

LP 12 : Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé



proposée par :

CHARLOTTE MESMACQUE & GRÉGOR Y GREDAT

corrigée par :

RENAUD SKRZYPEK

Le 11 Octobre 2013

Table des matières

Introduction	2
I Le second principe : un principe d'évolution	2
I.1 Paramètres de contrôle, variables internes [1]	2
I.2 L'énoncé de CALLEN du second principe	3
I.3 La néguentropie d'un système thermiquement isolé [2]	3
II Potentiels thermodynamiques « adaptés » [3]	4
II.1 Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat	4
II.2 Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume	6
II.3 Stabilité d'un équilibre thermodynamique [3]	6
III Applications	7
III.1 Échanges gazeux entre deux bulles de savon [4]	7
III.2 Théorie de LANDAU d'une transition de phase [5, 3]	9
Conclusion	14
Bibliographie	15

Introduction

✧ Niveau : L2 .

✧ Pré-requis : **Thermodynamique de L1**

★ Vocabulaire de la thermodynamique.

(fonctions d'état, intensivité / extensivité, transformations, réversibilité, travail, chaleur etc)

★ Premier et second principe (énoncé de PRIGOGINE).

★ Le gaz parfait.

★ Les fonctions caractéristiques.

★ Identité thermodynamique.

Après l'étude du premier principe qui établit un bilan entre un état initial et un état final d'un système soumis à différentes transformations, il est naturel de se demander de quelle façon on peut décrire le passage d'un état à l'autre.

En mécanique, un système soumis seulement à des forces conservatives $\leftrightarrow \mathbf{F} = -\nabla E_p$ voit son énergie totale $E_m = E_p + E_c$ se conserver pendant son évolution. $E_m = Cte$ est alors une intégrale première du mouvement et un équilibre correspond à $\nabla E_p = \mathbf{0}$. Pour un problème à une dimension, un développement de Taylor autour de la position d'équilibre notée x_{eq} donnera :

$$E_p(x) = E_p(x_{eq}) + \frac{1}{2}(x - x_{eq})^2 \times \left. \frac{d^2 E_p}{dx^2} \right|_{x=x_{eq}},$$

si bien qu'un système écarté légèrement de sa configuration d'équilibre se mettra à osciller autour de celle-ci si

$$\left. \frac{d^2 E_p}{dx^2} \right|_{x_{eq}} > 0 \quad (\text{ÉQUILIBRE STABLE})$$

et s'en éloignera inéluctablement si

$$\left. \frac{d^2 E_p}{dx^2} \right|_{x_{eq}} < 0 \quad (\text{ÉQUILIBRE INSTABLE}).$$

Toute évolution spontanée à partir d'une position de repos impose le passage à une vitesse non nulle, en vertu de quoi $dE_p < 0$ dicte la *condition d'évolution spontanée*.

Nous allons aborder le pendant thermodynamique, pour un système fermé et soumis à un certain nombre de contraintes de cette condition d'évolution portant sur le potentiel.

I Le second principe : un principe d'évolution

I.1 Paramètres de contrôle, variables internes [1]

Rappel Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque :

(i) Son état thermodynamique est **stationnaire**.

(variables d'états définies et indépendantes du temps).

(ii) Il n'y a **aucun échange** d'énergie ou de matière avec le milieu extérieur.

Paramètre de contrôle Un **paramètre de contrôle** (ou paramètre extérieur) est une *variable d'état* ou une *fonction d'état* du système ou de son environnement dont **la valeur est fixée au cours de l'évolution** envisagée.

Variable interne Une **variable interne** (ou paramètre intérieur) est une *variable d'état* ou une *fonction d'état* **non fixée**, et **libre de s'ajuster** pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Analogie Pour une bille de masse m lâchée dans une cuvette dont le fond est repéré à l'altitude $H : E_p(H, \zeta) = m g (H + \zeta)$. ζ est « libre de s'ajuster » pour permettre à la bille d'atteindre son état d'équilibre : c'est une variable interne. H est un paramètre de contrôle (fixé). Alors $\zeta = 0$ n'est pas un extremum au sens mathématique $\frac{\partial E_p}{\partial \zeta}(H; \zeta = 0) = m g$, cependant $dE_p = \frac{\partial E_p}{\partial \zeta} \Big|_H d\zeta = 0$ car la variable ζ prend sa valeur minimale en 0, parmi celles qui lui sont accessibles : $d\zeta = 0$.

I.2 L'énoncé de Callen du second principe

(i) Pour tout système thermodynamique, on peut définir une fonction S différentiable par rapport à ses variables naturelles¹ nommée entropie $S(U, V, x)$.

(ii) L'entropie est une **grandeur extensive** pour les système à couplage faible.

(iii) La température est définie positive par le relation : $\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,x} \triangleq \frac{1}{T} > 0$.

(iv) *Condition d'entropie maximale* : lorsqu'on relâche une contrainte dans un système tout en le maintenant **thermiquement isolé**, il **évolue vers un nouvel état d'équilibre qui correspond au maximum de S** compatible avec les contraintes restantes.

