

Chapitre 7

Les potentiels thermodynamiques

7.1 Introduction

Au chapitre 2, il a été dit que l'état d'équilibre d'un système macroscopique peut être décrit au moyen d'un nombre limité de variables, dites variables d'état, telles que la pression et le volume pour un fluide. Pour repérer cet équilibre il suffit donc de procéder à un certain nombre de mesures de ces variables et de constater que, aux incertitudes expérimentales près, elles gardent des valeurs constantes au cours du temps. La théorie statistique nous apprend que ces valeurs sont en fait les plus probables pour les grandeurs mesurées, compte-tenu des contraintes extérieures imposées au système étudié et que les inévitables fluctuations autour de ces valeurs sont le plus souvent indécélables. En somme, ce point de vue relève plus d'un constat de l'équilibre plutôt que de sa prévision. On doit pourtant se poser la question de savoir quels sont les *critères dynamiques* qui président à l'évolution d'un système vers tel état d'équilibre plutôt qu'un autre. La question est d'importance, notamment vis-à-vis de la possibilité d'observer une substance donnée dans une phase gazeuse, liquide ou solide : dans quelles circonstances observe-t-on un changement d'état d'une phase vers l'autre ? Signalons à ce propos que les phénomènes de changement d'état jouent un rôle capital dans divers domaines : moteurs thermiques, science des matériaux, industrie agro-alimentaire, biologie, météorologie, etc. L'analyse des réactions chimiques requiert aussi de déterminer dans chaque cas particulier les critères d'équilibre afin de pouvoir définir le sens des évolutions.

Une question connexe toute aussi importante concerne la stabilité de l'équilibre thermodynamique. Il est en effet primordial de déterminer si un état d'un système va persister dans des conditions données (en présence ou non de perturbations). Ceci doit permettre de prévoir les changements d'état tels que vaporisation, solidification, changement de structure cristalline, etc.

Un élément de réponse nous est fourni par le principe d'évolution. Comme nous l'avons vu, il permet de prévoir le sens de certaines transformations spontanées, comme les transferts de chaleur, la mise à l'équilibre mécanique, la diffusion de particules. Il permet en outre de caractériser l'équilibre d'un système isolé par le maximum de son entropie S ou, de façon équivalente, par le minimum de la fonction $-S$. Introduisons alors une *analogie mécanique*. On sait que pour des systèmes mécaniques dotés d'une *énergie potentielle*, les minima d'énergie potentielle constituent des configurations d'équilibres *stables* de ces systèmes. Cela signifie qu'à la suite d'une perturbation quelconque qui l'en écarte, le système étudié retourne vers cette configuration stable lorsque la perturbation a cessé. S'agissant des systèmes thermodynamiques, cette perturbation peut non seulement être due à une action extérieure, mais aussi provenir d'une fluctuation spontanée d'une variable locale autour de l'équilibre. Nous emprunterons donc le vocable de *potentiel* à la mécanique pour qualifier l'entropie de *potentiel thermodynamique*. En effet, l'entropie joue bien le rôle de potentiel pour les transformations d'un système isolé car celles-ci se font toujours dans le sens de croissance de S (ou de décroissance de $-S$), vers un état d'équilibre correspondant au maximum de S . Il ne peut exister de transformation spontanée à partir de cet équilibre car sinon l'entropie devrait encore croître, ce qui contredirait l'hypothèse que l'entropie avait déjà atteint son maximum. Autrement dit, l'équilibre obtenu est *stable*. Grâce au principe d'évolution,

on dispose ainsi d'un *critère dynamique* permettant à la fois de caractériser un équilibre et de prévoir le sens de certaines évolutions.

Cependant, dans le cas où le système est en interaction avec le milieu extérieur, le critère d'équilibre sera certainement différent du précédent et devra faire appel à d'autres potentiels thermodynamiques. C'est ce que nous nous proposons de clarifier dans ce chapitre.

