

(TD8)

①

1°/ $n_1 + n_2 = N = \text{cste}$. Les particules n'étant pas en interaction, il est raisonnable de postuler $\boxed{p = \frac{1}{2}}$.

2°/ On a n_1 particules dans $V_1 \Rightarrow p^{n_1}$
 n_2 particules dans $V_2 \Rightarrow (1-p)^{n_2} = (1-p)^{N-n_1}$

Par ailleurs, les n_1 particules ont été choisies parmi $N \Rightarrow C_N^{n_1}$.

Finalement $\boxed{P(n_1) = C_N^{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1} = \binom{N}{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1}}$.

3°/ On vérifie que $\sum_{n_1=0}^N P(n_1) = \sum_{n_1=0}^N C_N^{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1} = (p + (1-p))^N = 1^N = 1$ (☺).

3°/ $N = 6$

$$P(0) = \frac{C_6^0}{2^6} = 0,03125; P(3) = \frac{C_6^3}{2^6} = 0,3125; P(4) = \frac{C_6^4}{2^6} = 0,2344$$

$N = 10$

$$P(0) = \frac{C_{10}^0}{2^{10}} = 0,0009766; P(5) = \frac{C_{10}^5}{2^{10}} = 0,2461; P(6) = \frac{C_{10}^6}{2^{10}} = 0,2051$$

$N = 100$

$$P(0) = \frac{C_{100}^0}{2^{100}} = 1,578 \cdot 10^{-30}; P(50) = \frac{C_{100}^{50}}{2^{100}} = 0,07959; P(51) = \frac{C_{100}^{51}}{2^{100}} = \frac{50}{51} P(50) = 0,07803$$

Plus N est grand, plus la distribution se rapproche de la loi binomiale et plus la probabilité de partage en deux sous-volumes avec n_1 et n_2 très différents est faible.

4°/ $\bar{n} = \sum_{n_1=0}^N n_1 P(n_1) = \sum_{n_1} n_1 C_N^{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1} = \sum_{n_1} C_N^{n_1} n_1 p^{n_1} (1-p)^{N-n_1}$

et donc $\bar{n} = p \left(\sum_{n_1} C_N^{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1} \right)'$

soit $\boxed{\bar{n} = p \left(p + (1-p) \right)^N} = \boxed{Np}$

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[\bar{n}] &= \sum_{n_i=0}^N n_i P(n_i) = \sum_{n_i=1}^N n_i \frac{N!}{n_i!(N-n_i)!} P^{n_i} (1-p)^{N-n_i} \quad (\text{le terme } 0 \times P(0) = 0) \quad (2) \\ &= \sum_{n_i=1}^N \frac{N!}{(n_i-1)!(N-n_i)!} P^{n_i} (1-p)^{N-n_i} \end{aligned}$$

On pose $n'_i = n_i - 1 \Rightarrow \bar{n} = \sum_{n'_i=0}^{N-1} \frac{N!}{n'_i!(N-n'_i-1)!} P P^{n'_i} (1-p)^{N-n'_i-1}$

$$= \sum_{n'_i=0}^{N-1} \frac{N(N-1)!}{n'_i!(N-n'_i-1)!} P P^{n'_i} (1-p)^{N-n'_i-1}$$

$$= N P \sum_{n'_i=0}^{N-1} \underbrace{C_{n'_i}^{N-1} P^{n'_i} (1-p)^{N-n'_i-1}}_{=1}$$

Donc $\boxed{\bar{n} = N P}$.

Autre méthode : On peut remarquer que $n_i P^{n_i} = P \frac{d}{dp} (P^{n_i})$ et en notant $q = (1-p)$, on peut alors écrire :

$$\bar{n} = \sum_{n_i=0}^N n_i P(n_i) = \sum_{n_i=0}^N n_i \binom{N}{n_i} P^{n_i} q^{N-n_i} = \sum_{n_i=0}^N \binom{N}{n_i} P \frac{d}{dp} (P^{n_i}) q^{N-n_i}$$

soit $\bar{n} = P \frac{d}{dp} \left(\sum_{n_i=0}^N \binom{N}{n_i} P^{n_i} q^{N-n_i} \right) = P \frac{d}{dp} [(P+q)^N] = N P \underbrace{(P+q)^{N-1}}_{=1}$

et donc $\boxed{\bar{n} = N P}$.