I.3 La néguentropie d'un système thermiquement isolé [2]

Pour un système *thermiquement isolé*, le second principe selon CALLEN implique que $-S(U, V; \zeta)$ (nommée pompeusement néguentropie) atteint un minimum après l'évolution du système vers un nouvel état équilibre.

★ À l'équilibre,

$$\frac{\partial(-S)}{\partial \zeta}(U, V; \zeta = \zeta_{eq}) d\zeta = 0.$$

★ La condition de stabilité consiste à traduire le minimum de $-S$:

$$\frac{\partial^2(-S)}{\partial \zeta^2}(U, V; \zeta_{eq}) > 0.$$

On sent d'ores et déjà que la néguentropie joue un rôle analogue à un potentiel tel que la mécanique nous le définit. Ainsi, on peut établir l'extension suivante.

1. Leur choix relève du postulat. Elles doivent être définies et demeurer constantes lorsque le système est isolé et hors-équilibre.

Définition On appelle **potentiel thermodynamique** d'un système, une fonction ϕ dépendant des *variables internes* et des *paramètres de contrôle* d'un système et telle qu'entre l'état initial et l'état final :

- (i) ϕ **diminue**.
- (ii) ϕ prend la **valeur minimale permise par les contraintes** imposées du système.

Exemple : (non traité lors la leçon) La détente de JOULE GAY-LUSSAC d'un gaz parfait. Lorsqu'on escamote la cloison, en passant de l'état d'équilibre (T_i, V_i) à (T_f, V_f) :

$$\Delta(-S) = nR \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) < 0 \Rightarrow V_f > V_i.$$

Ce système isolé évolue donc de telle sorte que le volume qu'il occupe soit maximal.

On peut sentir ici et également citer le « principe » de LE CHATELIER (p. 231 de [3]) sous sa forme qualitative (loi de modération) : *Lorsqu'une action extérieure perturbe l'équilibre d'un système, elle y induit – lorsqu'ils sont possibles – des processus secondaires qui tendent à en affaiblir les effets.*

II Potentiels thermodynamiques « adaptés » [3]

Les transformations **monothermes** ont une importance ineffable car la plupart des systèmes subissent généralement des transformations réelles en relation avec une seule source constituée par le milieu ambiant de température fixe T_0 . Il est à noter que le système n'est pas nécessairement à cette température puisque la **transformation** qu'il subit **peut être irréversible**. (*Définition d'un thermostat et nécessité qu'il soit infini*)

II.1 Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat

Étude générale Soit \mathbb{S} , un système en évolution monotherme imposée par un thermostat \mathbb{T} à T_0 . On note $\text{UNIVERS} = \{\mathbb{S} + \mathbb{T}\}$. Alors le premier principe appliqué à \mathbb{S} donne :

$$\Delta \left(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_{p,ext} + U_{\mathbb{S}} \right) = W + Q,$$

tandis que le second principe appliqué à \mathbb{T} donne :

$$\Delta S_{\mathbb{T}} = -\frac{Q}{T_0}.$$

Ainsi, entre deux états d'équilibre, on peut écrire, :

$$\Delta \left(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_{p,ext} + U_{\mathbb{S}} + T_0 S_{\mathbb{S}} \right) - W = -T_0 \Delta (S_{\mathbb{S}} + S_{\mathbb{T}}) = -T_0 \Delta S_{\text{UNIVERS}}$$

Pour \mathcal{E}_c^M et $\mathcal{E}_{p,ext}$ constants lors de l'évolution (ce qui est un cas particulier très important), la *condition d'entropie maximale* (appliquée au système UNIVERS thermiquement isolé), permet d'écrire que le travail total fourni par le système au milieu extérieur W_f satisfait à :

$$W_f = -W \leq -\Delta F^*,$$

où

$$F^* \triangleq U_S - T_0 S_S$$

est l'énergie libre dont la minimisation pour le nouvel état d'équilibre donne le travail maximal que peut fournir le système au milieu extérieur.

Remarques ★ On retrouve l'énoncé historique relatif aux machines monothermes cycliques ; en effet, au cours d'un cycle, $\Delta F^* = 0$ d'où $W \geq 0$.

★ F^* n'est *à priori* pas une fonction d'état...

Conclusion :

(i) F^* est un **potentiel thermodynamique adapté** pour tout système en contact avec un thermostat n'échangeant pas de travail avec l'extérieur. L'**évolution** vers un nouvel état d'équilibre est possible si $\Delta F^* \leq 0$. L'**équilibre** est atteint lorsque F^* est **minimale** par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système $\leftrightarrow dF^* = 0$.

(ii) **À l'équilibre thermique**, la fonction d'état $F \triangleq U_S - T S_S$ et F^* s'identifient. Par conséquent, pour un système en équilibre thermique avec un thermostat dans les états initial et final et n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, F est un bon **potentiel thermodynamique**.

