

Chapitre 2

Fluctuations à l'équilibre thermodynamique

2.1 Introduction

Nous venons d'établir un lien entre le traitement statistique et le traitement thermodynamique usuel des systèmes macroscopiques en identifiant les valeurs moyennes que la distribution grand-canonique attribue à certaines grandeurs comme l'énergie, aux valeurs dites "macroscopiques" telles qu'on les conçoit en Thermodynamique. C'est précisément le caractère macroscopique des systèmes étudiés qui confère un contenu physique aux grandeurs de la Thermodynamique et nous sert de justification a priori pour effectuer cette identification. Il est vrai que les grandeurs servant à décrire un équilibre thermodynamique donné d'un système macroscopique non isolé apparaissent comme "pratiquement" constantes au cours du temps. Plus précisément, les valeurs prises au cours du temps par une grandeur macroscopique donnée sont presque toujours identiques et donc égales à la valeur moyenne temporelle de cette grandeur. Selon la méthode de Gibbs, cette moyenne temporelle est aussi une valeur moyenne d'ensemble¹.

Pendant, le fait est que cette grandeur prend au cours du temps des valeurs *différentes* réparties autour de cette valeur moyenne. On dit qu'elle *fluctue*. Il revient à la méthode statistique de trouver la distribution de ces fluctuations, de les quantifier, et de prévoir des situations où elles pourraient devenir importantes au point de dominer le comportement du système étudié, comme c'est notamment le cas au voisinage du point critique d'un fluide. A cet égard, on pressent que la petitesse des fluctuations doit être étroitement liée à la stabilité de l'équilibre étudié et que ce qui amorti les fluctuations doit être une sorte de dissipation de l'énergie qui pourrait s'accumuler à la suite de l'écart par rapport à l'équilibre.

2.2 Distribution statistique des fluctuations

Considérons un système isolé S , tel celui envisagé précédemment, comportant deux sous-systèmes A et R pouvant échanger entre eux de l'énergie sous forme de chaleur, et aussi des particules. A la limite, R peut constituer pour A un thermostat-réservoir de particules.

Rappelons qu'une grandeur X est qualifiée de *variable interne* si elle n'est pas fixée par des contraintes extérieures et est donc susceptible de fluctuer. Un état thermodynamique de S peut être caractérisé par un ensemble de valeurs prises par un certain nombre de variables internes macroscopiques X_1, X_2, \dots, X_n , comme par exemple l'énergie et le nombre de particules du sous-système A . Les valeurs les plus probables de ces grandeurs sont, bien entendu, celles qui rendent maximum l'entropie de S , cette dernière étant considérée comme une fonction $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$ des valeurs x_1, x_2, \dots, x_n

¹Hypothèse ergodique.

prises par ces variables. Ces valeurs les plus probables $x_1^M, x_2^M, \dots, x_n^M$ définissent l'état d'équilibre thermodynamique de S tel que le conçoit la Thermodynamique usuelle, et vérifient les équations

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)(x_1^M, x_2^M, \dots, x_n^M) = 0 \quad (2.1)$$

Le système S étant isolé, tous ses états microscopiques sont supposés équiprobables. Par suite, l'état macroscopique correspondant aux valeurs x_1, x_2, \dots, x_n des variables internes se voit attribuer comme poids statistique le nombre $\Gamma(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de micro-états pouvant le réaliser, et l'entropie correspondante

$$S(x_1, x_2, \dots, x_n) = k_B \log \Gamma(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.2)$$

A l'état le plus probable correspond le nombre maximum de micro-états Γ_M , et l'entropie maximum $S_M = k_B \log \Gamma_M$. La probabilité $P(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de l'état correspondant aux valeurs fluctuantes x_1, x_2, \dots, x_n des variables internes est donc proportionnelle à $\exp(S/k_B)$ et celle, P_M , de l'état le plus probable, proportionnelle à $\exp(S_M/k_B)$. Ainsi, le rapport de ces deux probabilités est donné par le facteur

$$\frac{P}{P_M} = \exp(\delta S/k_B) \quad (2.3)$$

où

$$\delta S = S(x_1, x_2, \dots, x_n) - S_M \quad (2.4)$$

est la différence des entropies des deux états, qui est manifestement négative, S_M étant un maximum. Ce facteur donne une mesure de la probabilité d'avoir des écarts des variables internes par rapports à leurs valeurs les plus probables, c'est-à-dire de la probabilité de telle ou telle fluctuation ².