7.2 Transformations adiabatiques

Le principe d'évolution, sous sa forme restreinte, permet d'affirmer que dans toute transformation *adiabatique* l'entropie S d'un système quelconque effectuant une telle transformation ne peut que croître ou rester stationnaire :

$$\Delta S \geq 0 \quad (7.1)$$

L'équilibre est atteint lorsque S atteint sa valeur maximum, compte-tenu des conditions extérieures. Comme nous l'avons vu, les contraintes étant fixées, l'équilibre obtenu ne peut qu'être stable : en effet, toutes choses étant fixées par ailleurs, l'entropie ne peut plus croître. Si l'on désigne par $\Delta' S$ une variation *virtuelle* de l'entropie par rapport à cet équilibre, la condition de stabilité s'écrira

$$\boxed{\Delta' S \leq 0} \quad (7.2)$$

Une telle condition traduit l'impossibilité d'évolution du système par rapport à l'équilibre, qui impliquerait plutôt une croissance d'entropie, en vertu du principe d'évolution. Avec cette condition, l'état d'équilibre ainsi défini est donc stable. L'entropie est donc le potentiel thermodynamique adapté à ce type de transformations.

On prendra garde au fait que la variation d'entropie $\Delta' S$ envisagée dans la dernière inégalité ne correspond nullement à une transformation réelle. Celle-ci serait impossible à réaliser, puisque contraire au principe d'évolution. C'est pourquoi l'on parle ici de transformation *virtuelle*, due à une perturbation *fictive*. L'inégalité ci-dessus doit donc être comprise comme une simple expression mathématique de la stabilité de l'équilibre, correspondant ici à un maximum de S .

7.3 Transformations monothermes

7.3.1 L'énergie libre F

Au chapitre 5, nous avons établi que dans une transformation au cours de laquelle un système Σ est en contact avec un thermostat de température T_{th} , la variation ΔS_{Σ} de son entropie doit vérifier l'inégalité

$$\Delta S_{\Sigma} \geq \frac{q_{\Sigma}}{T_{\text{th}}} \quad (7.3)$$

où q_{Σ} est la quantité de chaleur que Σ reçoit du thermostat.

Or, d'après le premier principe, la variation consécutive ΔU_{Σ} de l'énergie interne de Σ est donnée par

$$\Delta U_{\Sigma} = w_{\Sigma} + q_{\Sigma} \quad (7.4)$$

où w_{Σ} est le travail reçu par Σ . Remplaçant alors q_{Σ} par $\Delta U_{\Sigma} - w_{\Sigma}$ dans la précédente inégalité, on en déduit

$$\Delta U_{\Sigma} - T_{\text{th}} \Delta S_{\Sigma} \leq w_{\Sigma} \quad (7.5)$$

Définissons alors la fonction d'état

$$F_{\Sigma} = U_{\Sigma} - T_{\text{th}} S_{\Sigma} \quad (7.6)$$

On obtient alors l'importante inégalité

$$\Delta F_{\Sigma} \leq w_{\Sigma} \quad (7.7)$$

l'égalité n'ayant lieu, rappelons-le, que si la transformation est réversible. La fonction d'état F_{Σ} ainsi introduite porte le nom d' " *énergie libre*". La relation ci-dessus permet de déduire deux importants théorèmes. Supposons tout d'abord que ΔF_{Σ} soit *positif*. Le travail reçu ne peut qu'être positif. D'où l'énoncé

Dans une transformation monotherme, le travail effectivement reçu ne peut être inférieur à la variation d'énergie libre

En d'autres termes, lorsque le passage d'un état à un autre d'un système nécessite que le monde extérieur lui fournisse un travail, ce travail doit être au minimum égal à la variation d'énergie libre du système entre ces deux états ; sinon, la transformation escomptée est impossible.

Supposons maintenant que la transformation soit productrice de travail. On a alors

$$-w_{\Sigma} = |w_{\Sigma}| \leq -\Delta F_{\Sigma} \quad (7.8)$$

Dans ces conditions, la variation d'énergie libre ne peut qu'être négative, et l'on déduit l'énoncé suivant

Dans une transformation monotherme d'un système fonctionnant en moteur, le travail récupérable par le monde extérieur ne peut être plus grand que $|\Delta F_{\Sigma}|$

Cet énoncé n'est pas en contradiction avec l'énoncé de Kelvin tant que le système n'évolue pas par cycle.

On notera la différence essentielle de cette définition de l'énergie libre avec celle introduite au chapitre 5. Ici, le paramètre température T_{th} , qui s'introduit naturellement dans la définition de l'énergie libre à partir du principe d'évolution, représente la température du thermostat avec lequel le système Σ est en contact, et non directement la température T de Σ . Comme nous le verrons, ces deux paramètres a priori différents se doivent d'être égaux dans le cas d'un équilibre sans contrainte thermique.

