

# ÉQUILIBRE ET STABILITÉ

# Définitions

- **Equilibre stable** : lorsqu'on éloigne le système de sa position d'équilibre, il ne s'écarte pas d'avantage après que la cause de l'éloignement a disparu.
- Deux types de comportements possibles dans le mouvement qui suit la perturbation :
  - oscillation persistant indéfiniment : **stabilité simple**
  - système retournant à sa position d'équilibre au bout d'un temps fini ou infini ; **stabilité asymptotique** (liée à la dissipation).

# Stabilité de l'équilibre thermodynamique

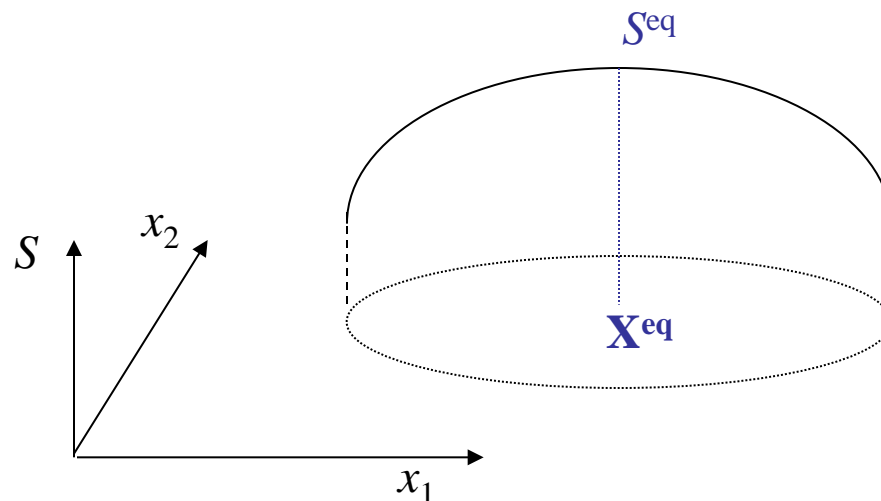
- Déplacements aléatoires des molécules,  
↳ toutes les quantités thermodynamiques fluctuent, même pour un système isolé.
- Pour un système qui interagit avec l'extérieur, il faut y ajouter des perturbations continues qui tendent à modifier l'état du système.
- L'état d'équilibre doit rester stable relativement à ces perturbations et fluctuations.

# Stabilité de l'équilibre d'un **système isolé**

- l'énergie  $E$ , le volume  $V$  et le nombre de moles  $N$  sont constants.
- Pour toute transformation :

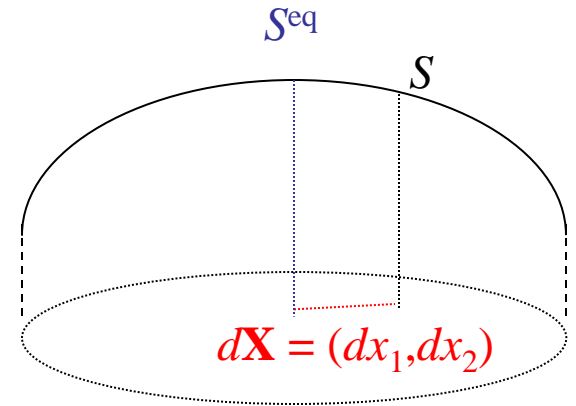
$$DS = D_e S + D_i S = D_i S \geq 0,$$

l'entropie augmente du fait des irréversibilités jusqu'à atteindre un maximum à l'équilibre.



$$\mathbf{X}^{eq} = (x_1^{eq}, x_2^{eq})$$

- Fluctuation ②  $S$  diminue,
- $S$  se remet spontanément à croître pour ramener le système à l'équilibre.
- Développement de Taylor au second ordre de  $S$  au voisinage de l'équilibre :