L'état d'équilibre thermodynamique de S étant supposé stable, on peut supposer que les écarts $u_i = x_i - x_i^M$ entre les valeurs fluctuantes x_i et leurs valeurs les plus probables respectives sont très faibles. Cette observation justifie en principe que l'on puisse effectuer un développement de δS suivant les puissances des écarts u_i . On obtient ainsi

$$\delta S \approx \sum_i u_i \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_M + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_i u_j \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j}\right)_M + \dots \quad (2.5)$$

Comme le premier terme de ce développement est nul du fait des conditions d'équilibre mentionnées plus haut, le terme dominant de δS apparaît comme une forme quadratique définie négative (puisque $\delta S < 0$) suivant les écarts u_i . En admettant qu'il suffise de ne retenir que ce terme, on obtient donc

$$\delta S \approx -\frac{1}{2} \sum_{i,j} u_i u_j a_{i,j} \quad (2.6)$$

avec

$$a_{i,j} = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j}\right)_M \quad (2.7)$$

Supposons, à titre d'exemple, que l'on ait

$$a_{i,j} = 0 \quad \text{si } i \neq j \quad (2.8)$$

On obtient alors

$$\delta S \approx -\frac{1}{2} \sum_i a_i u_i^2 \quad (2.9)$$

où

$$a_i = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i^2}\right)_M \geq 0 \quad (2.10)$$

²Cette méthode d'analyse des fluctuations est due à A. Einstein (1910).

S'il en est ainsi, la probabilité d'obtenir les fluctuations u_i se présente comme un produit de facteurs tels que

$$p(u) = \exp\left(-\frac{1}{2}au^2\right) \quad (2.11)$$

soit

$$P(x_1, x_2, \dots, x_n) \propto p(u_1) p(u_2) \dots p(u_n) \quad (2.12)$$

et dans cette circonstance, les fluctuations sont *statistiquement indépendantes*.

Mais le résultat le plus important est sans nul doute que la loi de probabilité trouvée pour les fluctuations est *gaussienne*, tant que les conditions physiques font que le système S reste dans un état proche de l'équilibre thermodynamique. En considérant les écarts u_i comme des variables continues, on trouve ainsi que la loi de probabilité normalisée d'une fluctuation statistiquement indépendante des autres est donnée par la loi de Gauss :

$$p(u) du = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}au^2\right) du \quad (2.13)$$

Cette loi nous permet de calculer diverses moyennes de grandeurs fluctuantes, et notamment des *moments*, définis par³

$$\langle u^m \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} u^m p(u) du \quad (2.14)$$

dont certains peuvent d'ailleurs être obtenus par dérivations successives par rapport à a de la "fonction de partition"

$$z(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}au^2\right) du = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \quad (2.15)$$

On obtient d'abord $\langle u \rangle = 0$ (la loi de probabilité est une fonction paire de u), ce qui signifie pour la variable fluctuante x associée à u que

$$\langle x - x_M \rangle = \langle x \rangle - x_M = 0 \quad (2.16)$$

Autrement dit, comme on pouvait s'y attendre, la valeur moyenne de la variable fluctuante x est égale à sa valeur x_M correspondant, rappelons-le, à l'équilibre thermodynamique pour lequel l'entropie est maximum.

Le premier moment non nul est donc $\langle u^2 \rangle$, appelé *écart quadratique moyen*, et dont la racine carrée représente pour x ce qu'on appelle son *écart-type*, que l'on réécrit comme

$$\sigma = \sqrt{\langle (x - x_M)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle x_M + x_M^2} \quad (2.17)$$

soit

$$\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (2.18)$$

puisque $x_M = \langle x \rangle$. Comme

$$\langle u^2 \rangle = -2 \frac{d \log z}{da} = \frac{1}{a} \quad (2.19)$$

on obtient donc

$$a = \frac{1}{\sigma^2} \quad (2.20)$$

³Bien que nous ayons supposé de petites fluctuations, on peut néanmoins étendre sans dommage l'intégration jusqu'à des bornes infinies étant donné que la probabilité de grandes fluctuations devient très rapidement incommensurablement petite et l'erreur ainsi commise est extrêmement faible.

ce qui permet de réexprimer la loi de Gauss sous la forme

$$p(u) du = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \quad (2.21)$$

Il est clair que l'écart quadratique moyen permet de quantifier l'importance des fluctuations et ce, selon deux points de vue. D'un coté, il est évident que selon la loi ci-dessus, la probabilité d'avoir un écart $|u|$ "important" par rapport à l'équilibre est faible et le qualificatif "important" est précisément quantifié par l'écart quadratique moyen, ou l'écart-type σ . Par exemple, pour $|u| \geq 2, 4 \sigma$, on constate que le rapport des probabilités $p(u)/p(0)$ devient inférieur à 5 %. En outre, le pic gaussien à la valeur $u = 0$ est d'autant plus prononcé (plus "pointu") que σ est faible.

D'un autre coté, la valeur en elle-même de l'écart quadratique moyen peut servir d'indicateur de l'importance d'un écart du système S par rapport à sa situation d'équilibre présumée, importance qui peut éventuellement influencer sur le comportement ultérieur du système. De ce point de vue, afin de prévoir ce comportement, il est crucial d'établir un lien entre écart quadratique moyen des fluctuations et propriétés thermodynamiques du système étudié. Pour ces raisons, c'est sur les écarts quadratiques moyens des grandeurs macroscopiques usuelles que nous porterons notre attention dans la suite.