Une autre remarque concerne l'appellation "énergie libre". La relation de définition de cette fonction d'état peut être réécrite sous la forme

$$U_{\Sigma} = F_{\Sigma} + T_{\text{th}} S_{\Sigma} \quad (7.9)$$

Or, nous venons de voir que dans une transformation monotherme la production de travail ne peut se faire qu'au prix d'une diminution de l'énergie libre. Cela signifie qu'on ne peut alors transformer en travail toute l'énergie interne, mais seulement sa partie "libre", égale à F_{Σ} , tandis que la grandeur $T_{\text{th}} S_{\Sigma}$, elle, ne peut être transformée en travail.

7.3.2 L'énergie libre comme potentiel thermodynamique

Supposons ensuite que la transformation monotherme se fasse sans échange de travail ($w_{\Sigma} = 0$). On obtient alors

$$\boxed{\Delta F_{\Sigma} \leq 0} \quad (7.10)$$

Pour ce type de transformations monothermes sans échange de travail, l'énergie libre joue le rôle de potentiel thermodynamique :

Un système en contact avec un thermostat et évoluant librement sans échanger de travail subit une transformation vers un état d'équilibre pour lequel l'énergie libre prend sa valeur minimum.

Pour un fluide par exemple, il s'agira d'une transformation spontanée à volume constant et température extérieure fixée.

Pour illustrer le propos, considérons une mole de gaz parfait enfermée dans un récipient de volume invariable et à parois diathermes. Le gaz est initialement à la température T . Lorsque le récipient est mis en contact avec un thermostat à la température T_0 , le gaz évolue irréversiblement jusqu'à ce que sa température devienne égale à celle du thermostat. Dans cette transformation, la variation d'énergie interne du gaz est

$$\Delta U_{\Sigma} = C_v (T_0 - T) \quad (7.11)$$

et la variation d'entropie

$$\Delta S_{\Sigma} = C_v \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (7.12)$$

D'où la variation d'énergie libre

$$\Delta F_{\Sigma} = C_v T_0 [1 - x + \ln x] \quad (7.13)$$

avec $x = T/T_0$. Comme nous l'avons déjà montré, l'expression entre crochets est toujours négative.

L'équilibre final étant un minimum de F_{Σ} , toute variation $\Delta' F_{\Sigma}$ à partir de cette configuration ne peut qu'être *positive*. Le critère de stabilité s'écrira donc

$$\boxed{\Delta' F_{\Sigma} \geq 0} \quad (7.14)$$

où $\Delta'F_{\Sigma}$ représente une variation de l'énergie libre à la suite d'une transformation *virtuelle*, comme expliqué plus haut.

7.3.3 Critère de stabilité thermique

Exploitions cette condition pour le cas d'un fluide. L'énergie interne peut alors être considérée comme une fonction $U(S, V, N)$ de l'entropie S , du volume V qui sera maintenu constant puisque les transformations envisagées doivent s'effectuer sans échange de travail, et du nombre N de particules qui sera supposé constant. La condition d'équilibre sera écrite comme

$$\frac{\partial F}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial S} - T_{\text{th}} = T - T_{\text{th}} = 0 \quad (7.15)$$

Il correspond bien à une température du fluide égale à celle du thermostat. Le critère de stabilité revient à imposer que la dérivée seconde de F par rapport à S soit *toujours positive*, auquel cas on aura affaire à un *minimum* de F et l'équilibre sera bien stable. Il vient

$$\left[\frac{\partial^2 F}{\partial S^2} \right]_{\text{eq}} = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \right]_{\text{eq}} = \frac{T}{C_V} \quad (7.16)$$

Puisque $T = T_{\text{th}} > 0$ cette condition revient à

$$\boxed{C_V \geq 0} \quad (7.17)$$

c'est-à-dire que la capacité calorifique à volume constant se doit d'être une grandeur *positive*. Cette condition exprime la stabilité de l'équilibre thermique. Les mesures expérimentales montrent qu'il en est bien ainsi et que C_V ne s'annule qu'au zéro absolu.