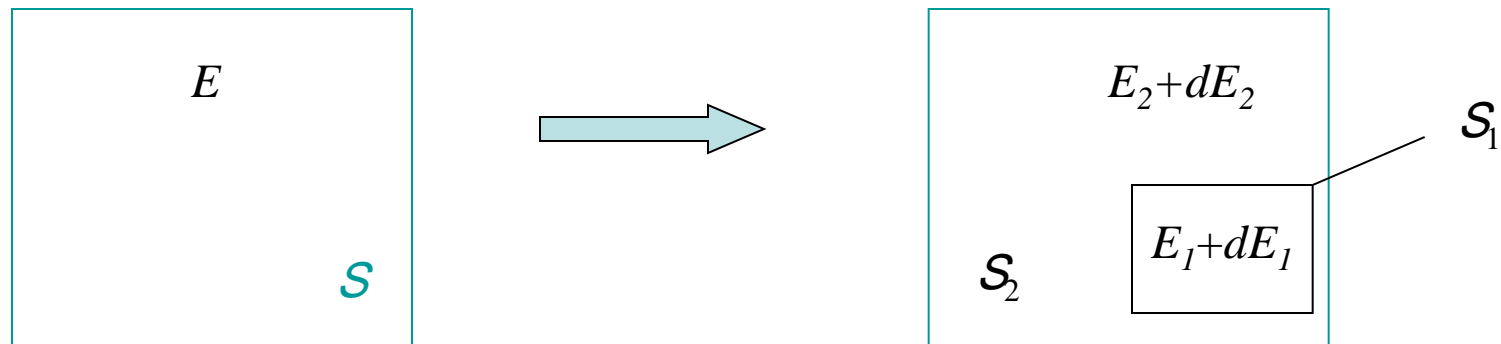
$$S = S^{eq} + \underbrace{\sum_{i=1}^p \frac{\partial S}{\partial x_i} (x_1^{eq}, x_2^{eq}, \mathcal{K}) dx_i}_{\text{terme linéaire}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^p \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} (x_1^{eq}, x_2^{eq}, \mathcal{K}) dx_i dx_j + o(\|d\mathbf{X}\|^2)$$

terme linéaire = 0 : entropie maximale à l'équilibre

② variation d'entropie due à la fluctuation ( $\Delta S = S - S^{eq}$ ) est du **second ordre** par rapport aux variations des variables d'état.

# stabilité de l'équilibre relativement à une fluctuation d'une seule variable

- Exemple : système isolé  $\mathcal{S}$  initialement à l'équilibre soumis à une fluctuation d'énergie interne



$\mathcal{S}_1$  : petite partie de  $\mathcal{S}$  dont l'énergie varie de  $dE_1$

↳ Énergie de  $\mathcal{S}_2$  (complémentaire de  $\mathcal{S}_1$ ) subit une variation  $dE_2 = -dE_1$  (l'énergie totale ne varie pas).

$S = S_1 + S_2$  donc :

$$S - S^{eq} \gg \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} dE_1^2}_{dS_1} + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} dE_2^2}_{dS_2}$$

avec :  $dE_1 = dE = -dE_2$  et :  $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1}$ ,  $\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2}$

Condition d'équilibre :  $T_1 = T_2 = T$

$$S - S^{eq} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} dE^2 + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} dE^2$$

Avec :

$$\frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i^2} = - \frac{1}{T^2} \frac{\partial T_i}{\partial E_i} = - \frac{1}{T^2 C_{Vi}}$$

$S_1$  est très petite devant  $S_2$ , donc  $C_{V1} \ll C_{V2}$ ,

$$S - S^{eq} = - \frac{1}{2T^2} \frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}} dE^2 \gg - \frac{1}{2T^2 C_{V1}} dE^2$$

l'entropie doit diminuer du fait de la fluctuation ( $S - S^{eq} < 0$ )

↳ condition de stabilité :  $C_{V1} > 0$ .

