3 Convexité, transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques

3.1 Equilibre d'un système

$U = U(S, V, N)$ est une fonction des grandeurs extensives S, V et N.

$dU = TdS - pdV + \mu dN$ où T, p, μ sont les grandeurs intensives conjuguées aux grandeurs extensives S, V et N. :

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N...}$

$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N...}$

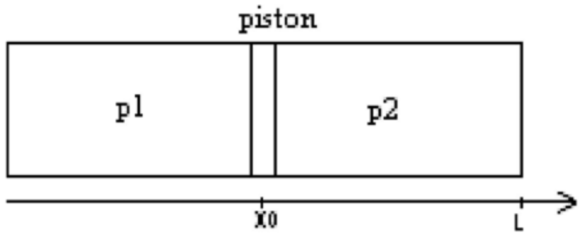
$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V...}$

Pour les systèmes isolés, on utilise les grandeurs qui se conservent comme variables d'état. Les lois de conservation additionnelles produisent d'autres grandeurs d'état indépendantes, par exemple la charge électrique q ou encore l'aimantation M etc ... On écrit ainsi

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \varphi dq + BdM + ...$$

Lors de processus irréversibles, dS peut augmenter spontanément, et dans ce cas, on a $dU \leq TdS - pdV + \mu dN + ...$

L'état d'équilibre à (U, V, N) fixés est donné par le maximum de S. Celui à (S, V, N) fixés est donné par le minimum de U (le minimum du potentiel). Exemple : on considère un système adiabatique



V, N sont constants et $p_1 \neq p_2$, donc le piston se déplace (on suppose qu'il se déplace de manière quasistatique) jusqu'à ce que la pression dans les deux compartiments soit la même. Au cours de son déplacement, le piston produit le travail positif $A = \int(p_1 - p_2)dx$, et l'énergie interne U diminue : $\Delta U = -A$. La position d'équilibre du piston est déterminée par la condition $dU(x)/dx = 0$, où $U(x)$ est l'énergie interne en fonction de la position du piston x, et correspond donc au minimum de $U(x)$.

Si le système est à température constante, quelle variable joue le rôle de U comme potentiel ? On peut montrer que c'est *l'énergie libre F*, la *transformée de Legendre* de l'énergie U.

$$U(S, V, N) \to F(T, V, N)$$
$$F = U - TS$$

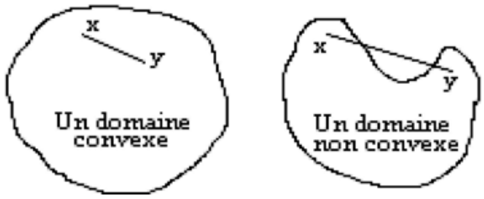
Mais avant de parler de transformée de Legendre, on va discuter la convexité de l'entropie.

3.2 Convexité et concavité

3.2.1 Définitions :

1. $D \subset R^k$

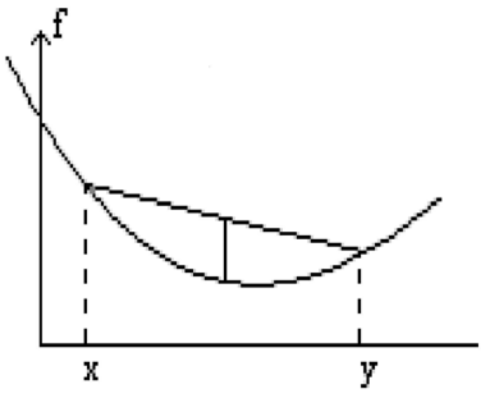
   $\forall x, y \in D, \forall \lambda \in [0,1], \qquad \lambda x + (1-\lambda) y \in D \Leftrightarrow D$ convexe:

   le segment joignant deux points quelconques du domaine est entièrement contenu dans le domaine

2. Une fonction f est convexe ssi :

   $f(\lambda x + (1-\lambda) y) \leq \lambda f(x) + (1-\lambda) f(y) \qquad \forall x, y \in D, \forall \lambda \in [0,1]$

   La corde joignant les points $(x, f(x))$ et $(y, f(y))$ est au dessus de la courbe.