7.4 Transformations à T_{ext} et P_{ext} constants

7.4.1 L'enthalpie libre G

Pour simplifier, envisageons un fluide enfermé dans un corps de pompe à parois diathermes en contact avec un thermostat de température T_{ext} . Des masses sont disposées sur le piston du corps de pompe, fixant ainsi la pression extérieure P_{ext} s'exerçant sur le fluide. De la sorte, le monde extérieur au fluide constitue non seulement un thermostat, mais joue aussi le rôle d'un "*pressostat*". Lorsque le volume du fluide varie de ΔV , le travail W reçu par le fluide s'écrit donc invariablement

$$W = - P_{\text{ext}} \Delta V \quad (7.18)$$

et vérifie l'inégalité

$$W \geq \Delta F \quad (7.19)$$

où $F = U - T_{\text{ext}}S$. Définissons alors l'*enthalpie libre* G , ou *fonction de Gibbs* par

$$\boxed{G = U - T_{\text{ext}} S + P_{\text{ext}} V} \quad (7.20)$$

L'inégalité précédente équivaut alors à la suivante ($\Delta V = V_f - V_i$)

$$\boxed{\Delta G \leq 0} \quad (7.21)$$

qui révèle que la fonction G ainsi définie est le potentiel thermodynamique adapté aux transformations à T_{ext} et P_{ext} constants : lors d'une transformation spontanée, le système va évoluer, sous ces contraintes, vers un état d'équilibre correspondant à un minimum de G . Ici, le critère de stabilité de l'équilibre obtenu s'écrira

$$\boxed{\Delta'G \geq 0} \quad (7.22)$$

où $\Delta'G$ représente toute variation virtuelle de G effectuée à partir de l'équilibre.

Etablissons tout d'abord les conditions d'équilibre. Cette fois, deux variables sont susceptibles d'évoluer : l'entropie et le volume. Une première condition sera

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_{\text{ext}} = T - T_{\text{ext}} = 0 \quad (7.23)$$

Comme attendu, elle traduit l'équilibre thermique entre le fluide et le thermostat. La seconde condition est

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P_{\text{ext}} = -P + P_{\text{ext}} = 0 \quad (7.24)$$

et traduit l'équilibre mécanique du piston.

7.4.2 Critère de stabilité mécanique

Nous savons déjà que la stabilité de l'équilibre thermique est assurée par la positivité de la capacité calorifique C_V . La stabilité de l'équilibre mécanique quant à elle ne peut être réalisée que si

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \geq 0 \quad (7.25)$$

soit,

$$\boxed{\chi_S \geq 0} \quad (7.26)$$

où

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (7.27)$$

est le *coefficient de compressibilité isentropique*. On montre facilement que ce coefficient est lié au coefficient de compressibilité isotherme χ_T par la relation

$$\chi_S = \chi_T \frac{C_V}{C_P} \quad (7.28)$$

si bien que, admettant la positivité des capacités calorifiques C_P et C_V , la condition de stabilité mécanique revient à la condition de positivité de χ_T :

$$\boxed{\chi_T \geq 0} \quad (7.29)$$

Ceci peut être retrouvé de la façon suivante. Plutôt que d'exprimer les conditions d'équilibre au moyen des variables S et V , faisons-le avec les variables T et V . On a

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - T_{\text{ext}} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \left(1 - \frac{T_{\text{ext}}}{T}\right) \quad (7.30)$$

et cette dérivée est bien nulle pour $T = T_{\text{ext}}$. Puis

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T_{\text{ext}} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + P_{\text{ext}} = \ell \left(1 - \frac{T_{\text{ext}}}{T}\right) + P_{\text{ext}} - P \quad (7.31)$$

Cette dérivée est nulle si l'on a à la fois $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}$. Examinons ensuite les dérivées secondes. On a

$$\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_V\right]_{\text{eq}} = \frac{C_V}{T_{\text{ext}}} \quad (7.32)$$

$$\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_T\right]_{\text{eq}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V \chi_T} \quad (7.33)$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial V \partial T}\right]_{\text{eq}} = \frac{\ell}{T_{\text{ext}}} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (7.34)$$

La positivité des deux premières dérivées impliquent bien celle de C_V et de χ_T respectivement¹. L'observation courante montre que le coefficient $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ est presque toujours négatif : à température constante, une augmentation de pression provoque toujours une diminution de volume. Nous verrons cependant qu'il s'annule au point critique du fluide.

