

3 Convexité, transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques

3.1 Variables conjuguées

L'énergie interne $U = U(S, V, N)$, à l'équilibre, est une fonction des variables d'état extensives S , V , et N . On peut donc écrire une relation différentielle :

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

(μ est le potentiel chimique).

A chaque variable d'état extensive X_i correspond une grandeur intensive dite *conjuguée* : $(\partial U / \partial X_i)_{X_{j \neq i}}$. La température est donc conjuguée à l'entropie, la pression au volume et le potentiel chimique au nombre de particules :

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

Comme variables d'état extensives, on utilise des grandeurs conservées. Les lois de conservation additionnelles produisent donc de nouvelles grandeurs d'état indépendantes, par exemple la charge électrique q ou encore l'aimantation M , etc. On écrit ainsi

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

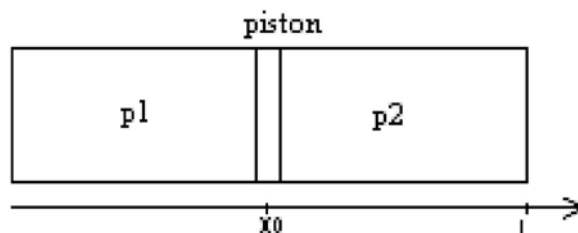
Le potentiel électrique est conjugué à la charge q , et le champ magnétique B à l'aimantation M .

Si on considère des états hors équilibre dont les grandeurs extensives (U , V , N , etc.) sont néanmoins bien définies, on peut généraliser cette relation différentielle à des processus irréversibles. Dans ce cas, l'entropie S peut augmenter spontanément, et on a donc $dU \leq TdS - pdV + \mu dN + \dots$

3.2 Principe variationnel d'équilibre

Si on considère un système isolé, avec U , V , et N fixés, l'état d'équilibre est donné par le maximum de S (deuxième principe de la thermodynamique).

De la même façon, si on fixe S , V , et N , alors l'équilibre est déterminé par le minimum de U (on suppose que la température $T = (\partial U / \partial S)_{V, N}$ est positive et donc l'entropie S est une fonction croissante de l'énergie interne U à l'équilibre). Comme exemple, on considère un système adiabatique de deux gaz séparés par un piston :



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 $U(x)$.

On peut choisir l'ensemble de variables fixées de différentes façons. Par exemple, dans l'expérience quotidienne, on fixe souvent la température à la place de l'entropie, ou la pression à la place de volume. Pour chaque choix de variables fixées, on peut définir une grandeur (le *potentiel thermodynamique*) dont le maximum ou minimum détermine l'état d'équilibre. Exemples : pour l'ensemble de variables (S, V, N) , c'est l'énergie interne $U(S, V, N)$. Si on remplace une variable par sa conjuguée (par exemple, $S \rightarrow T$), le potentiel thermodynamique correspondant est donné par la *transformée de Legendre* :

$$U(S, V, N) \rightarrow F(T, V, N)$$

$$F = U - TS$$

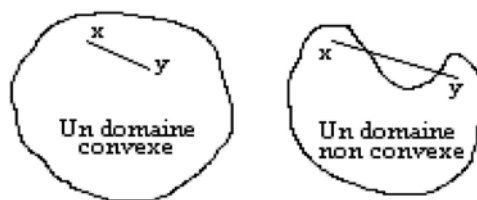
(ici, F s'appelle *l'énergie libre*).

3.3 Convexité et concavité

3.3.1 Définitions

1. Domaine convexe.

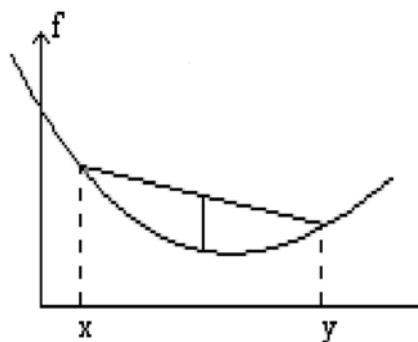
Un domaine $D \subset R^k$ est convexe ssi $\forall x, y \in D, \forall \lambda \in [0, 1], \quad \lambda x + (1 - \lambda)y \in D :$



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

2. Une fonction f est convexe ssi :

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



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.

3.3.2 Propriétés des fonctions convexes

1. f convexe $\Rightarrow f$ continue.

