

Jean Bellissard
 Renaud Mathevet
 Mohamed Belkacem

Université Paul Sabatier,
 UM2
 Maîtrise de Physique

Phénomènes irréversibles

Première partie : Rappels de thermodynamique et physique statistique

Exercice 1.1 : multiplicateurs de Lagrange (d'après [1] Appendice IV)

Soit $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ une fonction continue, dérivable de n variables indépendantes x_1, x_2, \dots, x_n . Soit $x^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ un point de l'espace.

- Quelle est la différentielle de f au point x^0 ?
- À quelles conditions sur les dérivées partielles de f le point x^0 est un point stationnaire ?
- Application : on se place dans l'espace habituel muni d'un référentiel galiléen repéré par le système cartésien $(Oxyz)$. Une particule de masse m est plongée dans un champ de pesanteur uniforme $\vec{g} = -g\vec{e}_z$. Quelle est l'énergie potentielle $E_p(x, y, z)$ de la particule ? En déduire qu'aucun point de l'espace n'est un point stationnaire de l'énergie potentielle et que, par conséquent, la particule ne présente pas de point d'équilibre.

Ce résultat n'est pas surprenant car rien ne retient la particule en chute libre. Un cas beaucoup plus fréquent est celui où la particule est assujétie à se déplacer sur une surface : le sol par exemple. Ce sol peut être paramétré par la donnée de l'altitude en chaque point : $z = fct(x, y) \Leftrightarrow z - fct(x, y) = 0$. En fait, la description la plus générale d'une surface (voir plus bas) est la donnée d'une certaine relation $S(x, y, z) = 0$, le cas précédent étant un cas particulier où la dépendance de S en z est linéaire. D'un point de vue général, une telle relation s'appelle une contrainte et s'écrit $S(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$. La détermination du point stationnaire de f compte tenu de la contrainte S , c'est à dire du point d'équilibre dans notre exemple, est alors plus délicate.

- Méthode directe

On prendra comme exemple un point à la surface d'une sphère centrée sur l'origine et de rayon R . Quelle est l'expression de la fonction de contrainte S ? En tirer $z(x, y)$. En déduire le(s) point(s) d'équilibre de la particule (points d'énergie potentielle stationnaire). Comment sait-on si l'équilibre est stable ou instable ?

L'exemple précédent montre le caractère peu général de la méthode et peu rigoureux et/ou laborieux (on est obligé d'introduire un \pm devant $z(x, y)$ et en général l'obtention d'une relation explicite est impossible : essayer de tirer $z(x, y)$ pour une contrainte du genre $S(x, y, z) = R^3 \sin(xyz) + xyz = 0$). D'où la nécessité d'une méthode plus générale.

- Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Ecrire, au point x^0 , sous forme symbolique, la différentielle de la contrainte dans le cas général et former la somme $dg = df + \lambda dS$ où λ , multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte S , est un réel *a priori* quelconque. A cause de la contrainte seuls $n - 1$ termes de cette somme sont indépendants. Toutefois, supposons que nous connaissions le point x^0 où f est stationnaire et choisissons λ de sorte que, au point x^0 , $\frac{\partial g}{\partial x_n}(x^0) = \frac{\partial f}{\partial x_n}(x^0) + \lambda \frac{\partial S}{\partial x_n}(x^0) = 0$. En déduire alors que pour tout i : $\frac{\partial g}{\partial x_i}(x^0) = \frac{\partial f}{\partial x_i}(x^0) + \lambda \frac{\partial S}{\partial x_i}(x^0) = 0$. Tout se passe comme si, en considérant la fonction $g = f + \lambda S$, les variables x_i pouvaient être traitées comme indépendantes (cf. b)). Ces n relations et la contrainte permettent de déterminer le point stationnaire x^0 et la valeur du multiplicateur de Lagrange.

- Application : retrouver les points d'équilibre du point à la surface d'une sphère.