Au chapitre 3, nous avons démontré la relation

$$C_P = C_V + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \ell V \alpha \quad (7.35)$$

et trouvé au chapitre 5 l'expression de ℓ :

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = TP\beta \quad (7.36)$$

Combinant ces deux relations, et compte-tenu de ce que $\alpha = P\beta\chi_T$, on trouve alors

$$C_P = C_V + TP^2\beta^2V\chi_T \quad (7.37)$$

On voit ainsi que la positivité de χ_T implique

$$C_P > C_V \quad (7.38)$$

1. Et C_P est bien positif aussi.

ce qui entraîne à son tour que (voir plus haut)

$$\chi_S < \chi_T \quad (7.39)$$

7.5 Conditions générales de stabilité

Les conditions de stabilité établies dans les paragraphes précédents ont été déduites en considérant des petites variations des fonctions d'état au voisinage d'un équilibre. Par exemple, pour un système isolé, il peut exister des états tels que des écarts infiniment petits par rapport à ces états diminuent l'entropie. Le système reviendra alors tôt ou tard à son état initial. Cependant, pour un écart fini, il se peut que l'entropie devienne supérieure à celle de l'état initial. Dans un tel cas, après cet écart fini, le système ne reviendra pas dans son état initial, mais tendra à rejoindre un autre état d'équilibre correspondant à un maximum d'entropie plus grand que celui de l'état initial. Un tel état est qualifié de *métastable*. En mécanique, cela correspondrait à un minimum local de l'énergie potentielle, qui n'est pas le minimum absolu. Il y a donc lieu de distinguer plusieurs types de situations lors de l'étude de la stabilité.

7.5.1 Catégories d'équilibres

Pour étudier la forme générale des conditions de stabilité, nous imaginerons encore des transformations virtuelles à partir d'une situation d'équilibre. A titre d'exemple, nous raisonnerons sur l'entropie que nous supposerons être fonction de deux variables x et y . Soit S_0 la valeur de l'entropie à l'équilibre considéré, et $\Delta'S = S - S_0$ l'écart virtuel fini d'entropie consécutif à la transformation. Nous supposons que cet écart peut être développé en série de Taylor à tous les ordres :

$$\Delta'S = \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \dots \quad (7.40)$$

où ici δS est une variation virtuelle au premier ordre, $\delta^2 S$ une variation virtuelle au second ordre, etc. Explicitement :

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial x} \delta x + \frac{\partial S}{\partial y} \delta y \quad (7.41)$$

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} (\delta x)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} \delta x \delta y + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} (\delta y)^2 \quad (7.42)$$

Au sens le plus large, l'équilibre correspond à un extremum de l'entropie, ce qui se traduit par l'équation $\delta S = 0$. On a alors les possibilités suivantes.

- Les conditions $\delta S = 0$ et $\Delta'S \leq 0$ sont vérifiées quelles que soient les variations virtuelles des variables. On a alors $\delta^n S < 0$ pour $n = 2, 3, \dots$. L'équilibre est bien stable.
- On a bien $\delta S = 0$ et $\delta^2 S \leq 0$, mais $\Delta'S \leq 0$ n'est pas vérifié pour certaines perturbations virtuelles. Cela signifie que certains termes $\delta^n S$ avec $n = 2, 3, \dots$, sinon tous, sont positifs et l'emportent sur le terme du second ordre. On a alors affaire à un équilibre de départ *métastable*. Ce type de situation se rencontre dans de nombreux systèmes (surfusion ou surchauffe d'un liquide, verres, certains alliages).
- On a $\delta S = 0$, mais certaines perturbations sont telles que $\delta^2 S > 0$. L'équilibre est instable.

La limite de métastabilité est donc donnée par l'équation $\delta^2 S = 0$. Pour un fluide on a effectivement ce type de situation lorsque χ_T devient infini ($(\partial P / \partial V)_T = 0$). A une petite variation de pression le fluide répond par une très forte variation de volume et il n'est plus stable.

Notons ici la condition générale de négativité de $\delta^2 S$. Posons $u = (\delta x) / (\delta y)$. Il vient

$$\delta^2 S = (\delta y)^2 \left[\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} u^2 + 2 u \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right] \quad (7.43)$$

Le terme entre crochets doit donc rester négatif. Or, ce terme se présente comme un trinôme selon la variable u , dont le coefficient de u^2 , $\partial^2 S / \partial x^2$ est négatif : c'est l'une des conditions de stabilité obtenu en prenant $\delta y = 0$. Il suffit donc d'imposer que ce trinôme n'ait pas de racine réelle, c'est-à-dire que le discriminant des racines soit négatif. On obtient ainsi l'inégalité

$$\left[\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} \right]^2 \leq \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \quad (7.44)$$

Nous n'aborderons pas ici l'exploitation de ce type d'inégalité, dont certaines redonnent les conditions de stabilités thermique et mécanique mentionnées plus haut.