3. Une définition équivalente :

   f convexe $\Leftrightarrow \{(x,y) \,|\, y \geq f(x)\}$ (le domaine au dessus de la courbe) est un domaine convexe.

4. La fonction f est concave si $(-f)$ est convexe, c'est à dire si le domaine sous la courbe est convexe.

3.2.2 Propriétés des fonctions convexes:

1. f convexe $\Rightarrow f$ continue.

2. Si $f : (D \subset R^k) \to R$ est deux fois différentiable sur D alors la matrice des dérivés secondes (le hessien) $\left\{\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right\}_{i,j}$ de dimensions $(k \times k)$ est définie positive:

$$\forall a \in D, \ \sum_{i,j=1}^{k} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} a_i a_j \geq 0$$

3.2.3 Concavité de l'entropie :

Considérons deux systèmes séparés
$(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1)$ et $((1-\lambda) U_2, (1-\lambda) V_2, (1-\lambda) N_2)$.
Puisque l'entropie est extensive,

$$S_1 = S(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) = \lambda S(U_1, V_1, N_1)$$
$$S_2 = S((1-\lambda) U_2, (1-\lambda) V_2, (1-\lambda) N_2) = (1-\lambda) S(U_2, V_2, N_2)$$

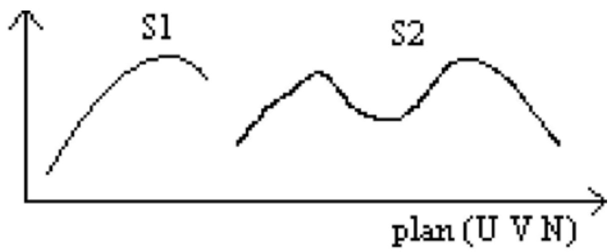
On met les deux systèmes ensembles, l'entropie totale est

$$S(\lambda U_1 + (1-\lambda) U_2, \lambda V_1 + (1-\lambda) V_2, \lambda N_1 + (1-\lambda) N_2)$$

car les grandeurs U, V et N sont extensives. Or l'entropie augmente spontanément (deuxième principe), donc

$$S(\lambda (U_1, V_1, N_1) + (1-\lambda)(U_2, V_2, N_2)) \geq \lambda S(U_1, V_1, N_1) + (1-\lambda) S(U_2, V_2, N_2)$$

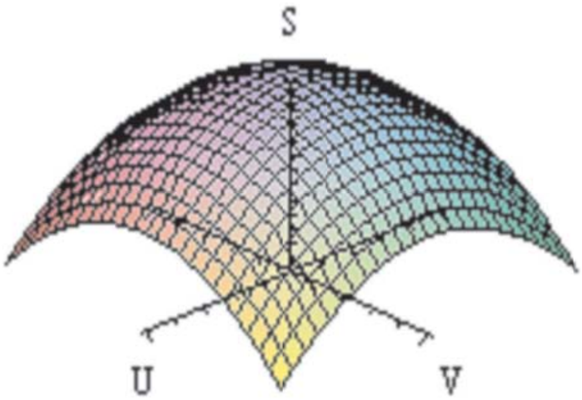
donc l'entropie est une fonction concave de ses arguments extensifs (U, V, N). Cette condition de concavité est la cause de la stabilité d'un état homogène. Si S n'est pas concave, on aura une séparation de phase telle que S concave pour chaque phase. La figure ci-dessous illustre ces deux cas:



L'entropie par particule $s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) = S(U, V, N)$ est aussi une fonction concave de ses arguments $u = \frac{U}{N}$ et $v = \frac{V}{N}$

3.2.4 Convexité de l'énergie

$s(u, v)$ (entropie par particule) détermine une surface dans l'espace (u, v, s) appelée surface de Gibbs.



s concave $\Leftrightarrow D = \{s \leq s(u,v)\}$ est convexe or $\frac{\partial u}{\partial s} = T > 0$ (on postule que la température est positive), donc l'entropie est une fonction croissante de l'énergie donc $\{s \leq s(u,v)\} \Leftrightarrow \{u \geq u(s,v)\} = D$ convexe $\Rightarrow u(s,v)$ est une fonction convexe de ses arguments.