Revenons à notre système S et supposons que son sous-système R constitue pour son autre sous-système A à la fois un thermostat de température T_R , un pressostat de pression P_R et un réservoir de particules de potentiel chimique μ_R . Lors d'une transformation quelconque de A , la variation d'entropie du système total S est

$$\delta S = \delta S_R + \delta S_A \quad (2.22)$$

S_R et S_A étant les entropies respectives de R et de A . Comme R est un thermostat, de température invariable T_R , sa variation d'entropie est

$$\delta S_R = \frac{Q_R}{T_R} \quad (2.23)$$

où Q_R est la quantité de chaleur reçue par R , opposée à la quantité de chaleur Q_A reçue par A , puisque S est un système isolé. Si l'on note E_A l'énergie interne de A , sa variation consécutive à la transformation est, selon le premier principe de la Thermodynamique, égale à

$$\delta E_A = Q_A - P_R \delta V_A + \mu_R \delta N_A \quad (2.24)$$

où V_A et N_A sont, respectivement, le volume et le nombre de particules de A . On en déduit la relation

$$\delta S_R = -\frac{1}{T_R} (\delta E_A + P_R \delta V_A - \mu_R \delta N_A) \quad (2.25)$$

puis

$$\delta S = -\frac{1}{T_R} (\delta E_A - T_R \delta S_A + P_R \delta V_A - \mu_R \delta N_A) \quad (2.26)$$

En fait, la transformation dont il est question ici peut tout aussi bien être envisagée comme résultant d'une fluctuation, car la relation ci-dessus établie en imaginant un processus macroscopique classique, est en fait de portée générale et peut être appliquée à une variation quelconque de l'entropie de S .

Comme on sait, la différentielle de l'énergie interne s'exprime sous la forme

$$dE_A = T_A dS_A - P_A dV_A + \mu_A dN_A \quad (2.27)$$

T_A , P_A et μ_A étant, respectivement, la température, la pression et le potentiel chimique de A . Cette expression montre que les variables naturelles pour exprimer E_A sont l'entropie S_A , le volume V_A et le nombre de particules N_A et l'on a

$$\left(\frac{\partial E_A}{\partial S_A}\right)_{V_A, N_A} = T_A, \quad \left(\frac{\partial E_A}{\partial V_A}\right)_{S_A, N_A} = -P_A, \quad \left(\frac{\partial E_A}{\partial N_A}\right)_{V_A, S_A} = \mu_A \quad (2.28)$$

Supposant petites les fluctuations δS_A , δV_A et δN_A , on peut choisir de développer δE_A suivant les puissances de ces écarts. Au premier ordre, on obtient l'expression

$$-T_R \delta^{(1)} S = (T_A - T_R)|_e \delta S_A + (P_R - P_A)|_e \delta V_A + (\mu_A - \mu_R)|_e \delta N_A \quad (2.29)$$

où le symbole $|_e$ signifie que les coefficients du développement doivent être calculés pour l'équilibre thermodynamique, et de ce fait doivent être nuls. On retrouve ainsi les conditions qui définissent l'état d'équilibre thermodynamique usuel entre A et R : $T_A = T_R$, égalité des températures, $P_A = P_R$, égalité des pressions, $\mu_A = \mu_R$, égalité des potentiels chimiques.

Au second ordre, on obtient une expression apparemment plus compliquée faisant intervenir les dérivées partielles secondes de l'énergie interne, mais que l'on peut en fait réécrire sous la forme simplifiée⁴

$$-2T_R \delta^{(2)} S = \delta S_A \delta T_A - \delta V_A \delta P_A + \delta N_A \delta \mu_A \quad (2.30)$$

Cette formule se prête particulièrement bien aux évaluations des écarts quadratiques moyens des diverses grandeurs thermodynamiques attachées au système A . Cependant, dans ce formalisme, tous les écarts ne sont pas indépendants étant donné qu'il suffit seulement de trois grandeurs thermodynamiques pour définir un état du système ouvert A . Par exemple, comme S_A peut être considérée comme une fonction de T_A , V_A et N_A , son écart δS_A devra être exprimé comme

$$\delta S_A = \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A} \right)_{V_A, N_A}^e \delta T_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{T_A, N_A}^e \delta V_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{T_A, V_A}^e \delta N_A \quad (2.31)$$