7.5.2 Principe de Le Châtelier-Braun, principe de modération

Les inégalités

$$C_P > C_V \quad \text{et} \quad \chi_S < \chi_T \quad (7.45)$$

peuvent être interprétées de la manière suivante.

Envisageons comme au paragraphe 7.4 un fluide en contact avec un thermostat-pressostat, et imaginons que ce fluide échange brusquement une petite quantité de chaleur avec le thermostat, provoquant une variation brusque (mais petite) ΔS de son entropie, le volume et la pression restant encore à leurs valeurs à l'équilibre. Bien entendu, l'équilibre est rompu et l'écart entre la température du fluide et celle du thermostat est alors donnée par

$$(\Delta T)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta S = \frac{T_{\text{ext}}}{C_V} \Delta S \quad (7.46)$$

Le volume et la pression interne du fluide vont par la suite évoluer. Cependant, l'équilibre initial étant supposé stable, un retour vers cet équilibre va s'opérer. La pression du fluide notamment va revenir à la valeur initiale P_{ext} . A ce moment, l'écart en température devient

$$(\Delta T)_{P=P_{\text{ext}}} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S = \frac{T_{\text{ext}}}{C_P} \Delta S \quad (7.47)$$

Compte-tenu de l'inégalité rappelée plus haut entre les capacités calorifiques, on en déduit

$$|(\Delta T)_V| > |(\Delta T)_{P=P_{\text{ext}}}| \quad (7.48)$$

On en conclut que le rétablissement de l'équilibre conduit à un amoindrissement de l'amplitude de l'écart de température, c'est-à-dire que le résultat de l'action mettant le fluide hors équilibre s'amoindrit.

Si maintenant le fluide est mis hors équilibre par une petite variation ΔV de son volume, ceci provoque une variation de pression

$$(\Delta P)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \Delta V = -\frac{1}{V \chi_S} \Delta V \quad (7.49)$$

car le fluide n'a pas encore échangé de chaleur avec le thermostat. Un retour vers l'équilibre thermique va s'effectuer et, à ce moment, l'écart de pression sera

$$(\Delta P)_{T=T_{\text{ext}}} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V = -\frac{1}{V\chi_T} \Delta V \quad (7.50)$$

Comme $\chi_T > \chi_S$, on en déduit

$$|(\Delta P)_S| > |(\Delta P)_{T=T_{\text{ext}}}| \quad (7.51)$$

Cette fois, le rétablissement de l'équilibre a conduit à une diminution en amplitude de l'écart de pression.

Ces deux résultats sont conformes à un principe général de *modération*, selon lequel

Une action extérieure mettant hors équilibre un système provoque en celui-ci des processus tendant à diminuer les résultats de cette action

Ce principe, dont la première formulation à propos des réactions chimiques fut donnée par Le Châtelier en 1888², est de portée générale et rend compte de l'évolution de nombreux phénomènes, comme par exemple les phénomènes d'induction en électromagnétisme (loi de Lenz) ou encore de phénomènes irréversibles (conduction électrique, transferts de chaleur, etc...).

Comme présenté ci-dessous, on peut donner à ce principe une formulation mathématique très simple, qui fait référence à la stabilité de l'équilibre.

Soit x une variable servant à décrire l'état d'un certain système Σ . A un instant initial de date t_0 , ce système est supposé se trouver dans un état d'équilibre où x prend la valeur x_0 . A partir de cet instant, l'évolution ultérieure du système sera décrite par une certaine loi horaire

$$x(t) = f(t, x_0, t_0) \quad (7.52)$$

Que se passe-t-il si l'état initial du système est perturbé? Cette perturbation sera apportée sous la forme d'un petit déplacement ϵ_0 de la valeur initiale de x : $x'_0 = x_0 + \epsilon_0$. La nouvelle loi horaire est alors

