III Processus irréversibles : approche macroscopique pour les systèmes faiblement hors d'équilibre

But : Présenter relations de réciprocité d'Onsager pour les processus de transport macroscopique, + proposer justification via l'hypothèse de régression des fluctuations, qui ~~postule~~ affirme que fluctuations spontanées obéissent à même dynamique que fluctuations forcées
↳ équilibre

1°) Fluctuations des grandeurs thermodynamiques à l'équilibre

a) distribution des fluctuations

S'intéresse à grd système isolé que l'on découpe en grd nbre de cellules de taille mésoscopique → conduit à définition de variables thermodynamiques locales (densité, densité de charge, énergie, ...)
On désigne ces variables par ξ_i et on note $\overline{\xi_i}$ la valeur d'équilibre
L'entropie totale S_t est maximale à l'équilibre, ie lorsque les fluctuations $x_i = \xi_i - \overline{\xi_i}$ sont nulles. Pour étudier fluctuations, on se place à l'ordre le + bas en x_i et on développe $S_t(x_1, \dots, x_n)$ où indice i de x_i désigne aussi bien la nature de variable considérée (temp, ~~volume~~, densité) que l'index de la cellule considérée :

$$\Delta S_t = S_t - S_t^{max} = -\frac{1}{2} g_{ij} x_i x_j$$ (convention sommation i, j)

où $g_{ij} = -\left.\frac{\partial^2 S_t}{\partial x_i \partial x_j}\right|_{\{x_i = 0\}}$ est une matrice symétrique et positive

D'après formule de définition de l'entropie statistique par Boltzmann ($S_t = k \ln \Omega$) et le postulat d'équiprobabilité en phase pour un système clos et isolé, la proba. d'une configuration donnée des $\{x_i\}$ est

$$w \propto \exp\left(\frac{\Delta S_t}{k_B}\right) \propto \exp\left(\frac{S_t}{k_B}\right)$$

⇒ distribution $w(x_1, x_2, \dots, x_n)$ gaussienne, pour les fluctuations "faibles"

$$w(x_1,\dots,x_n) = \frac{(\det \overleftrightarrow{g})^{1/2}}{(2\pi k_B)^{n/2}} \exp\left[-\frac{1}{2k_B}\, g_{ij}\, x_j x_i\right]$$

Les forces thermodynamiques conjuguées sont définies par

$$X_i = \partial_{x_i}(\Delta S_t) = -\, g_{ik}\, x_k \qquad \text{d'où} \qquad \Delta S_t = \frac{1}{2}\, x_i X_i$$

Ces forces pilotent le retour vers l'équilibre ainsi que production d'entropie lors de régression (relaxation) des fluctuations. On cherche à calculer $\langle x_i x_k \rangle$, $\langle x_i X_k \rangle$, $\langle X_i X_k \rangle$

$$\langle x_i x_k \rangle = g^{-1}_{ik}\, k_B$$

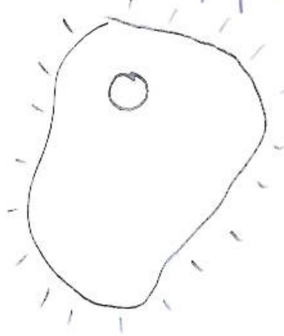
$$\langle x_i X_k \rangle = -\langle x_i \underbrace{g_{kl}}_{g_{lk}} x_l \rangle = -\, g_{lk}\, g^{-1}_{il}\, k_B = -k_B\, \delta_{ik}$$

$$\langle X_i X_k \rangle = g_{ik}\, k_B$$

1°)-b) Fluctuations dans un système à un composant

Landau, Tome 5, § 114

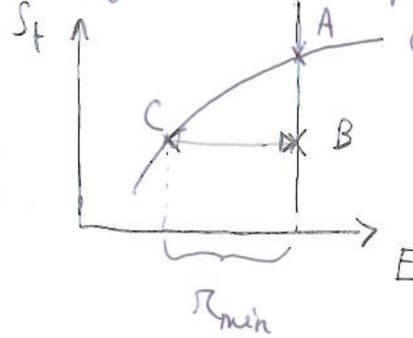
Pour illustration, problème + simple d'un unique sous-système (une cellule) dans un grd système isolé, qui joue rôle de réservoir pour sous-système considéré. Ce sous-syst. peut être défini de façon Lagrangienne (nbre de p fixé, volume variable; le "réservoir" fixe P et T en moyenne) ou Eulérienne (volume fixé, nbre p particules variable, le "réservoir fixe μ, le potentiel chimique, et T).



On prend le point de vue Lagrangien. Le réservoir a P et T fixés (gd système, peu ou pas de fluctuations) mais pour la cellule, T, V, S*, P peuvent fluctuer. Pour V (ou E) qui a un sens mécanique, notion fluctuat° intuitive; pour les variables thermo č S, T, on entend par fluctuation les variations de la fct (par ex S(E,V)) considérée formellement comme fonction des valeurs instantanées de E et V.