Si l'on fait le choix d'exprimer $\delta^{(2)} S$ aux moyen des écarts de T_A , V_A et N_A , on obtient alors

$$-2 T_R \delta^{(2)} S = \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A} \right)_{V_A, N_A}^e (\delta T_A)^2 - N_A^2 \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A} \right)_{T_A, N_A}^e (\delta \nu)^2 \quad (2.32)$$

où $\nu = V_A/N_A$ représente le *volume par particule*. Cette formule est remarquable en ce sens qu'elle indique que les fluctuations du volume et du nombre de particules sont statistiquement liées et que leurs fluctuations se recombinent en fluctuation d'une variable plus pertinente physiquement, qui est, au choix, la densité particulaire N/V , ou son inverse, le volume par particule V/N . A ce propos, il faut remarquer qu'il est pratiquement inévitable qu'il faille se placer dans des conditions physiques particulières pour interpréter de façon claire les fluctuations envisagées. Ainsi, on ne peut donner de signification à une fluctuation du nombre de constituants qu'à l'intérieur d'un volume fixé à l'avance. Dans ce cas, la variable pertinente dont on étudiera les fluctuations est la densité particulaire N/V . Symétriquement, l'analyse d'une fluctuation de volume ne prend son sens que pour un système fermé, auquel cas la variable pertinente sera le volume par particule V/N . L'étude des fluctuations simultanées du volume et du nombre de particules d'un système ouvert s'avère plus problématique. Dans ce cas, seules gardent un sens les fluctuations de densité.

Un autre résultat important est que les fluctuations de température sont statistiquement indépendantes de celle du volume et du nombre de particules, ce que l'on résume par

$$\langle \delta T_A \delta V_A \rangle = 0, \quad \langle \delta T_A \delta N_A \rangle = 0 \quad (2.33)$$

Comme nous le montrons dans l'annexe 1, ces résultats étaient prévisibles d'un point de vue mathématique, si l'on fait usage du fait que la fonction d'état

$$\Phi = E_A - T_R S_A + P_R V_A - \mu_R N_A \quad (2.34)$$

est nécessairement de caractère extensif, ce qui fait que son expression en fonction des variables internes T_A , V_A et N_A doit être de la forme

$$\Phi = N_A \phi(T_A, \nu) \quad (2.35)$$

On peut démontrer de façon similaire l'indépendance statistique des fluctuations de S_A et P_A :

⁴Voir par exemple L. Landau, E. Lifschitz, "Physique Statistique", ed. Mir (1967), chapitre XII.

$$\langle \delta S_A \delta P_A \rangle = 0 \quad (2.36)$$

La formule générale (2.32) permet d'obtenir directement l'écart quadratique moyen des fluctuations de température. En effet, comme indiqué plus haut, la probabilité des fluctuations est proportionnelle au facteur $\exp(\delta^{(2)}S/k_B)$ qui ici prend la forme

$$\exp(\delta^{(2)}S/k_B) = \exp\left(-\frac{\beta}{2}X_T\right) \exp\left(-\frac{\beta}{2}X_\nu\right) \quad (2.37)$$

avec

$$X_T = \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A}\right)_{V_A, N_A}^e (\delta T_A)^2, \quad X_\nu = -N_A^2 \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A, N_A}^e (\delta \nu)^2 \quad (2.38)$$

et $\beta = \frac{1}{k_B T_R}$

D'après ce qui a été vu précédemment, on en déduit

$$\langle (\delta T_A)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A}\right)_{V_A, N_A}^e \quad (2.39)$$

ou encore, puisque

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A}\right)_{V_A, N_A}^e = \frac{C_v}{T_R} \quad (2.40)$$

où C_v est la capacité calorifique à volume et nombre de particules constants,

$$\langle (\delta T_A)^2 \rangle = \frac{k_B T_R^2}{C_v} \quad (2.41)$$

De la même manière, on obtient

$$\langle (\delta \nu)^2 \rangle = \frac{k_B T_R}{-N_A^2 \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A, N_A}^e} \quad (2.42)$$

On remarquera ici que les résultats ne sont cohérents que si les valeurs moyennes des carrés des écarts trouvés ci-dessus sont bien positifs. Ceci impose notamment que l'on ait

$$C_v \geq 0, \quad \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A, N_A}^e \leq 0 \quad (2.43)$$

Comme on sait, ces conditions sont aussi parmi celles qui expriment la stabilité de l'équilibre thermodynamique défini par les relations (2.1).

2.3 Exemples de situations où les fluctuations sont importantes

2.3.1 La brillance du ciel

On sait que le bleu du ciel s'explique bien par la loi de Rayleigh selon laquelle la puissance moyenne de l'onde électromagnétique rayonnée par une molécule d'air excitée par la lumière solaire suit une loi en $\frac{1}{\lambda^4}$ où λ est la longueur d'onde de la lumière diffusée. De ce fait, la lumière bleue est diffusée de façon 16 fois plus effective que la lumière rouge.

Cependant, cette loi ne peut expliquer pourquoi le ciel est si brillant. En effet, si les molécules de l'atmosphère émettaient de la lumière de façon cohérente, certaines régions devraient paraître noires à un observateur, à cause d'un effet d'interférences destructives (notamment à 90° de la direction de la lumière incidente). Or, il n'en est rien. Cette brillance du ciel trouve son origine dans les fluctuations de densité de l'air qui sont statistiquement indépendantes d'une région à l'autre et qui font que les intensités des lumières diffusées par les diverses régions de l'atmosphère s'ajoutent purement et simplement, comme dans le cas de sources lumineuses incohérentes⁵.