Exemple de travail maximal fourni par un système [2] : (non traité lors la leçon)

Détente monotherme irréversible d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait dans un récipient fermé par un piston, de volume V_i , sous une pression supérieure à la pression atmosphérique. La paroi du récipient, supposée diatherme, est à la température du thermostat ambiant à T_0 . Si on libère le piston, le gaz se détend jusqu'à la pression atmosphérique de l'état final, lequel est atteint lorsque le volume est V_f . À l'état initial et à l'état final, le système est à l'équilibre thermodynamique avec le thermostat : on raisonne donc de façon équivalente sur F et F^* . Le travail maximal que peut fournir un tel système est donné par la diminution de l'énergie libre à la température constante T_0 . Comme l'énergie libre est une fonction d'état, on peut imaginer une transformation réversible isotherme faisant passer de l'état initial à V_i à l'état final à V_f . L'identité thermodynamique permet d'écrire :

$$dF^* = -S dT - p dV = -p dV = -n R T_0 \frac{dV}{V}.$$

Il vient donc :

$$W_f \leq -\Delta F^* = n R T_0 \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Ainsi, si le volume d'une mole de gaz en contact avec le milieu extérieur, à 300 K, est multiplié par 10, le travail maximal que le gaz peut fournir est $W_{f,max} = 8.31 \times 300 \times \ln 10 = 5.74$ kJ.

II.2 Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume

Pour un système \mathbb{S} en contact avec un thermostat \mathbb{T} à T_0 et un réservoir de volume (ou pressostat) \mathbb{P} à p_0 , une démarche tout à fait analogue au § II.1, conduit à :

$$\Delta \left(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_{p,ext} + U + p_0 V - T_0 S \right) - W_u = -T_0 \Delta S_{\text{UNIVERS}=\{\mathbb{S}+\mathbb{T}+\mathbb{P}\}} \leq 0$$

où W_u est appelé travail utile – c'est le travail autre que celui dû aux forces de pression. Ainsi, on définit l'enthalpie « utilisable » dans laquelle $T = T_0$ et $p = p_0$ comme suit :

$$G^* \triangleq U + p_0 V - T_0 S.$$

Le travail utile maximal que peut fournir le système au milieu extérieur se déduit donc de la minimisation pour de l'enthalpie libre utile pour le nouvel état d'équilibre.

Remarque Les plus chimistes d'entre nous accorderont un intérêt particulier à G^* . En effet, en Chimie, il est raisonnable d'utiliser les paramètres de contrôle T_0 et p_0 .

Conclusion :

(i) G^* est un **potentiel thermodynamique adapté** pour tout système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume n'échangeant pas de travail autre que celui des forces de pression avec l'extérieur. L'**évolution** vers un nouvel état d'équilibre est possible **si** $\Delta G^* \leq 0$. L'**équilibre** est atteint lorsque G^* est **minimale** par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système $\leftrightarrow dG^* = 0$.

(ii) **À l'équilibre thermique et mécanique**, la fonction d'état $G \triangleq H_{\mathbb{S}} - T S_{\mathbb{S}}$ et G^* s'identifient. Par conséquent, pour un système en équilibre thermique et mécanique avec un thermostat et pressostat dans les états initial et final et n'échangeant pas de travail avec l'extérieur autre que celui des forces de pression, G est un bon **potentiel thermodynamique**.

Remarque On pourrait encore étendre la définition de potentiels thermodynamiques adaptés. Par exemple, dans un soucis d'optimisation des moteurs thermiques, THOMSON, GOUY, MAWXELL, FABRY, GLANDSDORFF, etc ont introduit la notion d'*exergie* définie comme : $\mathcal{E}_w = \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_{p,ext} + U + p_0 V - T_0 S + Cte...$ Ce n'est cependant plus vraiment au goût du jour.

II.3 Stabilité d'un équilibre thermodynamique [3]

Un équilibre thermodynamique est – par essence – **stable**. (transparents avec représentations graphiques) Supposons, pour simplifier, qu'une seule variable interne ξ , soit en jeu. La valeur d'équilibre ξ_{eq} est ainsi définie, en notant ϕ le potentiel thermodynamique adapté, comme : $\frac{\partial \phi}{\partial \xi}(\xi_{eq}) d\xi = 0$. Or, même macroscopique, le système en question est le siège de fluctuations : la variable interne ne reste pas rigidement fixée en ξ_{eq} ; elle prend, de façon aléatoire, des valeurs ξ différentes de ξ_{eq} , quoique très voisines le plus souvent. L'état d'équilibre caractérisé par ξ_{eq} sera localement stable si, pour toutes les valeurs proches de ξ_{eq} , le potentiel $\phi(\xi)$ s'avère supérieur à

$\phi(\xi_{eq})$: ainsi la condition de minimalité du potentiel ramènera ξ vers ξ_{eq} , s'il s'en écarte tant soit peu.