* ne pas confondre S_{tot} et S (sous-syst)

On a toujours densité proba $w \propto \exp\left(S_t/k_B\right) \propto \exp\left(\Delta S_t/k_B\right)$



entropie totale (syst + réservoir)

courbe d'équilibre, croissante car $\frac{dS_t}{dE_t} = \frac{1}{T} > 0$

Fluctuation à E_{totale} fixée (axe vertical) : $A \Rightarrow B$

Calculer $S_B - S_A$; pour ce faire, on remarque que $E_t(B) - E_t(C)$ est variation d'énergie du système à S_{total} constant $\Rightarrow$ travail réversible R_{min} pour effectuer transfo $C \to B$

Enfin $S_A - S_C = \frac{1}{T}\left(E_B - E_C\right) = R_{min}/T \Rightarrow \boxed{S_B - S_A = -R_{min}/T}$

R_{min} est tjrs relié à variation du potentiel thermodynamique pertinent décrivant situation à l'étude :

- T, V, N fixés $\rightarrow$ F énergie libre, ensemble canonique
- T, P, N fixés $\rightarrow$ $G = E - TS + PV$, enthalpie libre ensemble isotherme - isobare
  ↳ Lagrangien
- T, V, μ fixés $\rightarrow$ $A = E - TS - \mu N$, grand potentiel ensemble grand canonique
  ↳ Eulérien

Ds notre cas, potentiel pertinent est G :

$$R_{min} = \Delta G = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V$$

où T et P sont relatifs au réservoir (non fluctuants)

$$\Rightarrow w \propto \exp\left\{-\frac{1}{k_B T}\left(\Delta E - T\Delta S + P\Delta V\right)\right\}$$

Formule valable pr petites fluct ou fluct de grande amplitude. Pour les petites (elles le sont généralement), calcul ΔE au scd ordre, considérant $E(S,V)$

$$\Delta E = \underbrace{\partial_S E\big|_V}_{T} \Delta S + \underbrace{\partial_V E\big|_S}_{-P} \Delta V + \underbrace{\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Big|_V (\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right]}_{\frac{1}{2}\left\{\Delta S\, \Delta\Big(\underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}\Big|_V}_{T}\Big) + \Delta V\, \Delta\Big(\underbrace{\frac{\partial E}{\partial V}\Big|_S}_{-P}\Big)\right\}}$$

$$\Rightarrow w \propto \exp\left[\left(\Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T\right)/(2kT)\right]$$

Toutefois, sur ces 4 fluctuations, seules deux sont indépendantes : choix (V,T) ou (S,P), i.e. un couple (ext, int) de variables non conjuguées.

$\longrightarrow$ choix (V,T) : $\Delta S = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V \Delta T + \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \Delta V$

$$= \frac{c_v}{T}\,\Delta T + \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \Delta V$$

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V \Delta T + \underbrace{\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_T}_{-\frac{1}{V\chi_T}} \Delta V$$

avec $\chi_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T$

et $\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T$ car $dF = -SdT - PdV$

$$\Rightarrow \boxed{w \propto \exp\left\{ -\frac{c_v}{2kT^2}(\Delta T)^2 - \frac{1}{2V\chi_T kT}(\Delta V)^2 \right\}}$$, à normaliser

d'où condition stabilité $c_v \geq 0$, $\chi_T \geq 0$ ⊕ indépendance des fluctuations de T et de V → résultat fort. En particulier $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$

Par ailleurs $\underline{\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_v} \quad ; \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = V\chi_T kT}$

et donc $\left\langle \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 \right\rangle = \frac{\chi_T kT}{V} \xrightarrow[V \text{ grd}]{} 0$

De m̂, $c_v \propto N$; on retrouve ainsi fluctuations typiques en $\frac{1}{\sqrt{N}}$ & $\frac{1}{\sqrt{V}}$.

$\longrightarrow$ choix (P,S) en qualité de variables indépendantes. Calculer ΔT et ΔV pour exprimer $\Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T$

$$\Delta V = \overbrace{\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_S}^{-V\chi_S} \Delta P + \frac{\partial V}{\partial S}\Big|_P \Delta S \quad ; \quad \Delta T = \underbrace{\frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P}_{T/c_p} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial P}\Big|_S \Delta P$$

Mais $dH = TdS + VdP$ (H enthalpie).

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial P}\Big|_S = \frac{\partial V}{\partial S}\Big|_P$$

Donc $w \propto \exp\left\{ -\frac{V\chi_S}{2kT}(\Delta P)^2 - \frac{1}{2k_B c_p}(\Delta S)^2 \right\}$

$\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0$, fluctuations S et P indépendantes

$\langle (\Delta P)^2 \rangle = \frac{kT}{V\chi_S} \quad ; \quad \langle (\Delta S)^2 \rangle = k_B c_p$

De m̂ $\langle \Delta V \Delta P \rangle = -kT$

$\langle \Delta S \Delta T \rangle = kT$

Rque 1 : si on avait adopté pt de vue Eulérien (volume fixé, N fluctue ds le sous-système) on aurait eu

$$R_{min} = \Delta A = \Delta(\underbrace{F-G}_{-PV}) = \Delta E - T\Delta S - \mu \Delta N$$

puis $w \propto \exp\left[-\frac{1}{2kT}\left(\Delta S \Delta T + \Delta\mu \Delta N\right)\right]$

et $\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{V,T} = \frac{N^2}{V} kT \chi_T$ après calculs

$$\Rightarrow \langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{kT}{V^3} N^2 kT \chi_T \quad \text{à } n = \frac{N}{V}$$