2.3.2 Opalescence critique

Les fluctuations de densité deviennent importantes lorsque le coefficient de compressibilité isotherme prend des valeurs élevées. On rencontre cette situation près du point critique d'un fluide. En effet, mathématiquement, le point critique correspond aux conditions

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,N} = 0 \quad (2.44)$$

Il en résulte des fluctuations très importantes de l'indice de réfraction qui donnent au fluide un aspect opalescent : c'est le phénomène d'opalescence critique. La lumière est alors fortement diffusée par les hétérogénéités dans le fluide. Il est évident que dans ces circonstances l'écart quadratique moyen ne suffit plus à caractériser la distribution de probabilité des fluctuations, qui n'est d'ailleurs plus une gaussienne.

2.4 Ecart quadratique moyen des fluctuations dans la description grand-canonique

Certains des résultats précédents peuvent être retrouvés dans le cadre de la distribution grand-canonique. L'écart-type d'une grandeur telle que l'énergie E y est défini comme

$$\Delta E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \quad (2.45)$$

où les moyennes sont évaluées à l'aide de la loi de probabilité grand-canonique :

$$\langle E \rangle = U_A = \sum_a E_a \omega_a^A(E_a, N_a) \quad (2.46)$$

etc. Rappelons aussi que pour cette distribution le volume du système étudié est considéré comme une variable externe non fluctuante. Nous avons vu précédemment que certaines valeurs moyennes peuvent être déduites par dérivation de la fonction de partition. Ainsi

$$\langle N_a \rangle = N_0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} \quad (2.47)$$

$$\mu N_0 - U_A = \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \beta} \right)_{\mu, V_A} \quad (2.48)$$

Nous allons voir que les écarts quadratique moyens peuvent eux aussi être déduits par dérivation. Pour commencer, dérivons le nombre moyen N_0 par rapport au potentiel chimique μ . Il vient

$$\left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} = \sum_a N_a \left(\frac{\partial \omega_a^A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} = \sum_a N_a \left[\beta N_a - \frac{\partial \log Z_A}{\partial \mu} \right] \omega_a^A \quad (2.49)$$

soit

⁵On peut trouver une description détaillée de ce phénomène dans l'ouvrage "Ondes" de F. S. Crawford Jr., cours de Physique de Berkeley, volume 3, ed. Armand Colin, 1972 ; voir aussi : <http://semsci.u-strasbg.fr/fluctuat.htm> ; <http://www.astrosurf.com/lombry/cielbleu-rayonvert.htm>

$$\left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial^2 \log Z_A}{\partial \mu^2}\right)_{\beta, V_A} = \beta (\langle N_a^2 \rangle - N_0^2) \quad (2.50)$$

d'où

$$(\Delta N_a)^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} \quad (2.51)$$

Nous montrons dans l'annexe 2 que

$$\left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} = -\frac{N_0^2}{V^2 \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A, N_0}} \quad (2.52)$$

On en déduit le carré de l'écart quadratique moyen pour le volume par particule $\nu = V_A/N_a$:

$$(\Delta \nu)^2 = \frac{V^2}{N_0^4} (\Delta N_a)^2 = -\frac{k_B T_R}{N_0^2 \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A, N_0}} \quad (2.53)$$

c'est-à-dire la même expression qu'en (2.42), ce qui conforte la cohérence de la démarche.

Dérivons ensuite l'énergie moyenne par rapport à β . On obtient

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} = \sum_a E_a \left(\frac{\partial \omega_a^A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} = \sum_a E_a \omega_a^A \left(\frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} \quad (2.54)$$

Or

$$\left(\frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} = -\left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} + \mu N_a - E_a = -\mu N_0 + U_A + \mu N_a - E_a \quad (2.55)$$

D'où

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} = \mu (\langle N_a E_a \rangle - N_0 U_A) + U_A^2 - \langle E_a^2 \rangle \quad (2.56)$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} = \mu (\langle N_a E_a \rangle - \langle N_a \rangle \langle E_a \rangle) - (\Delta E_a)^2 \quad (2.57)$$

Dérivons alors U_A par rapport au potentiel chimique μ

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} = \sum_a E_a \omega_a^A \left(\frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} \quad (2.58)$$

On a

$$\left(\frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} = -\left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} + \beta N_a = \beta (N_a - N_0) \quad (2.59)$$

et

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} = \beta (\langle N_a E_a \rangle - \langle E_a \rangle \langle N_a \rangle) \quad (2.60)$$

D'où

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \beta}\right)_{\mu, V_A} = \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu}\right)_{\beta, V_A} - (\Delta E_a)^2 \quad (2.61)$$

et

$$(\Delta E_a)^2 = \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} - \left(\frac{\partial U_A}{\partial \beta} \right)_{\mu, V_A} \quad (2.62)$$

soit

$$(\Delta E_a)^2 = \frac{1}{\beta} \left[\mu \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} + T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} \right] \quad (2.63)$$