Mais cette même condition de minimalité doit s'appliquer à l'échelle globale également : le véritable état d'équilibre du système est celui qui rend absolument minimal le potentiel ; la recherche de cet état ne peut pas se contenter d'investigations locales. Un raisonnement local est impuissant à distinguer entre une position d'équilibre authentique ξ_{eq} et métastable ξ_m : il y faut une vision globale de la courbe, seule capable de comparer les profondeurs des deux minima.

On qualifie « métastables » les états qui satisfont aux critères locaux de stabilité mais n'en pas pour autant, sur le plan global, véritablement stables. Du point de vue physique, il n'est pas interdit que le système séjourne un certain temps dans un état métastable : celui-ci apparaîtra stable vis à vis de petites fluctuations, et les inégalités thermodynamiques locales y seront parfaitement vérifiées. Une telle situation se maintient jusqu'à ce qu'une perturbation ou une fluctuation d'amplitude suffisante fasse « découvrir » au système l'existence de l'état authentiquement et absolument stable, vers lequel il fait alors transition de façon irréversible. Si c'est une fluctuation spontanée qui provoque la transition, celle-ci apparaîtra de façon aléatoire.

Lorsque les fluctuations susceptibles de faire quitter au système un état métastable ont une probabilité quasi-nulle pendant la durée de l'expérience, on pourra traiter cet état comme s'il était stable.

Remarque On peut montrer, comme une conséquence de la stabilité de l'équilibre d'un système en contact avec un thermostat que $C_v \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ est positif. A-t-on toujours $C_v > 0$? Eh bien, non, on connaît des systèmes à capacité thermique négative ; c'est le cas des objets galactiques autogravitants, dans lesquels l'interaction gravitationnelle joue un rôle décisif. De tels systèmes sont effectivement connus en astrophysique pour leur instabilité.

III Applications

III.1 Échanges gazeux entre deux bulles de savon [4]

On se propose d'étudier le dispositif suivant. Deux bulles sphériques d'eau savonneuse de rayons différents $r_{i=1,2}$ sont formées en soufflant dans les tuyaux (1) et (2), le robinet (3) étant fermé. On ferme ensuite les robinets (1) et (2) puis on ouvre le robinet (3) pour mettre l'air des deux bulles. On veut étudier l'évolution des deux bulles : *qui mange qui ?* Le volume d'air contenu dans le tube de liaison sera négligé et l'air assimilé à un gaz parfait. Les **évolutions sont considérées quasi-statiques** : dans chaque bulle, on peut définir à chaque instant une température T_i et une pression p_i uniforme. L'atmosphère joue le rôle de **pressostat** à p_0 et **thermostat** à T_0 . (*Expérience à réaliser en direct ! Fonctionne bien à la condition d'utiliser un tensioactif plus efficace que du liquide-vaisselle !*)

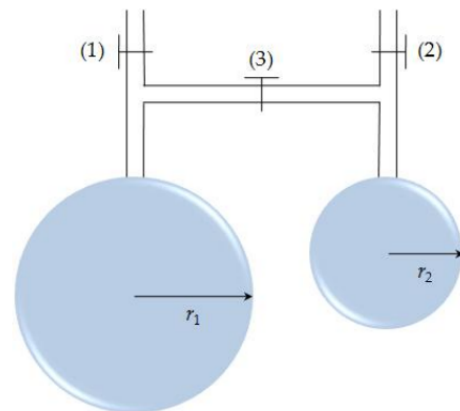


Fig. 1 – Bulles de savon et échanges gazeux

Étude des conditions d'équilibre Le potentiel thermodynamique adapté pour cette **évolution monotherme et monobare** du **système fermé** constitué des deux bulles *n'échangeant pas d'autre forme de travail avec l'extérieur que celui des forces de pression* est l'**enthalpie « utilisable »** G^* . Aux volumes V_i , entropies S_i et énergies internes U_i intérieurs de chaque bulle, il faut adjoindre la contribution des films savonneux (membranes (m)) d'*épaisseur négligeable* (il est donc raisonnable de dire qu'ils sont constamment à l'équilibre thermique avec le thermostat). Pour ces derniers :

$$dG_{(m),i}^* = dU_{(m),i} - T_0 dS_{(m),i},$$

Donc en utilisant l'identité thermodynamique :

$$dG_{(m),i}^* = 2\gamma d\Sigma_{(m),i} = 16\pi\gamma r_i dr_i.$$

(car il y a deux interfaces air - eau savonneuse), où $\gamma \simeq 25 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ est le coefficient de tension superficielle de l'eau savonneuse.

En outre, notons que : $dV_i = 4\pi r_i^2 dr_i$.

Alors, nous avons, en utilisant l'identité thermodynamique et en remarquant que la quantité de matière doit se conserver (donc $dn_1 = -dn_2$) :

$$\begin{aligned} dG^* &= dU_1 + dU_2 - T_0 dS_1 - T_0 dS_2 + p_0 dV_1 + p_0 dV_2 + dG_{(m),1}^* + dG_{(m),2}^* \\ &= \sum_{i=1,2} (T_i - T_0) dS_i + 4\pi r_i ((p_0 - p_i) r_i + 4\gamma) dr_i + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \end{aligned}$$

★ Ainsi, la condition d'**équilibre thermique** se résume à : $T_1 = T_0 = T_2$. Chaque bulle est en équilibre thermique avec le thermostat.