Dans le cas Lagrangien à N fixé, on avait

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \left\langle N^2 \left(\frac{\Delta V}{V^2}\right)^2 \right\rangle = \frac{N^2}{V^4} V kT \chi_T \quad \Rightarrow \text{m̂ expression}$$

Rque 2 : revenant aux notations x_i, X_i du 1°), si on choisit $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$

alors $\begin{cases} X_1 = -\frac{\Delta T}{T} \\ X_2 = +\frac{\Delta P}{T} \end{cases}$ $\left(\begin{array}{l} \text{car } R_{min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \quad \text{avec } \Delta E = T\Delta S - P\Delta V \\ \qquad = (T - T_0)\Delta S + (P_0 - P)\Delta V \\ \qquad = \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V \rightarrow \text{Pb facteur } 1/2 \end{array}\right.$

En effet, on a vu $\Delta S_t = \frac{1}{2T}\left(\Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T\right)$; // $\Delta S_t = \frac{1}{2} x_i X_i$

Nous avons montré $\langle x_i X_j \rangle = -k\,\delta_{ij}$ Chercher justification + propre ...

$$\Rightarrow \langle x_1 X_2 \rangle = \langle x_2 X_1 \rangle = 0 = \langle \Delta T \Delta V \rangle = \langle \Delta S \Delta P \rangle$$

$$\langle x_1 X_1 \rangle = \langle x_2 X_2 \rangle = -k = -\frac{1}{T}\langle \Delta S \Delta T \rangle = +\frac{1}{T}\langle \Delta P \Delta V \rangle$$

1°) c) Symétrie des coefficients cinétiques

On s'intéresse ici à dynamique des fluctuations ; à instant donné $(x_1, x_2, \dots x_n)$ diffère de $(0, \dots 0)$ → présence de courants généralisés

$$J_i = \mathring{x}_i$$

où $\mathring{x}_i(x_1, \dots x_n)$ peut s'écrire formellement par dvlpt limité :

$$\mathring{x}_i = -\lambda_{ik}\, x_k$$

(pas de terme d'ordre 0 : pas de courant à l'équilibre)

Exprimons les courants en fonction des forces thermodynamiques

$$X_i = \frac{\partial \Delta S_t}{\partial x_i} = -g_{ij}\, x_j \quad :$$

$$J_i = \mathring{x}_i = +\underbrace{\lambda_{ik}\, g^{-1}_{kl}}_{\gamma_{il}} X_l \quad : \quad \vec{J} = \vec{\mathring{x}} = \overleftrightarrow{\gamma}\, \vec{X} \quad \text{où} \quad \overleftrightarrow{\gamma} = \overleftrightarrow{\lambda}\, \overleftrightarrow{g}^{-1}$$

γ_{il} : matrice des coefficients cinétiques

Cette matrice possède p^té de symétrie essentielle et non triviale

$$\gamma_{il} = \gamma_{li} \qquad \text{(Onsager 1931)}$$

ce qui lui valut le Nobel en 1968, avec son hypothèse de régression des fluctuations.

Justification de ces relations, dites de réciprocité : plus de détails ds Landau TS §122

Ingrédient CRUCIAL : symétrie par renversement du tps des eq^d mvt microscopiques

$$\langle x_i(t)\, x_j(t+\tau)\rangle = \langle x_i(t)\, x_j(t-\tau)\rangle \qquad \text{moyenne temporelle ou d'ensemble}$$

$$= \langle x_i(t+\tau)\, x_j(t)\rangle \qquad \text{par stationnarité}$$

$$\Rightarrow \langle x_i\, \mathring{x}_j\rangle = \langle \mathring{x}_i\, x_j\rangle$$

$$\Rightarrow \langle x_i\, \gamma_{jl} X_l\rangle = \langle \gamma_{il} X_l\, x_j\rangle \qquad \Rightarrow \boxed{\gamma_{ij} = \gamma_{ji}}$$

$$\hookrightarrow \gamma_{jl}\,\delta_{il} \qquad\qquad \hookrightarrow \gamma_{il}\,\delta_{lj}$$

Toutefois, les variables x_i peuvent être aussi impaires par renversement tps (e.g vitesses $\vec{v}_i$). De plus, le système peut être plongé ds champ $\vec{B}$ ou en rotation à vitesse angulaire $\vec{\Omega}$. Ds cas général, relations de réciprocité s'écrivent

$$\gamma_{ij}(\vec{B}, \vec{\Omega}) = \varepsilon_i\, \varepsilon_j\, \gamma_{ji}(-\vec{B}, -\vec{\Omega})$$

$\hookrightarrow$ parité de x_j par renversement tps.

Démontré par Casimir (qui est ... orange ... néerlandais et a effectué le plus clair de sa carrière chez Philips).