Exercice 1.2 : introduction des multiplicateurs de Lagrange en thermodynamique

On désignera par Ω l'ensemble des micro-états accessibles à un système. Soit q un micro-état de probabilité $p(q)$.

a) À quelles conditions p est-elle une loi de probabilité sur Ω ? Quelle est alors l'entropie statistique $s(p)$ associée à l'état macroscopique défini par p . Soit O une observable quelconque du système; quelle est la valeur moyenne (celle qui sera donc mesurée par l'expérience) $\langle O \rangle_p$ de cette observable sur l'état macroscopique considéré?

Parmi toutes les observables imaginables, certaines jouent des rôles particuliers : elles sont conservées pour un système isolé : on les appelle intégrales premières du système. On les notera génériquement X_α .

b) Donnez des exemples de nature mécanique, chimique, géométrique ou autres d'intégrales premières. Quelles sont celles associées à un fluide enfermé dans une enceinte isolée? On remarque qu'elles forment l'ensemble des "paramètres extérieurs" du système.

Si le système n'est plus isolé mais en contact avec un "réservoir", il va pouvoir échanger certaines quantités de certaines intégrales premières avec ce réservoir. A cause de ces échanges, la valeur de ces intégrales premières va fluctuer autour d'une certaine valeur moyenne imposée par le réservoir. C'est la nature du réservoir qui détermine quels seront les échanges permis et donc les intégrales premières fluctuantes du problème. On les notera génériquement \hat{X}_α .

c) Si le système fluide précédent est en contact avec un thermostat quelle est l'intégrale première fluctuante du problème? Quels sont alors les paramètres extérieurs du système? Même question si le système est fermé par un piston coulissant.

Ainsi, la description des conditions expérimentales, c'est à dire la donnée des réservoirs avec lesquels le système est en contact, impose de nouvelles contraintes au système : la valeur moyenne des intégrales premières fluctuantes notées $X_\alpha = \langle \hat{X}_\alpha \rangle_p$.

d) Ecrire l'expression de X_α en fonction de la loi de probabilité p et récapituler les contraintes du système. Introduire alors, les multiplicateurs de Lagrange $\lambda_0, \lambda_\alpha$ et la fonction $G(p)$ qu'il convient de maximiser en lieu et place de l'entropie pour tenir compte des contraintes.

e) Ecrire la condition d'extremum pour G et en déduire l'état de Gibbs $\mathbb{P}(q)$ du système. On substituera alors, comme il est d'usage, $1/\mathcal{Z}$ à la constante e^{λ_0-1} qui apparaît.

f) Donner alors l'expression de la fonction de partition \mathcal{Z} .

g) Évaluez alors l'entropie thermodynamique du système appelée bien souvent entropie du système tout court. On introduira alors la quantité conjuguée à l'intégrale première X_α : $F_\alpha = -k_B \lambda_\alpha$.

On voit sur l'expression de l'entropie que la fonction de partition joue le rôle du nombre de micro-états dans la situation où le système est isolé (microcanonique) et qu'il y a des termes supplémentaires pour tenir compte des contraintes. Il est alors tentant de faire jouer à $k_B \ln \mathcal{Z}$ le rôle dans un système avec contrainte que tenait l'entropie S pour le système isolé. En fait, pour des raisons historiques et pratiques (dimension), on utilise non pas $k_B \ln \mathcal{Z}$ mais $-k_B T \ln \mathcal{Z}$ où T désigne la température du thermostat auquel est lié le système. On l'appelle potentiel thermodynamique. On en déduit par exemple qu'il sera minimum (et pas maximum à cause du signe "-") pour l'état de Gibbs et cela permet de relier les quantités conjuguées, issues des multiplicateurs de Lagrange, aux transformations de Legendre en thermodynamique classique : potentiel = $-k_B T \ln \mathcal{Z} = -TS + \sum TF_\alpha \langle \hat{X}_\alpha \rangle_{\mathbb{P}}$. Cette remarque va nous permettre de donner un sens à chacun des multiplicateurs, ou plus exactement des grandeurs conjuguées, qui peuvent apparaître.

h) Exemple classique : l'ensemble canonique

– Ecrire l'expression de l'entropie dans le cas où le système échange seulement de l'énergie avec un réservoir (thermostat) de température T .