$$x'(t) = f(t, x_0 + \epsilon_0, t_0) \quad (7.53)$$

La différence

$$x'(t) - x(t) = \epsilon(t) = f(t, x_0 + \epsilon_0, t_0) - f(t, x_0, t_0) \quad (7.54)$$

représente l'évolution de la perturbation au cours du temps. L'état initial de Σ défini par (x_0, t_0) sera reconnu comme stable si l'amplitude de la perturbation *décroît* au cours du temps, ce que, selon le *critère de stabilité de Lyapunov*, on exprime par l'inégalité

$$\frac{d\epsilon^2}{dt} \leq 0 \quad (7.55)$$

Prenons comme exemple le cas du fluide enfermé dans un corps de pompe en contact avec un thermostat-pressostat. Toute perturbation par rapport à l'équilibre provoque une variation positive de l'enthalpie libre : $\Delta'G > 0$. Comme l'équilibre doit être stable, le fluide doit évoluer de telle sorte que

2. "Si une réaction chimique à l'équilibre est sujette à une modification de certains paramètres qui fait que celle-ci est déplacée par rapport à sa position d'équilibre, il s'ensuit que ladite réaction cherche à se réajuster à un nouvel état d'équilibre. La réaction évolue dans la direction qui, au moins en partie, contrecarre la modification imposée".

$$\frac{d(\Delta'G)^2}{dt} = 2\Delta'G \frac{d\Delta'G}{dt} \leq 0 \quad (7.56)$$

Comme $\Delta'G > 0$, on en déduit que l'on doit avoir

$$\frac{d\Delta'G}{dt} \leq 0 \quad (7.57)$$

Supposons que la perturbation corresponde à une petite variation δV du volume, la température restant égale à celle du thermostat. On a dans ce cas (voir plus haut)

$$\Delta'G = \frac{1}{2V\chi_T}(\delta V)^2 \quad (7.58)$$

et comme $V > 0$, $\chi_T > 0$, on en déduit

$$\frac{d(\delta V)^2}{dt} = 2\delta V \frac{d\delta V}{dt} \leq 0 \quad (7.59)$$

Si δV est positif (resp. négatif), alors δV décroît (resp. croît) au cours du temps. Autrement dit, le système réagit bien de façon à minimiser l'effet de la perturbation.

7.6 Complément sur le principe de Le Châtelier

Considérons un système Σ en contact avec un thermostat-pressostat \mathcal{T} fixant la température et la pression extérieures aux valeurs T_0 et P_0 respectivement. Nous avons vu que le potentiel thermodynamique adapté pour décrire les évolutions de Σ soumis à ces contraintes extérieures est l'enthalpie libre

$$G = U - T_0 S + P_0 V$$

U , S et V étant l'énergie interne, l'entropie et le volume de Σ . En tant que fonction de S et de V , G a pour différentielle

$$dG = (T - T_0)dS + (P_0 - P)dV \quad (7.60)$$

et l'équilibre complet de Σ avec \mathcal{T} est obtenu lorsque G est minimum, ce qui se traduit par les égalités $T = T_0$ et $P = P_0$. Pour étudier la stabilité de cet équilibre, on est amené à envisager des petits écarts, réels ou fictifs³, des variables d'état par rapport à leurs valeurs d'équilibre. Par exemple, pour des écarts ΔS et ΔV de l'entropie et du volume, l'écart consécutif d'enthalpie libre sera donné par

$$\Delta G = \Delta^{(1)}G + \Delta^{(2)}G + \dots \quad (7.61)$$

où $\Delta^{(1)}G$ est la variation de G du premier ordre suivant les écarts des variables

$$\Delta^{(1)}G = \left[\frac{\partial G}{\partial S} \right]_e \Delta S + \left[\frac{\partial G}{\partial V} \right]_e \Delta V \quad (7.62)$$

et $\Delta^{(2)}G$ la variation au second ordre

$$\Delta^{(2)}G = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial S^2} \right]_e (\Delta S)^2 + \left[\frac{\partial^2 G}{\partial S \partial V} \right]_e \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \right]_e (\Delta V)^2 \quad (7.63)$$

etc. L'indice "e" signifie que les grandeurs considérées doivent être prises égales à leurs valeurs à l'équilibre. Ainsi,

$$\left[\frac{\partial G}{\partial S} \right]_e = T - T_0 = 0 \quad , \quad \left[\frac{\partial G}{\partial V} \right]_e = P_0 - P = 0 \quad (7.64)$$