★ La condition d'**équilibre mécanique** se résume, quant à elle, à l'application de la loi de LAPLACE dans chaque bulle :

$$p_i - p_0 = \frac{4\gamma}{r_i}.$$

Ordre de grandeur de la surpression de LAPLACE : Pour une bulle de 10 cm de rayon, on trouve une surpression $\Delta P \simeq \frac{4 \times 25 \cdot 10^{-3}}{0,1} \simeq 1 \text{ Pa} \ll p_0 \simeq 10^5 \text{ Pa}$! Ce n'est qu'à partir d'un rayon de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ que la surpression devient comparable à la pression atmosphérique.

Étude de l'évolution Si l'on suppose l'*équilibre mécanique* et l'*équilibre thermique* entre chaque bulle et l'atmosphère atteints à tout instant, alors la différence entre enthalpie « utilisable » G^* et l'enthalpie libre G devient inessentielle.

Dans un premier temps, notons que (par soustraction), on a :

$$p_1 - p_2 = 4\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (1)$$

On comprend, d'ores et déjà, que – la pression étant toujours plus forte dans la petite bulle que dans la grosse – *les molécules auront tendance à migrer de la petite bulle vers la plus grande*.

À partir de $dG_i = -S_i dT_i + V_i dp_i + \mu_i dn_i$, et du théorème de SCHWARZ, on montre :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right|_{T_i, n_i} = \left. \frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right|_{p_i, T_i} = \frac{RT_i}{p_i}$$

d'où

$$\mu_i(p_i, T_i) = f(T_i) + R T_i \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right).$$

Remarquons que le gaz dans les deux bulles étant le même, la fonction f y est identique.

Donc, à l'équilibre mécanique et thermique, il reste, pour attester de la migration des molécules entre les deux bulles :

$$dG^* = R T_0 \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) dn_1 < 0, \quad (2)$$

car G^* est un potentiel thermodynamique.

D'autre part, la loi des gaz parfait donnant $n_i = \frac{p_i}{R T_0} \times \frac{4}{3} \pi r_i^3$, on obtient avec la condition (1) :

$$\frac{dn_i}{dr_i} = \frac{4\pi}{3 R T_0} (3 p_0 r_i^2 + 8 \gamma r_i) > 0. \quad (3)$$

1^{er} cas : $r_1 < r_2$ Alors l'équation (1) implique $p_1 > p_2$, d'où $\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) > 0$. Par conséquent, l'inégalité (2) implique qu'au cours de l'évolution n_1 décroît et donc n_2 croît : les molécules migrent vers (2). Ceci implique alors, au regard de l'inégalité (3), que r_2 croît alors que r_1 décroît : *la petite bulle (1) se vide dans la plus grosse (2)*

2^{ème} cas : $r_2 < r_1$ Comme les deux bulles ont un rôle symétrique, la conclusion est la même : *la petite bulle (2) se vide dans la plus grosse (1)*

3^{ème} cas : $r_1 = r_2$ On a ici $p_1 = p_2$ donc, $dG^* = 0$. S'agit-il d'un équilibre (stable) pour autant ? En injectant les relations (1) et (3) dans l'équation (2) on calcule :

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial r_1^2} \right|_{r_1=r_2} = -\frac{4\pi}{3} (3 p_0 r_2 + 8 \gamma) \frac{4\gamma}{p_0 r_2 + 4\gamma} < 0$$

S'agissant d'un maximum, le cas où $r_1 = r_2$ ne constitue donc pas un équilibre thermodynamique. La moindre fluctuation ramènera le système à l'un des cas précédents.

III.2 Théorie de Landau d'une transition de phase [5, 3]

Partie non traitée lors de la leçon. Je la trouve bien plus sexy mais elle reste moins scolaire. Si on ne s'intéresse pas aux bulles il faut être capable de garder 20 à 25 minutes pour cette application qui se base sur la minimisation d'un potentiel thermodynamique pour une description puissante d'une transition de phase.

LEV DAVIDOVITCH LANDAU : **Nobel 1962** « Pour ses théories d'avant-garde sur la matière condensée, en particulier l'hélium liquide. »

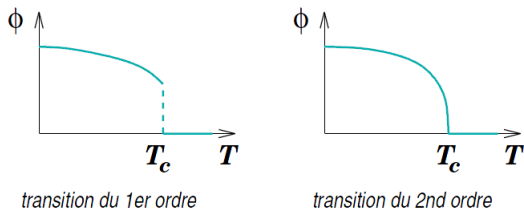
Il s'agit ici d'étudier une transition entre deux phases caractérisée par un paramètre d'ordre ϕ . Ce paramètre d'ordre peut être scalaire ou vectoriel et peut parfois être difficile à identifier. L'idée

<i>Transition de phase</i>	<i>Paramètre d'ordre</i>
Ferromagnétique	Aimantation
Antiferromagnétique	Aimantation alternée
Ferroélectrique	Polarisation
Liquide-gaz	Différence de densité
Alliages binaires	Concentration
Superfluidité de ^4He	Fonction d'onde du condensat
Supraconductivité conventionnelle	Fonction d'onde des paires de COOPER

(La suite est un plagiat du cours de N. PAVLOFF dispensé au M1 d'Orsay, inspiré des sources déjà citées. Entre le LANDAU, l'annexe dans le DIU et ce qui est présenté ici, seules les notations changent, pas la physique...)