Une remarque importante s'impose ici. Comme N_0 et U_A sont de caractère extensif, leurs dérivées par rapport aux paramètres intensifs β et μ doivent aussi avoir ce caractère extensif et présenter une proportionnalité à N_0 . On peut donc prévoir que

$$(\Delta E_a)^2 \propto N_0, \quad (\Delta N_a)^2 \propto N_0 \quad (2.64)$$

et que les écarts *relatifs* soient inversement proportionnels à la racine carrée de N_0 :

$$\frac{\Delta E_a}{U_A} \propto \frac{1}{\sqrt{N_0}}, \quad \frac{\Delta N_a}{N_0} \propto \frac{1}{\sqrt{N_0}} \quad (2.65)$$

Ces estimations montrent qu'à la *limite thermodynamique*, c'est-à-dire lorsque N_0 devient très grand, disons de l'ordre du nombre d'Avogadro, les fluctuations deviennent tout à fait négligeables (sauf dans certains cas exceptionnels où le coefficient de $1/\sqrt{N_0}$ devient très grand), et les variables fluctuantes prennent alors le statut de variables certaines. A la limite $N_0 \rightarrow \infty$, valeur moyenne, valeur la plus probable et valeur tout court sont une seule et même quantité. Pour illustrer ce propos, considérons le cas d'un gaz parfait pour lequel l'équation d'état est $P_A V = N_0 k_B T_R$. On a

$$-V^2 \beta \left(\frac{\partial P_A}{\partial V} \right)_{T_R, N_0} = N_0 \quad (2.66)$$

d'où

$$\frac{\Delta N_a}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \quad (2.67)$$

Faisons une estimation. Pour un gaz parfait dans les conditions ordinaires de température, $T = 300$ K, et de pression, $P = 10^5$ Pa, la densité particulaire est égale en moyenne à $\simeq 2,4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Une boule de rayon 0,1 mm contient alors en moyenne 10^{14} particules, et la fluctuation relative de ce nombre est donc de 10^{-7} , c'est-à-dire très faible. Cette estimation montre que l'on peut considérer des éléments de volume de fluide petits à notre échelle comme étant encore des systèmes macroscopiques où les grandeurs thermodynamiques usuelles ont des valeurs bien définies. Ceci justifie notamment la notion de particule de fluide en hydrodynamique.

Pour terminer ce paragraphe, montrons comment, dans la distribution grand-canonique, on peut évaluer l'écart quadratique moyen d'autres grandeurs, comme la température⁶. Ici, il s'agit bien sûr de la température du système A en fluctuation, et non pas de celle, T_R , du thermostat qui, elle, est une variable certaine. A l'instar de ce que nous avons fait au paragraphe 2.2, nous admettrons que cette fluctuation est liée à celle de l'énergie interne et du nombre de particules du système par la relation

$$\delta E_a = \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} \delta T_a + \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \delta N_a \quad (2.68)$$

où $\delta E_a = E_a - U_A$, $\delta N_a = N_a - N_0$ et $\delta T_a = T_a - T_R$. Pour ne pas alourdir l'exposé, nous avons reporté dans l'annexe 3 les calculs fastidieux, mais utiles.

On obtient

$$\langle \delta T_a \delta N_a \rangle = 0 \quad (2.69)$$

⁶Voir aussi B. Diu, G. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, "Physique Statistique", Hermann ed., 1989, complément V.F.

c'est-à-dire que, comme nous l'avons déjà montré, les fluctuations de la température et du nombre de particules du système sont bien statistiquement indépendants, puis,

$$(\Delta T_A)^2 = \frac{T_R}{\beta \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A}} = \frac{k_B T_R^2}{C_v} \quad (2.70)$$

c'est-à-dire le même résultat qu'en (2.45)...

Suivant le même procédé, on peut évaluer la corrélation des fluctuations de l'énergie et de la température. On trouve

$$\langle \delta T_a \delta E_a \rangle = k_B T_R^2 \quad (2.71)$$

De façon similaire on trouve la corrélation des fluctuations d'entropie et de température :

$$\langle \delta T_a \delta S_a \rangle = k_B T_R \quad (2.72)$$

et l'écart-type des fluctuations d'entropie :

$$\Delta S_a = \sqrt{k_B T_R \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A}} \quad (2.73)$$