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

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

3.3.3 Concavité de l'entropie

Pour un système homogène, l'entropie à l'équilibre $S(U, V, N)$ est une fonction concave de ses arguments. Pour montrer cette propriété, considérons deux systèmes séparés

$$(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) \quad \text{et} \quad ((1 - \lambda) U_2, (1 - \lambda) V_2, (1 - \lambda) N_2)$$

Puisque l'entropie est extensive,

$$\begin{aligned} S_1 &= S(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) = \lambda S(U_1, V_1, N_1) \\ S_2 &= S((1 - \lambda) U_2, (1 - \lambda) V_2, (1 - \lambda) N_2) = (1 - \lambda) S(U_2, V_2, N_2) \end{aligned}$$

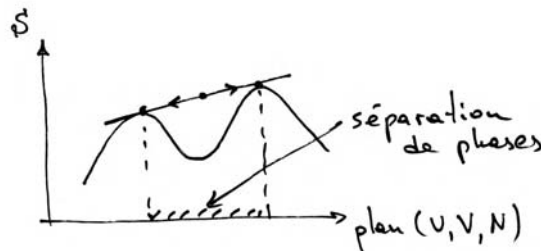
On met les deux systèmes ensemble, l'entropie totale (à l'équilibre) est

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

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 des phases, et la concavité de S est restaurée :

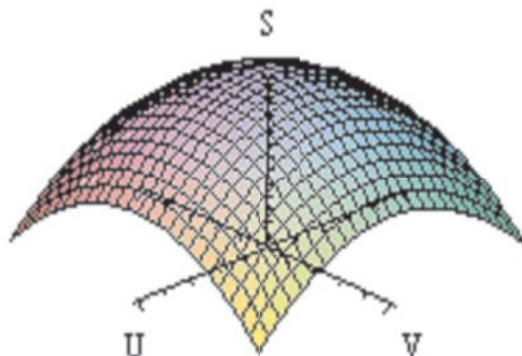


A cause de l'extensivité de l'entropie, il est pratique de définir l'entropie *par particule* $s(u, v) = S(uN, vN, N)/N = S(u, v, 1)$, qui est aussi une fonction concave de ses arguments u et v (l'énergie et le volume par particule).

3.3.4 Convexité de l'énergie

On peut traduire la concavité de l'entropie $S(U, V, N)$ en convexité d'énergie $U(S, V, N)$.

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



Puisque $s(u, v)$ est concave, la surface de Gibbs borde une region convexe $D = \{s \leq s(u, v)\}$. Or $\frac{\partial s}{\partial u} = T^{-1} > 0$ (on postule que la température est positive), donc l'entropie est une fonction croissante de l'énergie, et donc la même region D peut être définie comme $D = \{u \geq u(s, v)\}$. Donc, $u(s, v)$ 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 .

3.4 Transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques

3.4.1 Définition

L'idée mathématique est la suivante : on a une fonction f (suffisamment dérivable) de x , et on veut la représenter par l'ensemble de ses tangentes. Chaque tangente est paramétrisée par sa pente p et par le point d'intersection avec l'axe y . Si on note cette intersection $g(p)$, on obtient alors la nouvelle fonction $g(p) = f(x) - xp$. Pour que cette fonction soit bien définie, il faut que la fonction $f(x)$ soit concave ou convexe : dans ce cas, la dérivée $\partial f / \partial x$ est monotone, et la pente paramétrise la tangente de façon unique.

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

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

où $p = \partial f(x) / \partial x$. Le signe $\pm$ indique qu'il existe deux définitions (conventions) de cette transformée.

Propriétés de la transformée de Legendre:

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

3.4.2 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. La transformée de Legendre relie le Lagrangien et le Hamiltonien : $H = \dot{q}p - L$, où $p = \partial L(\dot{q}, q)/\partial \dot{q}$.

3.4.3 Energie libre F

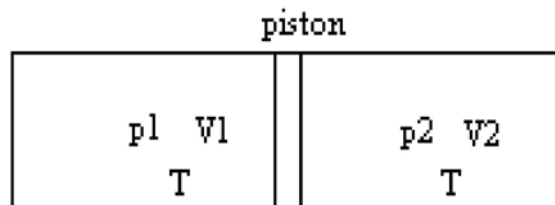
Fixer la température à la place de l'entropie correspond à prendre la pente de $U(S)$ comme nouvelle variable (la température). L'état d'équilibre est donc donné par le minimum de $U - TS$. Cette transformée de Legendre s'appelle *énergie libre* :

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

La différentielle de F est donc (à l'équilibre)

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

L'interprétation physique de F est le travail maximal que le système peut fournir lors d'un processus isothermique (à température constante). Exemple :



Le travail fourni par le gaz lors pour un déplacement dx du piston est $dA = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = -dF$

3.4.4 Les autres potentiels thermodynamiques

Tout comme nous avons substitué l'entropie par la température dans l'exemple précédent, nous pouvons choisir de substituer n'importe quelle variable extensive par sa conjuguée intensive. On obtient alors par exemple :

- $U(S, V, N) \mapsto F(T, V, N)$ l'énergie libre
- $U(S, V, N) \mapsto H(S, p, N)$ l'enthalpie

- $F(T, V, N) \mapsto \Phi(T, V, \mu)$ le grand potentiel
- $F(T, V, N) \mapsto G(T, p, N)$ le potentiel de Gibbs

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