La phase haute température est symétrique dans le sens où, pour ISING par exemple, la probabilité \uparrow = la probabilité \downarrow . La phase basse température a clairement une symétrie brisée (la symétrie du hamiltonien de Ising qui est invariant si on renverse tous les spins).

On distingue ainsi la phase haute température, désordonnée, symétrique avec $\phi = 0$; de la phase basse température, ordonnée, à symétrie brisée avec $\phi \neq 0$.



On classe grossièrement les transitions de phases en transitions du premier ou du second ordre, suivant si ϕ est continu ou non en T_c . La théorie de Landau est conçue pour l'étude des transitions du second ordre, mais si on est prudent on peut l'étendre à des transitions du premier ordre (lorsque la discontinuité de ϕ à T_c est faible).

exemples :

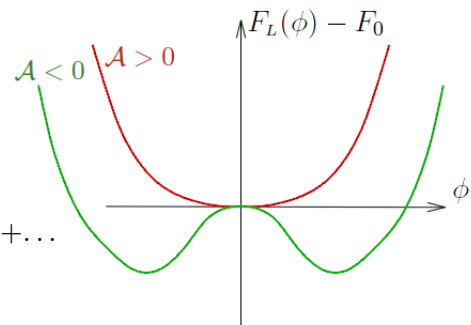
- ★ Transition du 1^{er} ordre : liquide \rightarrow solide
- ★ Transition du 2nd ordre : paramagnétique \rightarrow ferromag.

Énergie libre de Landau : $F_L(T, V, N, \phi)$ au voisinage de T_c est une fonction analytique de ϕ qui admet (à V et N fixés), le développement :

$$F_L(T, \phi) = F_0(T) + \alpha(T) \phi + \mathcal{A}(T) \phi^2 + \mathcal{C}(T) \phi^3 + \mathcal{D}(T) \phi^4 + \dots$$

On veut que $F_L(T, \phi)$ présente l'invariance $\phi \leftrightarrow -\phi$ (à l'instar du Hamiltonien en réalité). Alors : $\alpha \equiv 0$ et $\mathcal{C} \equiv 0$.

\mathcal{A} change de signe à la transition de sorte que $\mathcal{A}(T_c) = 0$ – ceci découle du fait que l'on



cherche à ce que l'énergie libre satisfasse $\frac{\partial^2 F_L}{\partial \phi^2} > 0$. Pour que le point de transition soit stable il faut que $F_L(T_c, \phi)$ ait un minimum absolu en $\phi = 0$ (ainsi on a bien une transition du second ordre). Cela impose : $\mathcal{D}(T_c) > 0$. Pour tenir compte de cela le plus simplement possible, on prend : $\mathcal{A}(T) = A \times (T - T_c)$ et $\mathcal{D}(T) = D = Cte > 0$.

Alors, la minimisation de l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre ϕ , $\left. \frac{\partial F_L}{\partial \phi} \right|_{\phi_c} = 0$ donne :

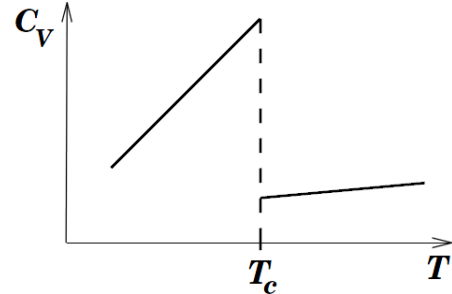
$$\begin{cases} \phi_c = \pm \sqrt{\frac{A}{2D}} (T_c - T) & \text{pour } T < T_c \\ \phi_c = 0 & \text{pour } T > T_c \end{cases} \quad (4)$$

d'où

$$\begin{cases} F(T) \triangleq F_L(T, \phi_c) = F_0(T) - \frac{A^2}{4D} (T_c - T)^2 & \text{pour } T < T_c \\ F(T) \triangleq F_L(T, \phi_c) = F_0(T) & \text{pour } T > T_c \end{cases} \quad (5)$$

On peut ainsi remonter à l'évolution de la capacité thermique à volume constant $C_v \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$ au voisinage de la transition :

$$C_v = -T \left. \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \right|_V + \begin{cases} \frac{A^2 T}{2D} & \text{pour } T < T_c \\ 0 & \text{pour } T > T_c \end{cases} \quad (6)$$