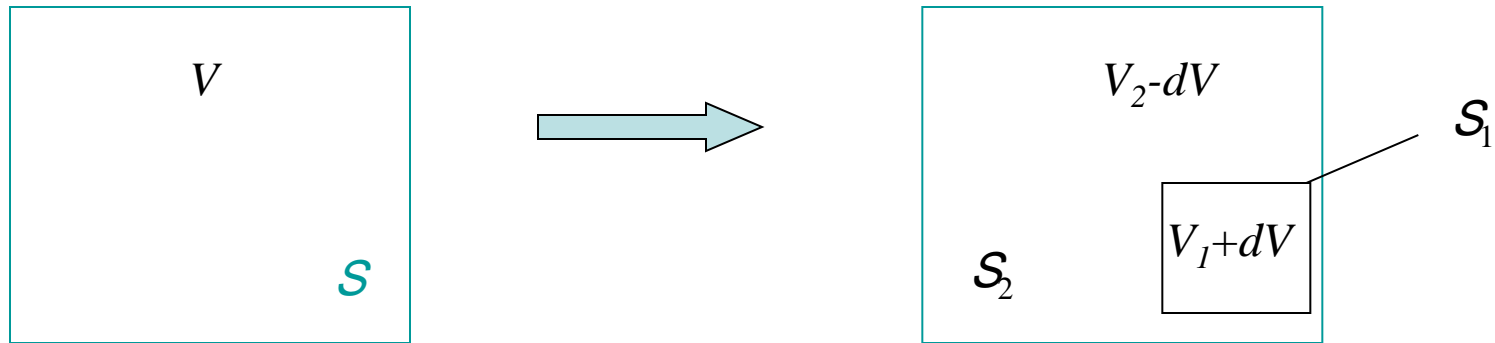
Remarque :  $dE = C_{V1} dT$  ®

$$S - S^{eq} = - \frac{C_{V1}}{2T^2} dT^2$$



# Autre exemple : Stabilité mécanique

- fluctuation du volume.



$\mathcal{S}_1$  : petite partie fermée de  $\mathcal{S}$ , voit son volume varier de  $dV$

↳  $\mathcal{S}_2$  subit une variation  $-dV$  (volume total constant).

On suppose que  $T$ , uniforme dans le système, n'est pas affectée par la fluctuation de volume.

$$S - S^{eq} = \frac{1}{T} \left( \frac{p_1}{V_1} - \frac{p_2}{V_2} \right) dV + \frac{1}{2T} \left( \frac{p_1}{V_1^2} - \frac{p_2}{V_2^2} \right) dV^2$$

$$\frac{p_i}{V_i} = \frac{p_i}{T} \quad \longrightarrow \quad \text{condition d'équilibre : } p_1 = p_2 = p$$

$$S - S^{eq} = \frac{1}{2T} \left( \frac{p_1}{V_1^2} - \frac{p_2}{V_2^2} \right) dV^2$$

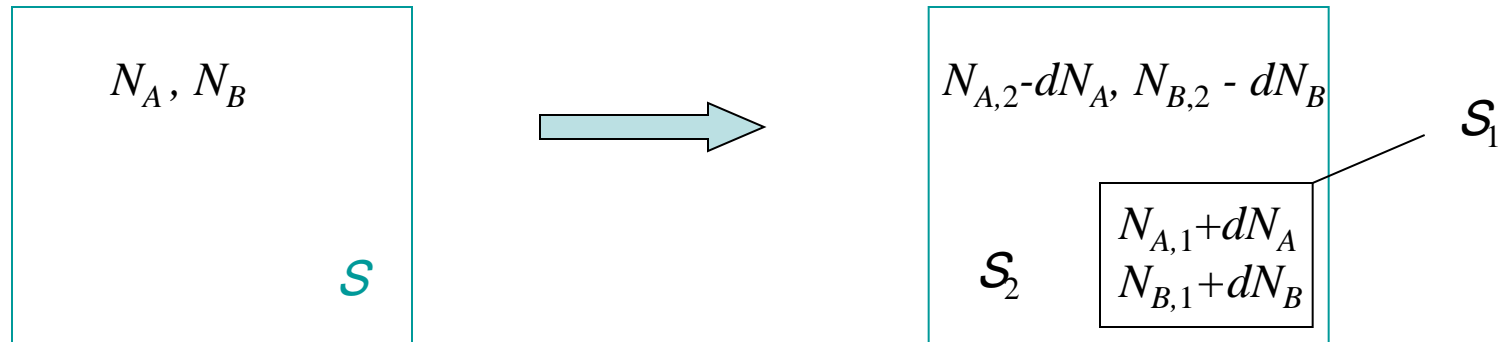
$$\frac{1}{V_i^2} \frac{dp_i}{dT} = \frac{1}{V_i} \frac{dp_i}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dp_i}{p_i} = - \frac{1}{T c_T V_i} \quad (c_T : \text{compressibilité isotherme à l'équilibre})$$

$$S - S^{eq} = - \frac{1}{2T c_T} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) dV^2 \gg - \frac{1}{2T c_T V_1} dV_1^2 \quad \longrightarrow \quad \text{condition de stabilité : } c_T > 0.$$

Remarque : cf. isothermes de Van der Waals.