Evidement, de la même façon on montre que l'énergie totale $U(S,V,N)$ est aussi une fonction convexe de S, V, N.

3.3 Transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques

3.3.1 Idée et définition

Le principe mathématique est le suivant : on a une fonction f de x, et on veut la transformer en une fonction g dépendant de $\frac{\partial f}{\partial x} := p$. Supposons que f est suffisamment dérivable. A chaque point $(x, f(x))$ doit correspondre un unique point $(p, g(p))$ et inversement. Ceci n'est possible que si $\frac{\partial f}{\partial x}$ est une fonction injective de x, c'est à dire monotone $\Leftrightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ ne change pas de signe, donc la fonction $f(x)$ est soit concave, soit convexe. Dans ce cas, l'information donnée par la courbe de $f(x)$ est équivalente à celle contenue dans la donnée de ses tangentes.

La transformée de Legendre de $f(x)$ est donnée par :

$$g(p) = \pm (f(x) - xp)$$

où

$p = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$

le signe $\pm$ indique qu'il existe deux définitions (convention) de cette transformée.

Les proprietés de la transformée de Legendre:

1. elle est involutive: $f \overset{L}{\mapsto} g \overset{L}{\mapsto} f$
2. elle conserve la convexité (concavité) de f (avec le signe moins dans la définition)

3.3.2 Exemples :

- $f(x) = x^2$ convexe

  $p = \frac{df}{dx} = 2x \Rightarrow x = \frac{p}{2}$

  $g(p) = xp - f(x) = \frac{1}{4}p^2$ convexe aussi

- Exemple de la mécanique classique : calculons la transformée de Legendre du lagrangien $L(q, \dot{q})$ par rapport à la variable $\dot{q}$:

  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$ est l'impulsion, et $\dot{q}p - L$ n'est autre que le hamiltonien, donc le hamiltonien est la transformée de Legendre du lagrangien par rapport à $\dot{q}$.

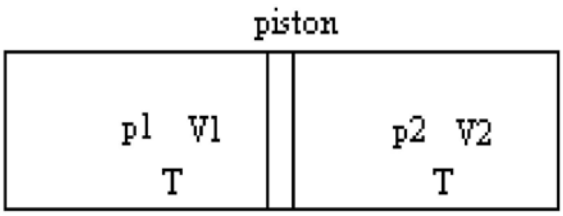
3.3.3 Energie Libre F

Calculons la transformée de Legendre de l'énergie $U(S, V, N)$ par rapport à S :

$$F = U - S\frac{\partial U}{\partial S} = U - TS = F(T, V, N)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

F détermine le travail maximal que peut fournir un système lors d'un processus isothermique (à température constante),



Le travail fourni par le gaz lors pour un déplacement dx du piston est $dA = -p_1dV_1 - p_2dV_2 = -dF$

3.3.4 Les autres potentiels thermodynamiques

En principe, on peut choisir de substituer de la même façon, c'est à dire par des transformations de Legendre de l'énergie interne $U(S, V, N)$, une variable extensive par sa conjuguée intensive :

- $U(S, V, N) \mapsto F(T, V, N)$ l'énergie libre
- $U(S, V, N) \mapsto H(S, p, N)$ l'enthalpie
- $U(S, V, N) \mapsto \Phi(T, V, \mu)$ le grand potentiel
- $U(S, V, N) \mapsto G(T, p, N)$ potentiel de Gibbs

Du fait des propriétés de la transformée de Legendre et de la convexité de U, on voit que les potentiels thermodynamiques ci-dessus sont des fonctions concaves de leurs variables intensives, et convexes de celles extensives.