2.5 Annexes

2.5.1 Annexe 1

Dans la formule (2.34), nous avons introduit la fonction d'état

$$\Phi = E_A - T_R S_A + P_R V_A - \mu_R N_A \quad (\text{A1.1})$$

et indiqué que de par son caractère extensif, son expression en fonction des variables internes T_A , V_A et N_A doit être de la forme

$$\Phi = N_A \phi(T_A, \nu) \quad (\text{A1.2})$$

Calculons alors les dérivées successives de cette fonction par rapport aux variables T_A , N_A et ν . Commençons par les dérivées premières. Pour ce faire, il est plus commode de calculer la différentielle de Φ . Il vient

$$d\Phi = dE_A - T_R dS_A + P_R dV_A - \mu_R dN_A \quad (\text{A1.3})$$

et comme

$$dE_A = T_A dS_A - P_A dV_A + \mu_A dN_A \quad (\text{A1.4})$$

on obtient

$$d\Phi = (T_A - T_R) dS_A + (P_R - P_A) dV_A + (\mu_A - \mu_R) dN_A \quad (\text{A1.5})$$

soit

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T_A} = N_A \left(\frac{\partial \phi}{\partial T_A} \right) = (T_A - T_R) \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A} \right)_{N_A, \nu} \quad (\text{A1.6})$$

A l'équilibre, $T_A = T_R$ et cette dérivée est bien nulle. On a donc

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T_A} \right)_e = 0 \quad (\text{A1.7})$$

Puis ($V_A = N_A \nu$)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_A} = \phi(T_A, \nu) = (T_A - T_R) \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{T_A, \nu} + (P_R - P_A) \nu + \mu_A - \mu_R \quad (\text{A1.8})$$

A l'équilibre, $P_A = P_R$, $\mu_A = \mu_R$, et cette dérivée est bien nulle, et, comme attendu (puisque $(\Phi)_e = 0$)

$$(\phi(T_A, \nu))_e = \phi(T_R, \nu_e) = 0 \quad (\text{A1.9})$$

Enfin

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \nu} = N_A \frac{\partial \phi}{\partial \nu} = (T_A - T_R) \left(\frac{\partial S_A}{\partial \nu} \right)_{T_A, N_A} + (P_R - P_A) N_A \quad (\text{A1.10})$$

d'où

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \nu} \right)_e = 0 \quad (\text{A1.11})$$

Calculons ensuite les dérivées seconde de Φ . On a

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T_A^2} = N_A \frac{\partial^2 \phi}{\partial T_A^2} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A} \right)_{N_A, \nu} + (T_A - T_R) \frac{\partial^2 S_A}{\partial T_A^2} \quad (\text{A1.12})$$

soit, à l'équilibre,

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T_A^2}\right)_e = N_0 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial T_A^2}\right)_e = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial T_A}\right)_{N_A, \nu}\right]_e = \frac{C_v}{T_R} \quad (\text{A1.13})$$

Puis, successivement,

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial N_A \partial T_A}\right)_e = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T_A}\right)_e = 0 \quad (\text{A1.14})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \nu \partial T_A}\right)_e = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \nu \partial T_A}\right)_e = \left[(T_A - T_R) \frac{\partial^2 S_A}{\partial \nu \partial N_A}\right]_e = 0 \quad (\text{A1.15})$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial N_A^2} = 0 \quad (\text{A1.16})$$

(relation vérifiée en toute circonstance du fait de la forme A1.2),

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \nu \partial N_A}\right)_e = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \nu}\right)_e = 0 \quad (\text{A1.17})$$

et enfin

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \nu^2}\right)_e = N_0 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \nu^2}\right)_e = -N_0 \left[\left(\frac{\partial P_A}{\partial \nu}\right)_{N_A, T_A}\right]_e = -N_0^2 \left[\left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A}\right]_e \quad (\text{A1.18})$$

Ainsi, pour des petites fluctuations ΔT_A , ΔN_A , $\Delta \nu$, la fonction Φ prend la forme approchée

$$\Phi \approx \frac{C_v}{2T_R} (\Delta T_A)^2 - \frac{1}{2} N_0^2 \left[\left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_A}\right]_e (\Delta \nu)^2 \quad (\text{A1.19})$$

2.5.2 Annexe 2

On connaît la relation

$$\mu N_0 = U_A - T_R S_A + P_A V_A \quad (\text{A2.1})$$

d'où l'on déduit la relation différentielle

$$N_0 d\mu = -S_A dT_R + V_A dP_A \quad (\text{A2.2})$$

qui nous permet d'écrire

$$N_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} = V_A \left(\frac{\partial P_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A2.3})$$

Or, la pression étant de caractère intensif, son expression en fonction de T_R , V_A et N_0 doit être de la forme

$$P_A(T_R, V_A, N_0) = p(T_R, \nu) \quad (\text{A2.4})$$

avec $\nu = V_A/N_0$. On en déduit

$$\left(\frac{\partial P_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} = -\frac{V_A}{N_0^2} \frac{\partial p}{\partial \nu} \quad (\text{A2.5})$$

et

$$\left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_R, N_0} = \frac{1}{N_0} \frac{\partial p}{\partial \nu} \quad (\text{A2.6})$$

D'où

$$\left(\frac{\partial P_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} = -\frac{V_A}{N_0} \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_R, N_0} \quad (\text{A2.7})$$

