Fluctuations

Références

[1] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Thermodynamics,* (Oxford, 1987), chapitres 2 et 3.

[2] L.D. Landau et E.M. Lifshitz,*Statistical Physics* (Pergamon, New York, 1994) chapitre XII

1 Fluctuations de densité dans l'ensemble grand-canonique

On considère un système $\mathcal{S}$ confiné dans une enceinte de volume V, en équilibre avec un réservoir de particules au potentiel chimique μ et avec un thermostat à la température T.

▷ **1-1** Quelle est, à un facteur multiplicatif près, la probabilité de trouver le système $\mathcal{S}$ dans une configuration $\mathcal{C}$ comportant N particules et d'énergie E ?

▷ **1-2** Rappeler quelles sont les définitions de la grande fonction de partition Ξ et du grand potentiel Ω.

▷ **1-3** Calculer la dérivée $\left.\dfrac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right|_{V,T}$ du grand potentiel par rapport au potentiel chimique μ imposé. Relier cette dérivée à la densité moyenne $\rho = \dfrac{\langle N \rangle}{V}$ de particules dans $\mathcal{S}$.

▷ **1-4** Déterminer de manière analogue les fluctuations de densité $\dfrac{\left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle}{V^2}$ au sein de $\mathcal{S}$.

2 Fluctuations de densité et compressibilité isotherme

▷ **2-1** Montrer que l'extensivité du grand potentiel Ω conduit à la relation

$$\Omega(T, \mu, V) = -P(T, \mu)V, \tag{1}$$

où la pression P a pour définition dans l'ensemble grand-canonique : $P = -\left.\dfrac{\partial \Omega}{\partial V}\right|_{T,\mu}$.

▷ **2-2** Montrer que l'on a $\left.\dfrac{\partial P}{\partial \mu}\right|_{T} = \rho$.

▷ **2-3** Relier alors la compressibilité isotherme $\chi_T = \left.\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial \rho}{\partial P}\right|_{T}$ à l'expression des fluctuations de densité. Quelle condition existe-t-il sur χ_T ?

3 Fluctuations en thermodynamique

Considérons un fluide contenu dans un récipient macroscopique isolé M et une petite partie C de ce fluide. L'ensemble M joue le rôle d'un milieu extérieur qui impose une température T_0 et une pression P_0 au système C. Soit X une grandeur physique caractérisant le système C. Nous allons nous intéresser à la probabilité que l'écart à la moyenne, $\delta X = X - < X >$, ait une valeur comprise entre δx et $\delta x + dx$. Cette densité de probabilité est donnée formellement par

$$P(\delta x) \sim e^{\frac{\delta S_t}{k}}, \tag{2}$$

où δS_t est la variation de l'entropie totale du système $M + C$ lors de la fluctuation.

▷ **3-1** Montrer que $\delta S_t = -\frac{\delta G}{T_0}$, où $\delta G = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V$ est la variation d'énergie libre de Gibbs associée aux variations des grandeurs thermodynamiques du système C lors de la fluctuation.

▷ **3-2** En supposant que les fluctuations sont de faibles amplitudes, développer δE en série en fonction des petites variations δS et δV. En déduire que

$$\delta G = \frac{1}{2}(\delta S \delta T - \delta P \delta V).$$

▷ **3-3** A l'aide de la distribution (2), et en choisissant V et T comme variables indépendantes, calculer les valeurs moyennes $< \delta V^2 >= \Delta V^2$, $< \delta T^2 >= \Delta T^2$ et $< \delta T \delta V >$. On utilisera pour cela le théorème de la limite centrale qui donne la densité de probabilité d'une grandeur X à la limite thermodynamique :

$$P(\delta x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta X} e^{-\frac{(\delta x)^2}{2\Delta X^2}}$$

où ΔX est l'écart type moyen.

▷ **3-4** Calculer à présent $< \delta S^2 >= \Delta S^2$, $< \delta P^2 >= \Delta P^2$ et $< \delta S \delta P >$ en prenant P et S comme variables indépendantes.

4 En supplément : Application au gaz parfait sur réseau

Considérons un volume macroscopique d'un gaz à basse densité dont on néglige les interactions entre molécules. Dans la suite, on s'intéressera à un sous-volume V de ce système que l'on divise en M cellules suffisamment petites pour ne contenir qu'une particule à un instant donné. Une configuration du système est donc caractérisée par les nombres d'occupation des cellules $(n_1, n_2, ..., n_M)$ où

$$\begin{cases} n_i = 1 \text{ si la cellule } i \text{ est occupée par une particule,} \\ n_i = 0 \text{ sinon.} \end{cases} \tag{3}$$

▷ **4-1** Exprimer le nombre moyen de particules $< N >$ et les fluctuations du nombre de particules $\Delta N^2 =< (N- < N >)^2 >$ dans le système en fonction de n_i.

▷ **4-2** A très basse densité, on peut négliger les corrélations entre particules. En déduire que

$$\Delta N^2 \simeq < N > .$$

▷ **4-3** En utilisant le résultat de la question 2-3 retrouver l'équation d'état du gaz parfait.