– Donner l'expression du potentiel thermodynamique associé à l'ensemble canonique, noté F , et nommé *énergie libre*.

– En comparant l'expression précédente avec la transformation de Legendre $F = U - TS$ que l'introduit en thermodynamique classique, donner l'expression des multiplicateur de Lagrange λ_U et quantité conjuguée F_U à l'énergie.

Exercice 1.3 : interprétation des multiplicateurs de Lagrange de la thermodynamique statistique

Après cet exemple d'importance, il convient de dresser la liste des couples de grandeurs conjuguées. Pour cela, il convient de considérer les système que l'on veut étudier comme isolé et de dresser la liste de toutes ses intégrales premières pertinentes X_α . Il convient de remarquer qu'elles sont extensives et que, parmi elles, l'énergie joue un rôle particulier à cause des deux principes de la thermodynamique : on lui accordera l'indice $\alpha = 1$, les autres variant de 2 à K .

a) Dans le cours, on a montré que $dS = \sum_{\alpha=1}^K F_\alpha dX_\alpha$. En tirer l'expression du premier principe, c'est à dire l'expression de dU en fonction de dS , des $F_{\alpha>1}$ et des $dX_{\alpha>1}$. On utilisera à ce propos l'expression de F_U introduite plus haut. En profiter pour obtenir une seconde expression avec les multiplicateurs de Lagrange plutôt que les quantités conjuguées.

b) Le premier principe s'écrit aussi $dU = \delta Q + \delta W$ et l'on identifie, pour une transformation réversible δQ à TdS . En déduire l'expression du travail élémentaire $\delta W = \sum_{\alpha=2}^K \delta W_\alpha$.

c) Par ailleurs, chaque travail élémentaire δW_α est extensif de sorte que si l'on pose Y_α tel que $\delta W_\alpha = Y_\alpha dX_\alpha$, Y_α est intensif. Relier alors les Y_α aux quantités conjuguées puis aux multiplicateurs de Lagrange.

d) Exemple simple : la charge électrique

On considère la charge Q du système comme intégrale première pertinente. Quel est le travail des forces électriques ? En déduire l'expression de Y_Q ? Y_Q représente donc physiquement l'énergie reçue par le système quand on lui ajoute une unité de charge : c'est le coût énergétique par unité de charge. En déduire les F_Q et λ_Q .

e) Deuxième exemple : le nombre de particules

On considère le nombre de particules N du système comme intégrale première pertinente. Dans un milieu dense, on sait que les particules interagissent les unes avec les autres de diverses manières (forces de van der Waals, interactions électrostatiques ou de nature quantique...). Ainsi, par analogie avec le cas précédent on introduit un *potentiel chimique* μ de sorte que $\delta W_N = \mu dN$. En déduire les F_N et λ_N et l'interprétation physique (et son nom !) du potentiel chimique. Généraliser au cas où il y a plusieurs espèces chimiques différentes.

f) Reprendre les questions précédentes en considérant successivement l'aimantation \vec{M} puis le volume V comme intégrales premières. Que devient cette dernière dans le cas d'un fil de longueur L soumis à une tension T ? Une bulle de surface \mathcal{S} et de tension de surface γ ? Par analogie, généraliser les résultats précédents à un milieu quelconque en introduisant les tenseurs des déformations Σ et des contraintes Π .

g) En toute généralité, un fluide peut être animé d'un certain mouvement : s'il est isolé, quelles sont les intégrales premières associées au mouvement ? S'il est plongé dans un champ de force extérieur, ce mouvement est modifié et, par conséquent l'énergie cinétique

du système aussi. En considérant successivement les mouvement de translation et de rotation en déduire les forces conjuguées et multiplicateurs de Lagrange associés aux deux intégrales premières introduites.

Références

- [1] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER, B. ROULET, *Physique Statistique*, Hermann, Paris, (1989).
- [2] J. Ph. PÉREZ & A. M. ROMULUS, *Thermodynamique, Fondements et Applications*, Masson Ed., Paris, (1993).