# stabilité de l'équilibre relativement à une fluctuation de plusieurs variables

- Exemple : fluctuations dues à la diffusion



- Système à 2 constituants A et B de composition globale fixée ( $N_A$  et  $N_B$  constants) subit une fluctuation de composition sous forme d'un échange de matière entre  $S_1$  et  $S_2$

$$S_1 = S_1^{eq} + \frac{\mathbb{I}S_1}{\mathbb{I}N_{A,1}} dN_A + \frac{\mathbb{I}S_1}{\mathbb{I}N_{B,1}} dN_B + \frac{1}{2} \frac{\mathbb{I}^2 S_1}{\mathbb{I}N_{A,1}^2} dN_A^2 + 2 \frac{\mathbb{I}^2 S_1}{\mathbb{I}N_{A,1} \mathbb{I}N_{B,1}} dN_A dN_B + \frac{\mathbb{I}^2 S_1}{\mathbb{I}N_{B,1}^2} dN_B^2 + \dots$$

Idem pour  $S_2$  avec  $-dN_A$  et  $-dN_B$

$$S - S^{eq} = \sum_{i=1}^2 \left( \frac{\mu_{A,i}}{T} - \frac{\mu_{B,i}}{T} \right) dN_A + \sum_{i=1}^2 \left( \frac{\mu_{B,i}}{T} - \frac{\mu_{A,i}}{T} \right) dN_B + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{A,i}^2}{T^2} dN_A^2 + 2 \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{A,i} \mu_{B,i}}{T^2} dN_A dN_B + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{B,i}^2}{T^2} dN_B^2$$

$$\frac{\mu_{A,i}}{T} = - \frac{m_{A,i}}{T} \implies \text{Condition d'équilibre : } m_{A,1} = m_{A,2} \text{ et } m_{B,1} = m_{B,2}$$

$$S - S^{eq} = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{A,i}^2}{T^2} dN_A^2 + 2 \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{A,i} \mu_{B,i}}{T^2} dN_A dN_B + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\mu_{B,i}^2}{T^2} dN_B^2$$

$S_2$  est très grande devant  $S_1$

↳ potentiel chimique dans  $S_2$  varie donc peu lors du transfert,

↳ on peut négliger les termes d'indice 2 devant ceux d'indice 1 :

$$S - S^{eq} = - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta_{a,1}}{\partial N_a^2} dN_a^2 + 2 \frac{\partial^2 \eta_{a,1}}{\partial N_a \partial N_b} dN_a dN_b + \frac{\partial^2 \eta_{b,1}}{\partial N_b^2} dN_b^2$$

- Condition de stabilité : membre de droite négatif quelque soient  $dN_A$  et  $dN_B$  (relation de Duhem-Jougeut),
- la forme quadratique entre crochets doit être définie positive, ce qui est équivalent à :

$$\frac{\partial^2 \eta_a}{\partial N_a^2} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \eta_a}{\partial N_a^2} & \frac{\partial^2 \eta_a}{\partial N_a \partial N_b} \\ \frac{\partial^2 \eta_a}{\partial N_a \partial N_b} & \frac{\partial^2 \eta_b}{\partial N_b^2} \end{vmatrix} > 0$$

- Remarque : système multi-constituants

$$S - S^{eq} = - \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2 \eta_{i,1}}{\partial N_i \partial N_j}}_{\text{Forme quadratique définie positive}} dN_i dN_j < 0$$

Forme quadratique définie positive

# Démonstration

- considérons la forme quadratique :  $Q(u, v) = ru^2 + 2suv + tv^2$
- si  $r = 0$ , la forme devient :  $2suv + tv^2$   
elle n'est pas définie positive (il suffit de prendre  $u = / v$  et de faire varier  $/$  en gardant  $v$  fixé pour le voir).
- Si  $r$  est non nul, on écrit :

$$Q(u, v) = r \frac{a}{c} u^2 + 2 \frac{s}{r} uv + \frac{t}{r} v^2 = r \frac{a}{c} u^2 + \frac{s}{r} v^2 + \frac{t}{r} - \frac{s^2}{r^2} v^2 = r \frac{a}{c} u^2 + \frac{s}{r} v^2 + \frac{\det Q}{r^2} v^2$$

- $Q$  est définie positive si et seulement si les deux termes sont positifs (on peut toujours en annuler un en choisissant bien les valeurs de  $u$  et  $v$ )
- c'est-à-dire si et seulement si  $r$  et le déterminant sont strictement positifs.

