Notons que l'objet perd de l'énergie, qui est transmise aux nombreux atomes du gaz (ce qu'on n'a pas analysé). Ce surplus d'énergie du gaz est évacué dans le thermostat qui maintient la température fixée (mais ne joue pas de rôle dans le processus dissipatif).

Remarque 2 : Si l'approximation faite à la question 11/ ne vous a pas plu, on peut revenir dessus et faire un calcul **exact**. La force totale exercée sur l'objet macroscopique est

$$\mathcal{F}_x(V) = 2n \mathcal{A} \frac{mM}{M+m} \left[\overbrace{\int_V^\infty dv_x w(v_x) (v_x - V)^2}^{\text{def } \phi(V)} - \int_{-\infty}^V dv_x w(v_x) (V - v_x)^2 \right] \quad (19)$$

où $w(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \exp\{-\frac{1}{2a} v_x^2\}$ avec $a = \frac{k_B T}{m}$. Le crochet est $[\dots] = \phi(V) - \phi(-V)$. Étudions cette fonction.

$$\phi(V) = \int_V^\infty \frac{dv_x}{\sqrt{2\pi a}} e^{-\frac{v_x^2}{2a}} (v_x^2 - 2v_x V + V^2)$$

On peut arranger le premier terme avec une I.P.P. Le second terme s'intègre facilement. Finalement,

$$\phi(V) = -V \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-\frac{V^2}{2a}} + (a + V^2) \int_V^\infty \frac{dv_x}{\sqrt{2\pi a}} e^{-\frac{v_x^2}{2a}} \quad (20)$$

On introduit la « fonction erreur » $\text{erf}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2}$ (qui est linéaire à $x \ll 1$, $\text{erf}(x) \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} x$, et tend exponentiellement vite vers 1 à grand x). Quelques manipulations élémentaires donnent

$$\phi(V) - \phi(-V) = -2 \left[V \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-\frac{V^2}{2a}} + (a + V^2) \text{erf}\left(\frac{V}{\sqrt{2a}}\right) \right] \quad (21)$$

Finalement, l'équation du mouvement de l'objet macroscopique est

$$M \frac{dV}{dt} = \mathcal{F}_x(V) \quad (22)$$

avec

$$\mathcal{F}_x(V) = -4n \mathcal{A} \frac{mM}{M+m} \left[V \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} e^{-\frac{mV^2}{2k_B T}} + \left(\frac{k_B T}{m} + V^2 \right) \text{erf}\left(\sqrt{\frac{m}{2k_B T}} V\right) \right] \quad (23)$$

Le développement pour petite vitesse $V \ll \sqrt{k_B T/m}$ donne bien $\mathcal{F}_x(V) \simeq -\gamma V$ (friction fluide dans le régime de Stokes) avec le coefficient trouvé plus haut, corrigé du facteur discuté dans la remarque précédente $\gamma = \frac{4M}{M+m} n \mathcal{A} \sqrt{\frac{2mk_B T}{\pi}}$.

Il n'est pas clair que le calcul soit très pertinent dans l'autre limite $V \gg \sqrt{k_B T/m}$ (à cause de l'hypothèse de fluide homogène autour de l'objet), mais il est intéressant de remarquer que la force n'est pas linéaire $\mathcal{F}_x(V) \sim -V^2 \text{sign}(V)$ (comportement attendu pour la friction dans le régime de Newton).