Effet d'un champ extérieur - diagramme de phase Les quantités définies plus haut sont désormais prises par unité de volume et notées en minuscule ; par exemple $f_L = F_L/V$. Sous l'effet du champ extérieur h , l'énergie libre volumique de LANDAU se réécrit :

$$f_L(T, \phi, h) = f_0(T) + a(T - T_c)\phi^2 + d\phi^4 - h\phi$$

La minimisation de cette énergie libre par rapport au paramètre d'ordre donne :

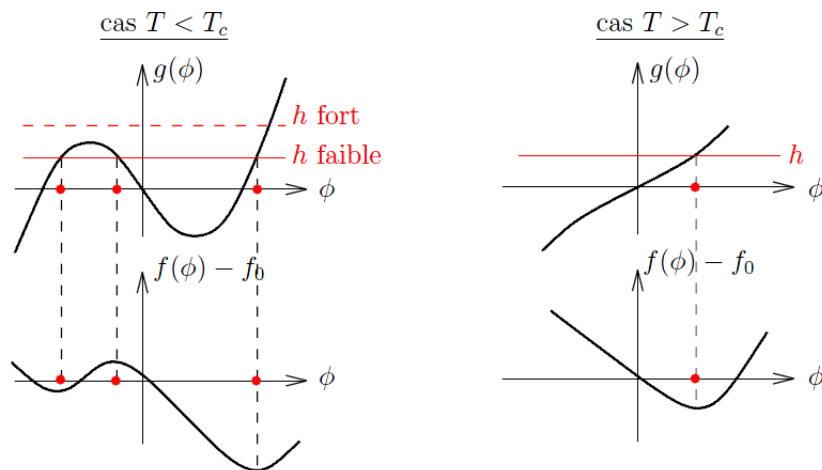
$$2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3 = h. \quad (7)$$

2. $F = U - TS$ donne $dF = -SdT - pdV$ donc $S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$ puis $C_v = \left. \frac{\partial(F + TS)}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V + S + T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$

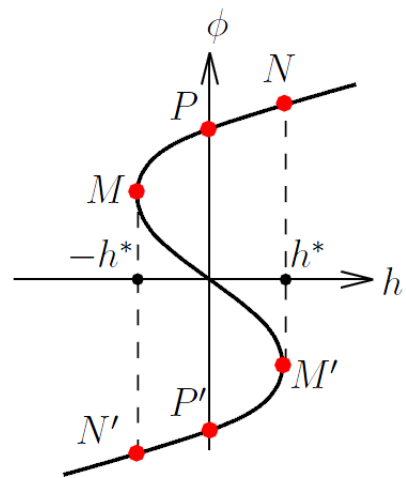
L'isotherme critique a donc pour équation : $\phi = \left(\frac{h}{4d}\right)^{1/3}$. Une quantité intéressante est la susceptibilité en champ faible : $\chi \triangleq \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\partial \phi}{\partial h}$. En appliquant $\partial/\partial h$ à l'équation (7), il vient :

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{4a(T_c - T)} & \text{pour } T < T_c \\ \frac{1}{2a(T - T_c)} & \text{pour } T > T_c \end{cases} \quad (8)$$

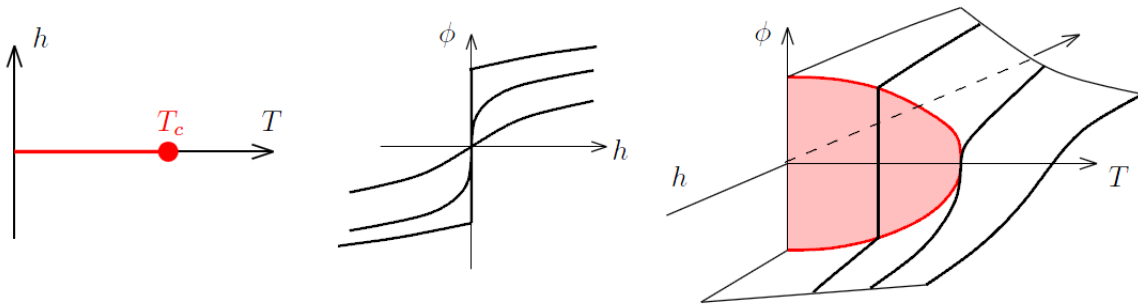
On peut résoudre l'équation (7) graphiquement comme indiqué ci-dessous (on note $g(\phi) = 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3$). Dans le schéma ci-dessous, lorsque $T < T_c$, le cas " h faible " correspond au cas où h est plus faible que le maximum local de $g(\phi)$, soit $|h| < h^*(T) = \frac{4}{3}(a(T_c - T))^{3/2}/\sqrt{6d}$. La courbe $f(\phi) - f_0$ est tracée dans ce cas.