et, comme il se doit, $\Delta^{(1)}G = 0$. Au voisinage de l'équilibre, le premier terme a priori non nul dans la variation de G , soit $\Delta^{(2)}G$, est donc du *second ordre*. On note que puisque

$$\frac{\partial^2 G}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 G}{\partial V \partial S} \quad (7.65)$$

et que

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right) = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial S^2} \right]_e \Delta S + \left[\frac{\partial^2 G}{\partial V \partial S} \right]_e \Delta V = \Delta T \quad (7.66)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right) = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} \right]_e \Delta V + \left[\frac{\partial^2 G}{\partial S \partial V} \right]_e \Delta S = -\Delta P \quad (7.67)$$

on peut écrire

3. Parmi les écarts réels pouvant se produire figurent les inévitables fluctuations.

$$\Delta G \approx \Delta^{(2)}G = \frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V] \quad (7.68)$$

La condition que l'équilibre représente bien un minimum de G s'exprime par

$$\Delta^{(2)}G > 0 \quad (7.69)$$

quels que soient les (petits) écarts. Nous avons vu comment cette inégalité conduit à l'obligation de positivité des capacités calorifiques et à certaines inégalités entre coefficients thermoélastiques, relations qui peuvent être retrouvées simplement en utilisant l'expression ci-dessus de $\Delta^{(2)}G$. Par exemple, en prenant $\Delta T = 0$ et écrivant

$$\Delta V = \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_e \Delta P = -V [\chi_T]_e \Delta P \quad (7.70)$$

on obtient

$$\Delta^{(2)}G = \frac{1}{2} V [\chi_T]_e (\Delta P)^2 > 0 \quad (7.71)$$

d'où la positivité de χ_T ⁴.

Envisageons à nouveau la situation où le système Σ échange brusquement une petite quantité de chaleur avec \mathcal{T} . Il s'ensuit une brusque variation d'entropie ΔS . Supposons que le volume n'ait pas encore varié. La variation consécutive de température est alors

$$[\Delta T]_V = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \right]_e \Delta S = \frac{T_0}{[C_V]_e} \Delta S \quad (7.72)$$

et l'enthalpie libre prend la valeur

$$G(T_0 + [\Delta T]_V, S_e + \Delta S) = G_e + \frac{1}{2} \frac{T_0}{[C_V]_e} (\Delta S)^2 \quad (7.73)$$

L'équilibre est alors rompu et la pression de Σ change. L'hypothèse que l'équilibre initial est stable conduit à penser que Σ va revenir vers cet équilibre, notamment que la pression P va reprendre la valeur P_0 . L'écart de température sera alors

$$[\Delta T]_{P=P_0} = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \right]_e \Delta S = \frac{T_0}{[C_P]_e} \Delta S \quad (7.74)$$

et l'enthalpie libre aura pour valeur

$$G(T_0 + [\Delta T]_{P=P_0}, S_e + \Delta S) = G_e + \frac{1}{2} \frac{T_0}{[C_P]_e} (\Delta S)^2 \quad (7.75)$$

Comme $C_P > C_V$, on en déduit d'une part que l'évolution de Σ à la suite de la perturbation est bien celle décrite ci-dessus, puisqu'alors

$$G(T_0 + [\Delta T]_V, S_e + \Delta S) > G(T_0 + [\Delta T]_{P=P_0}, S_e + \Delta S) \quad (7.76)$$

c'est-à-dire que l'on va bien dans le sens d'une diminution de G ; d'autre part, comme nous l'avions déjà remarqué, cette évolution va bien dans le sens d'une diminution de l'amplitude de l'écart en température, puisque

4. Ce coefficient n'est bien sûr défini qu'à l'équilibre de Σ .

$$\frac{|[\Delta T]_{P=P_0}|}{|[\Delta T]_V|} = \frac{[C_V]_e}{[C_P]_e} < 1 \quad (7.77)$$

On peut résumer cet état de fait en disant que la perturbation provoque au sein du système Σ des processus qui tendent à diminuer l'effet de la perturbation, conformément au principe de Le Châtelier⁵.

5. Une formalisation de ce principe de modération peut être trouvée dans le cours de L. Landau et E. Lifchitz, "Physique Statistique", & 22, Ed. Mir, Moscou, 1967.