# Stabilité de l'équilibre chimique

- L'écriture :  $S - Seq = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_j} \left( \frac{\mu}{T} \right) dN_i dN_j < 0$

est générale pour une fluctuation de composition

- Elle permet d'établir la stabilité d'une réaction chimique relativement à une fluctuation  $dx$  de degré d'avancement :

$$dN_k = n_k dx$$

$$\Rightarrow S - Seq = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_j} \left( \frac{\mu}{T} \right) dN_i dN_j = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{\mu}{T} \right) n_i n_j dx^2 < 0$$

$$\text{Condition de stabilité : } - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{T} \right) n_i \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\mu}{T} \right) n_i \right) = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{\mu}{T} \right) n_i n_j < 0$$

$$\text{S'il y a plusieurs réactions : } \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{\mu}{T} \right) dx_i dx_j < 0$$

# Expression générale

- Système isolé à l'équilibre , état défini par  $p$  paramètres
- fluctuation définie par la variation :  $(a_1, \dots, a_p)$  de ces paramètres,
- La variation d'entropie sera de la forme (cond. équilibre) :

$$S - S^{eq} = - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^p a_i g_{ij} a_j$$

- où  $[g_{ij}]$  est la matrice d'une forme quadratique définie positive.
- Comme le système est isolé,  $D_e S = 0$ , si bien que

$$S - S^{eq} = D_i S.$$

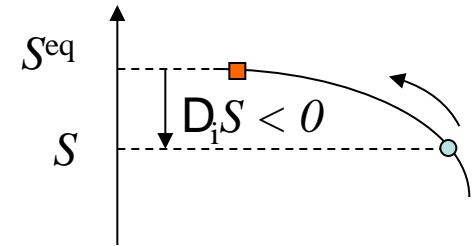
- La condition de stabilité s'écrit :  $D_i S < 0$  pour toute perturbation.



# Retour à l'équilibre

- Le second principe impose un retour à l'équilibre après la fluctuation :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad \frac{d(S - S^{eq})}{dt} = \frac{d(D_i S)}{dt} \leq 0$$



- On a vu :  $\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \dot{a}_k F_k J_k$

où les  $F_k$  sont les forces thermodynamiques qui provoquent le flux  $J_k$ , ici,

$$\frac{d(D_i S)}{dt} = - \sum_{i,j=1}^p \dot{a}_i g_{ij} \frac{da_i}{dt} a_j \quad \longrightarrow \quad F_i = - \sum_{j=1}^p \dot{a}_i g_{ij} a_j$$

# Stabilité et création d'entropie, cas général

- Conditions exprimées pour un système isolé
- Elles ont en fait une validité très générale.
- Ces conditions sont la conséquence du fait que  $d_i S/dt > 0$  lors de l'évolution d'un système.
- Etude de l'équilibre d'un système soumis à des conditions de liaison différentes ( $T$  et  $V$  constantes,  $T$  et  $p$  constantes,  $S$  et  $V$  constantes,...)
  - il apparaît un potentiel thermodynamique ( $F$ ,  $G$ ,  $E$ , ...) qui est minimal à l'équilibre.
  - on aura alors :  $dF = -Td_i S \leq 0$  ou  $dG = -Td_i S \leq 0$  ou  $dE = -Td_i S \leq 0$

# Exemple : stabilité isotherme

- Système fermé,  $T$  uniforme et constante, toutes les actions extérieures sont supposées dériver d'un potentiel  $W$  fonction des seules variables d'état.

$$\left. \begin{array}{l} \text{1}^{\text{er}} \text{ principe : } dE_{\text{int}} + dE_c + dW = dQ \\ \text{2}^{\text{nd}} \text{ principe : } dS = dQ/T + d_i S, \end{array} \right\} dE_{\text{int}} - TdS + dE_c + dW = -Td_i S$$