Ainsi

$$N_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} = -\frac{V^2}{N_0} \left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_R, N_0} \quad (\text{A2.8})$$

et

$$\left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} = -\frac{N_0^2}{V_A^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_{T_R, N_0}} \quad (\text{A2.9})$$

2.5.3 Annexe 3 - Fluctuations de température et d'entropie

D'après la relation (2.68), on a

$$\langle \delta T_a \delta N_a \rangle = \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R}\right)_{N_0, V_A} \langle \delta E_a \delta N_a \rangle - \langle (\delta N_a)^2 \rangle \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.1})$$

Mais (2.60)

$$\langle \delta E_a \delta N_a \rangle = \langle E_a N_a \rangle - U_A N_0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.2})$$

et (2.51)

$$\langle (\Delta N_a)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.3})$$

On en déduit

$$\beta \left[\langle \delta E_a \delta N_a \rangle - \langle (\delta N_a)^2 \rangle \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} \right] = \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} - \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.4})$$

Or, d'après la relation différentielle

$$dU_A = \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R}\right)_{N_0, V_A} dT_R + \left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A}\right)_{N_0, T_R} dV_A + \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} dN_0 \quad (\text{A3.5})$$

on a de façon évidente

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} = \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu}\right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.6})$$

On en déduit immédiatement que

$$\langle \delta T_a \delta N_a \rangle = 0 \quad (\text{A3.7})$$

c'est-à-dire que les fluctuations de la température et du nombre de particules du système sont statistiquement indépendants.

Compte-tenu de ce résultat, on a

$$\langle (\delta E_a)^2 \rangle = \langle (\delta T_A)^2 \rangle \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R}\right)_{N_0, V_A}^2 + \langle (\delta N_a)^2 \rangle \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0}\right)_{T_R, V_A}^2 \quad (\text{A3.8})$$

d'où

$$(\Delta T_A)^2 \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A}^2 = (\Delta E_a)^2 - (\Delta N_a)^2 \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A}^2 = \frac{X}{\beta} \quad (\text{A3.9})$$

avec

$$X = \mu \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} + T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} - \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.10})$$

Or, d'une part

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} = \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} \quad (\text{A3.11})$$

et, d'autre part

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} = T_R \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} + \mu \quad (\text{A3.12})$$

d'où

$$\begin{aligned} X &= \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} \left[\mu - \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \right] + T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} = \\ &= T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} - T_R \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial U_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} = \\ &= T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} - T_R \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} = \\ &= T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} - T_R \left(\frac{\partial S_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \end{aligned} \quad (\text{A3.13})$$

Comme

$$d(U_A - T_R S_A - \mu N_0) = -S_A dT_R - P_A dV_A - N_0 d\mu \quad (\text{A3.14})$$

est une différentielle totale exacte, on a

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} = \left(\frac{\partial N_0}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} \quad (\text{A3.15})$$

d'où

$$X = T_R \left[\left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} - \left(\frac{\partial N_0}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \right] = T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} \quad (\text{A3.16})$$

On en déduit

$$(\Delta T_A)^2 = \frac{T_R}{\beta \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A}} = \frac{k_B T_R^2}{C_v} \quad (\text{A3.17})$$

La corrélation des fluctuations de l'énergie et de la température se calcule de la même façon :

$$\langle \delta T_a \delta E_a \rangle = \langle (\delta T_a)^2 \rangle \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} \quad (\text{A3.18})$$

(puisque $\langle \delta T_a \delta N_a \rangle = 0$), d'où

$$\langle \delta T_a \delta E_a \rangle = k_B T_R^2 \quad (\text{A3.19})$$

Pour la corrélation des fluctuations d'entropie et de température, on utilise la relation

$$\delta S_a = \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} \delta T_a + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \delta N_a \quad (\text{A3.20})$$

d'où

$$\langle \delta S_a \delta T_a \rangle = (\Delta T_a)^2 \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} = (\Delta T_a)^2 T_R \left(\frac{\partial U_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} \quad (\text{A3.21})$$

et par suite

$$\langle \delta T_a \delta S_a \rangle = k_B T_R \quad (\text{A3.22})$$

L'écart quadratique moyen des fluctuations d'entropie est obtenu comme suit :

$$(\Delta S_a)^2 = (\Delta T_a)^2 \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A}^2 + (\Delta N_a)^2 \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A}^2 \quad (\text{A3.23})$$

soit

$$\begin{aligned} \beta (\Delta S_a)^2 &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A}^2 + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A}^2 \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} = \\ &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial S_A}{\partial \mu} \right)_{T_R, V_A} = \\ &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{N_0, V_A} + \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_0} \right)_{T_R, V_A} \left(\frac{\partial N_0}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A} \end{aligned} \quad (\text{A3.24})$$

D'où l'écart-type :

$$\Delta S_a = \sqrt{k_B T_R \left(\frac{\partial S_A}{\partial T_R} \right)_{\mu, V_A}} \quad (\text{A3.25})$$