5/ On a $P(n_i) = \frac{C_N^{n_i}}{2^N}$ et presque $p = \frac{1}{2}$, alors $P(\bar{n} + \delta n_i) = \frac{C_N^{\bar{n} + \delta n_i}}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(\bar{n} + \delta n_i)!(N - \bar{n} - \delta n_i)!}$

Ainsi $\ln P(\bar{n} + \delta n_i) = -N \ln 2 + \ln N! - \ln(\bar{n} + \delta n_i)! - \ln(N - \bar{n} - \delta n_i)!$

$$\approx -N \ln 2 + N \ln N - (\bar{n} + \delta n_i) \ln(\bar{n} + \delta n_i) - (N - \bar{n} - \delta n_i) \ln(N - \bar{n} - \delta n_i)$$

$= \bar{n} \ln \frac{N}{\bar{n}} \quad \left(\frac{p N \ln p}{p = \frac{1}{2}} \right)$

soit $\ln P(\bar{n} + \delta n_i) \approx -N \ln 2 + N \ln N - (\bar{n} + \delta n_i) \left[\ln \bar{n} + \ln \left(1 + \frac{\delta n_i}{\bar{n}} \right) \right] - (\bar{n} - \delta n_i) \left[\ln \bar{n} + \ln \left(1 - \frac{\delta n_i}{\bar{n}} \right) \right]$

$$\approx -N \ln 2 + N \ln N - 2 \bar{n} \ln \bar{n} - (\bar{n} + \delta n_i) \ln \left(1 + \frac{\delta n_i}{\bar{n}} \right) - (\bar{n} - \delta n_i) \ln \left(1 - \frac{\delta n_i}{\bar{n}} \right)$$

$$\approx -N \ln 2 + N \ln N - N \ln \frac{N}{2} - (\bar{n} + \delta n_i) \left(\frac{\delta n_i}{\bar{n}} - \frac{\delta n_i^2}{2 \bar{n}^2} \right) - (\bar{n} - \delta n_i) \left(-\frac{\delta n_i}{\bar{n}} + \frac{\delta n_i^2}{2 \bar{n}^2} \right)$$

$$\approx \frac{\delta n_i^2}{\bar{n}} - 2 \frac{\delta n_i^2}{\bar{n}} \quad \text{et donc} \quad \boxed{\ln P(\bar{n} + \delta n_i) \approx -\frac{2}{N} \delta n_i^2}$$

6/ On a donc $P(\bar{n} + \delta n_i) \approx e^{-\frac{2}{N} \delta n_i^2}$ et on cherche δn_i tel que (3)
 $P(\bar{n} + \delta n_i) < 0,001$. Donc $\delta n_i > \sqrt{\frac{N}{2} \ln 1000}$, soit $\boxed{\delta n_i > \sqrt{\frac{3N}{2} \ln 10}}$ ($1000 = 10^3$)

$N = 1000 \Rightarrow \delta n_i > 59$ et $N = 10000 \Rightarrow \delta n_i > 588$.

Comme $\bar{n} = \frac{N}{2}$ et que nous nous sommes placés dans l'hypothèse $\delta n_i \ll \bar{n}$, on a alors $\frac{2 \delta n_i}{N} = 0,118$ pour $N = 1000$ et $\frac{2 \delta n_i}{N} = 0,118$ pour $N = 10000$ pour $P(\bar{n} + \delta n_i) = 0,001$. Donc plus N est grand, plus l'hypothèse de départ est vérifiée et moins l'écart à la moyenne est probable, autrement dit moins les fluctuations sont de grande amplitude.

7/ Comme $\delta n_i = n_i - \bar{n}$, on $P(\bar{n} + \delta n_i) = P(n_i)$ et donc

$$P(n_i) = \exp\left[-\frac{2}{N} \delta n_i^2 - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\pi N}{2}\right)\right] = \exp\left[-\frac{1}{2} \ln\left(\frac{\pi N}{2}\right)\right] \exp\left(-\frac{2}{N} \delta n_i^2\right)$$

$$\text{et finalement } \boxed{P(n_i) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left[-\frac{2(n_i - \bar{n})^2}{N}\right]}$$

$$8/ \langle (n_i - \bar{n}) \rangle = \sum_{n_i=0}^N (n_i - \bar{n}) P(n_i) = \sum_{n_i=0}^N n_i P(n_i) - \bar{n} \sum_{n_i=0}^N P(n_i) = \bar{n} - \bar{n} \times 1$$

$$\text{et donc } \boxed{\langle (n_i - \bar{n}) \rangle = 0}$$

$$\langle (n_i - \bar{n})^2 \rangle = \sum_{n_i=0}^N (n_i - \bar{n})^2 P(n_i) = \sum_{n_i=0}^N (n_i - \bar{n})^2 \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left[-\frac{2(n_i - \bar{n})^2}{N}\right]$$