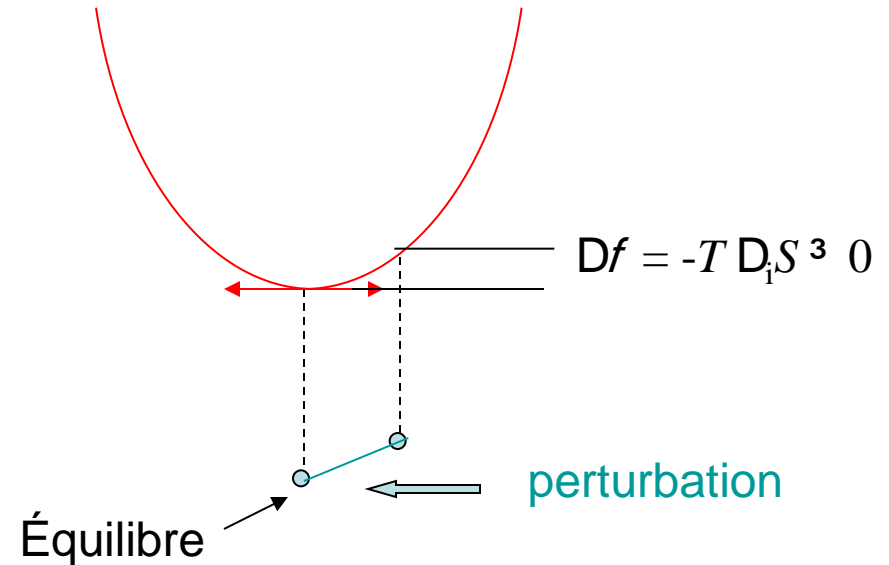
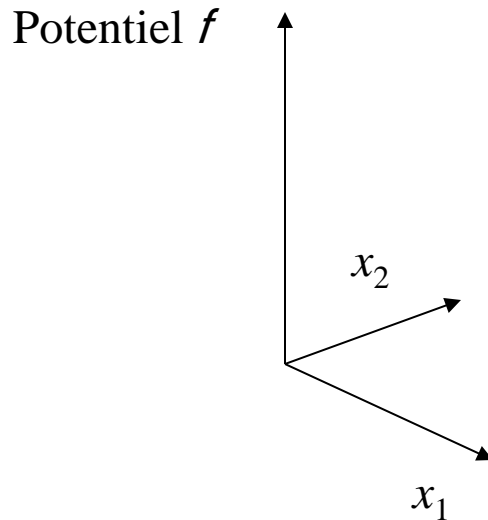
- comme  $T$  est constante, on a :

$$d(F + E_c + W) = -Td_i S \leq 0$$

où  $F = E_{\text{int}} - TS$  est l'énergie libre.

- L'énergie cinétique est minimale à vitesse nulle, par conséquent si  $F + W$  est minimale pour un état donné, cet état est un état d'équilibre stable.
- *Remarques :*
  - Transformations isochores d'un système défini par  $(V, T, N)$
- ▷  $W = 0$ , équilibre stable pour  $F$  minimale.
  - Transformations isobares et seul échange de travail = travail de pression
- ▷  $W = pV$ , critère de stabilité :  $G = F + pV$  minimal.

# Critère de stabilité



- Équilibre stable  $\iff D_i S$  causé par la perturbation  $< 0$

- Retour à l'équilibre :  $\frac{d(D_i S)}{dt} \stackrel{?}{=} 0$

stabilité simple en l'absence d'irréversibilité

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d(D_i S)}{dt} = 0$$

stabilité asymptotique dans le cas contraire

# En général :

- Création d'entropie du second ordre

$$D_i S = - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^p g_{ij} a_i a_j$$

- Conduit à :

$$F_i = - \sum_{j=1}^p g_{ij} a_j$$

- linéaire en  $a_j$ , cohérent avec :

$$D_i S = \sum_{i=1}^p F_i da_i$$

$$\frac{d_i S}{dt}$$

# Probabilité d'une fluctuation : formule d'Einstein

- Probabilité d'une fluctuation à partir d'un état d'équilibre :

$$P(D_i S) = A \exp \left( -\frac{D_i S}{k} \right)$$

- $D_i S < 0$  occasionnée par la fluctuation,  $A$  : constante de normalisation,  $k$  : constante de Boltzmann

Démonstration (cas particulier : système isolé) :

Formule de Boltzmann :  $S = k \ln W$  relie l'entropie statistique au nombre de microétats correspondant à l'état macroscopique.