On veut tracer l'équation d'état $\phi = \phi(T, h)$. Il faut, entre autre, discuter le comportement de ϕ en fonction de h à T fixée. Si $T > T_c$ il est facile de se convaincre que ϕ est une fonction monotone impaire de h . Par contre, pour $T < T_c$ on a le comportement ci-contre (il y a 3 racines si $|h| < h^*(T)$). La partie MM' de la courbe est **instable**. De même les parties PM et $P'M'$ sont **métastables** : elles correspondent bien à des minima de l'énergie libre, mais ces minima sont supérieurs à ceux des parties $N'P'$ et PN correspondantes. On peut s'en convaincre par un calcul direct, mais le résultat est prévisible sans calcul : une solution où ϕ n'a pas le même signe que h n'est pas favorable énergétiquement. On aura donc, en cas de variation rapide de h un **comportement hystérétique** $\phi(h)$. En cas de variation lente on aura simplement un saut à $h = 0$: c'est une **transition de phase du premier ordre pilotée par le champ extérieur**.



Donc dans le plan (T, h) on a une ligne de transition de phase du premier ordre à $h = 0$ pour $0 < T < T_c$. La ligne se termine à $h = 0$ et $T = T_c$ par un point critique où la transition devient du second ordre (cf. ci-dessous, figure de gauche). C'est exactement la même phénoménologie que pour la transition liquide-gaz par exemple. Sur la figure de droite on a représentée l'équation d'état $\phi = \phi(h, T)$, avec trois isothermes : l'*isotherme critique* ($T = T_c$), un *isotherme sous-critique* et un *isotherme super-critique* (courbes en trait épais). La figure de gauche est la projection de celle de droite dans le plan (T, h) , la figure du centre est sa projection dans le plan (h, ϕ) (avec les 3 isothermes).



Remarque La théorie de LANDAU est une *théorie de champ moyen*, c'est à dire que l'on suppose négligeable les fluctuations. Paradoxalement, on se place, en toute rigueur, au voisinage du point critique, là où les fluctuations sont finalement les plus importantes. Cependant, qualitativement, pour les transitions de second ordre usuelles, tout marche plutôt bien. On peut aussi noter qu'au dessus d'une dimension critique d_c , le champ moyen est exacte. On peut introduire la notion de classe d'universalité et d'exposants critiques mais c'est un vocabulaire qui s'éloigne de la thermodynamique que l'on souhaite illustrer.

Accord avec l'expérience – cas de la transition ferro-paramagnétique

Qualitativement

Tout d'abord, la transition ferro-paramagnétique est effectivement *une transition continue – sans chaleur latente*. L'aimantation en champ nul s'annule à T_c et la capacité calorifique est singulière. De même la susceptibilité magnétique devient infinie de part et d'autre de T_c .

Quantitativement

(i) β , l'exposant critique tel que $\phi(T) \sim |T - T_c|^\beta$ de l'aimantation s'écarte sensiblement de la valeur mesurée : $\beta_L = 0.5 > \beta_{exp} \simeq 0.35$.

(ii) Pour la capacité calorifique, les mesures montrent une divergence et non une discontinuité comme le prédit LANDAU.

(iii) Enfin, pour la susceptibilité magnétique, l'exposant critique γ tel que $\chi(T) \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ diffère également : $\gamma_L = 1 < \gamma_{exp} \simeq 1.3$

Ces désaccords sont inhérents à l'hypothèse de champ moyen. L'énergie libre n'est pas analytique au voisinage de T_c , du fait des fluctuations.

Conclusion

Objectif des potentiels : reformulation pratique des principes, pour prédire l'évolution et étudier l'équilibre d'un système. Universalité de la méthode. Un potentiel dépend des conditions extérieures et n'est pas à priori une fonction d'état. Dans le cas de la théorie de LANDAU, la minimisation d'un potentiel thermodynamique adapté donne naissance à une description phénoménologique puissante d'une transition de phase.

Remarques du correcteur :

L'analogie au § 1.1 peut être douteuse dans le sens où l'on s'attend à ce que la bille finisse au repos au fond de la cuvette : ce qui suggère la prise en compte de frottements. On peut préférer l'exemple de la pomme qui tombe de l'arbre.

Bien qu'aucune question n'ait été posée, il peut être judicieux de connaître le *théorème de Fluctuations Dissipation*.

Enfin, il faut savoir établir les liens avec la physique statistique. Pour cela, le cours de P. VILLAIN sur l'ensemble canonique me paraît approprié.

Bibliographie

- [1] N. Choimet. *Thermodynamique PC-PSI*. BRÉAL, collection Précis.
- [2] J.-P. Pérez. *Thermodynamique, Fondements et applications*. MASSON.
- [3] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Thermodynamique*. HERMANN.
- [4] M.-N. Sanz and B. Salamito. *Physique Tout-En-Un PC-PC**. DUNOD.
- [5] L. Landau and E. Lifchitz. *Physique statistique*. Volume 5, MIR 1989, Chapitre XIV.
- [6] M. Le Bellac and F. Mortessagne. *Thermodynamique statistique, Équilibre et hors équilibre*. DUNOD.



« Il faut toujours viser la lune, car même en cas d'échec, on atterrit dans les étoiles. »
OSCAR WILDE