Pour N suffisamment grand, on a alors :

$$\langle (n_i - \bar{n})^2 \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{2x^2}{N}} dx = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{2x^2}{N}} dx, \text{ en posant } x = n_i - \bar{n}.$$

et en ayant en tête que $N - \bar{n} = \bar{n} = \frac{N}{2}$, soit presque $+\infty$ quand N est grand

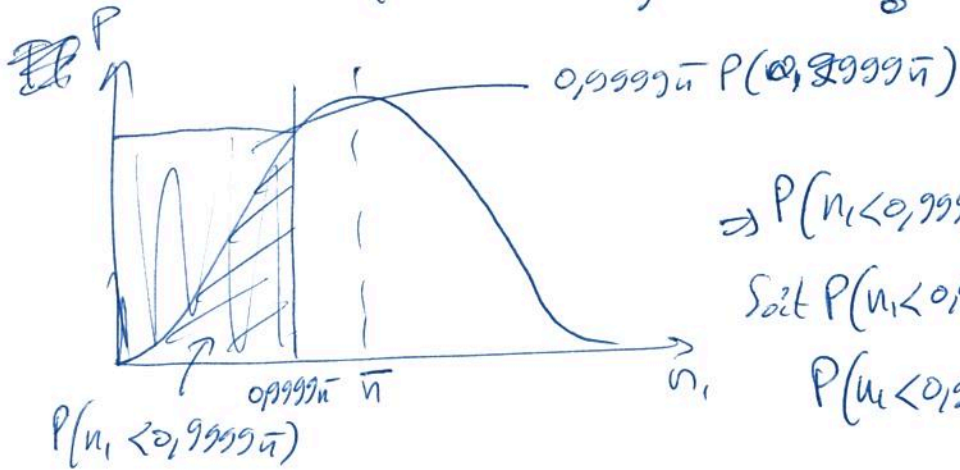
$$\text{Donc } \langle (n_i - \bar{n})^2 \rangle \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{N}{4} x\right) \left(-\frac{4}{N} x e^{-\frac{2x^2}{N}}\right) dx = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \left\{ \underbrace{-\frac{N}{4} x e^{-\frac{2x^2}{N}}}_{=0} \right\}_{-\infty}^{+\infty} + \frac{N}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2x^2}{N}} dx$$

$$\text{et finalement } \boxed{\langle (n_i - \bar{n})^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{2}}$$

On intègre par partie en posant
 $\left\{ \begin{array}{l} u = -\frac{N}{4} x \\ dv = -\frac{4}{N} x e^{-\frac{2x^2}{N}} dx \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} du = -\frac{N}{4} dx \\ v = e^{-\frac{2x^2}{N}} \end{array} \right.$
 soit $I = \int uv - \int v du$

9°/ 1 mole de GP $\Rightarrow N = 6,02 \cdot 10^{23}$ et $\bar{n} = 3,01 \cdot 10^{23}$. (4)

On cherche $P(n_i < 0,9999\bar{n})$, soit $P = \sum_0^{0,9999\bar{n}} P(n_i) = \int_0^{0,9999\bar{n}} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{2}{N}(n_i - \bar{n})^2} dn_i$.



$$\Rightarrow P(n_i < 0,9999\bar{n}) < 0,9999\bar{n} P(0,9999\bar{n})$$

$$\text{Soit } P(n_i < 0,9999\bar{n}) < 0,9999\bar{n} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{2}{N} 10^{-8} \bar{n}^2}$$

$$P(n_i < 0,9999\bar{n}) < 0,9999\bar{n} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-10^{-8} \bar{n}}$$

$$\text{Finalement } P(n_i < 0,9999\bar{n}) < 0,9999 \sqrt{\frac{\bar{n}}{\pi}} e^{-10^{-8} \bar{n}}$$

$$\text{soit } P(n_i < 0,9999\bar{n}) < 0,9999 e^{\frac{1}{2} \ln \frac{\bar{n}}{\pi} - 10^{-8} \bar{n}} \approx 0,9999 e^{-3,615} \approx \underline{\underline{0}}$$

Pour 1 mole de GP, les deux sous-volumes ont donc le même nombre de particules.

⚠ En fait, la distribution est quasiment un Dirac en $\frac{N}{2}$ mais dessin exagérément éloigné de la réalité pour les besoins de l'explication!