$W$  : nombre de microétats correspondant au système perturbé et

$W_t$  : nombre total de microétats possibles.

$$DS = k \ln \frac{W}{W_{eq}} \implies \exp \left( -\frac{DS}{k} \right) = \frac{W}{W_{eq}} = \frac{W_t}{W_{eq}} \frac{W}{W_t}$$

$$\implies P(DS) = A \exp \left( -\frac{DS}{k} \right)$$

↑↑

constante

↑↑

Probabilité d'occurrence  
de l'état perturbé

Avec  $DS = D_i S$  pour système isolé

## Remarque 1

$$P(D_i S) = A \exp\left(-\frac{D_i S}{k}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln(P) = -\frac{D_i S}{k} + \ln A$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial \ln(P)}{\partial a_i} = -\frac{1}{k} \frac{\partial D_i S}{\partial a_i} = -\frac{F_i}{k}$$

$$D_i S = \int_i F_i da_i$$

$$F_i = -k \frac{\partial \ln P}{\partial a_i}$$

## Remarque 2

Si une seule variable fluctue d'une valeur  $a$ ,  $D_i S = -g a^2/2$ ,

® la loi de probabilité de  $a$  est :

$$P(a) = A \exp\left[-\frac{g a^2}{2k}\right] = \sqrt{\frac{g}{2kp}} \exp\left[-\frac{g a^2}{2k}\right]$$

$$\left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \right)$$

Dans le cas général :

$$D_i S = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^p g_{ij} a_i a_j$$

$$P(a_1, \dots, a_p) = A \exp\left[-\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^p g_{ij} a_i a_j\right] = \sqrt{\frac{\det(\mathbf{g})}{(2kp)^p}} \exp\left[-\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^p g_{ij} a_i a_j\right]$$

où  $\mathbf{g}$  est la matrice de la forme quadratique définie positive (donc  $\det \mathbf{g} > 0$ ).



# Valeurs moyennes et corrélations

- système décrit par p variables, X fonction d'état.
- fluctuations ( $a_1, \dots, a_p$ ) des variables @ X varie
- valeur moyenne de X = espérance mathématique de X :

$$\langle X \rangle = \int X P(a_1, \dots, a_p) da_1 \dots da_p$$

Exemple : création moyenne d'entropie

$$\langle D_i S \rangle = - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i,j=1}^p g_{ij} a_i a_j \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \left\langle \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^p g_{ij} a_j \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \langle F_i a_i \rangle = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^p \left\langle \frac{\ln P}{a_i} a_i \right\rangle$$

Avec :

$$\left\langle \frac{\ln P}{a_i} a_i \right\rangle = \int \frac{\ln P}{a_i} a_i P da_1 \dots da_p = \int \frac{\partial P}{\partial a_i} da_1 \dots da_p = \left[ P a_i \right]_{a_i=0}^{a_i=\infty} - \int P da_1 \dots da_p$$

(en intégrant par partie sur la variable  $a_i$ ).

0 (décroissance  
exponentielle de P)

1

$$\left\langle \frac{\sum \ln P}{\sum a_i} a_i \right\rangle = -1 \quad \Rightarrow \quad \langle D_i S \rangle = -\frac{pk}{2}$$

- A chaque variable indépendante est associée une création moyenne d'entropie  $-k/2$  lors de ses fluctuations aléatoires au voisinage de l'équilibre.
- Ce résultat est similaire au théorème d'équipartition de l'énergie ( $kT/2$  par degré de liberté).
- Ici les fluctuations diminuent l'entropie.

Calcul de :  $\left\langle \frac{\sum \ln P}{\sum a_i} a_j \right\rangle$  pour  $i \neq j$

$$\left\langle \frac{\sum \ln P}{\sum a_i} a_j \right\rangle = \int \frac{\sum \ln P}{\sum a_i} a_j P da_1 \dots da_p = \int \ln P a_j \tilde{P} da_1 \dots da_p - \int \frac{a_j}{\sum a_i} P da_1 \dots da_p = 0$$

$$" (i, j), \quad d_{ij} = - \left\langle \frac{\sum \ln P}{\sum a_i} a_j \right\rangle = \frac{-1}{k} \langle F_i a_j \rangle = \frac{1}{k} \left\langle \sum_{n=1}^p g_{in} a_n a_j \right\rangle = \frac{1}{k} \sum_{n=1}^p g_{in} \langle a_n a_j \rangle$$

matrice des covariances des  $a_i$  :  $k(\mathbf{g}^{-1})$  ( $\langle a_i \rangle = 0$  : loi de probabilité centrée).