


Elastiques



Capacité calorifique des solides

$\sim 1 \text{ \AA}$ 
 N_p atomes \rightarrow translation $3N_p$ "degrés de liberté"
 $3N_p$ ressorts $\rightarrow \frac{1}{2} k x^2$

$$\left. \begin{array}{l} 3N_p \text{ "degrés de liberté"} \\ 3N_p \text{ ressorts} \end{array} \right\} f = 6N_p$$

$$\langle E \rangle = f \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3N_p k_B T = 3N \nu_A k_B T = 3NRT$$

$$U = 3NRT \Rightarrow C_v = C_p = 3NR \quad c_v = 3R$$

$\text{NaCl} \rightarrow$ 4 vols de NaCl \rightarrow (1 vol de Na + 1 vol de Cl)
 \Rightarrow 2 vols d'atomes

$$c_v^{\text{NaCl}} = 6R$$

Résumé, pour un gaz parfait :

$$U = Nc_v T \quad H = Nc_p T \quad c_v = \frac{f}{2} R \quad c_p = \frac{f+2}{2} R \quad \gamma = \frac{f+2}{f}$$

		f	c_v	c_p	γ
	Gaz monoatomique	3	$3/2 R$	$5/2 R$	$5/3 = 1.67$
—	Gaz diatomique (sans vibration)	5	$5/2 R$	$7/2 R$	$7/5 = 1.4$
—	Gaz diatomique (avec vibration)	7	$7/2 R$	$9/2 R$	$9/7 = 1.28$

Pour les solides, modèle de Dulong-Petit

Capacité calorifique molaire, par moles d'atomes !

non compressible $V=c_k$ $\gamma=c_p=c_v=c$

$$c = 3R$$

5. Loi de Dalton

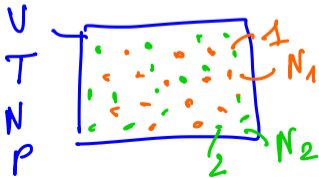


Dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction des molécules de gaz entre elles autres que par des chocs élastiques.

Dans un mélange parfait de gaz parfaits, les molécules des différentes espèces chimiques n'interagissent que par chocs élastiques

Exemple : air composé de N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , H_2O ...

Considérons i espèces chimiques (gaz parfaits) à la température T avec N_i le nombre de moles pour chaque espèce.



$$N = \sum_i N_i$$

Si les atomes / molécules du mélange n'interagissent pas entre elles sauf par chocs élastiques

$$U = \sum_i U_i$$

*U_i : énergie interne
de l'espèce i*

Si le mélange est parfait, il se comporte comme un gaz parfait et alors

$$pV = NRT$$

Soit p_i la pression partielle de l'espèce i . C'est par définition la pression qu'aurait l'espèce i si elle occupait seule le volume V à la température T

$p_i V = N_i R T$

$\sum_i p_i V = \sum_i N_i R T = R T \sum_i N_i = N R T = p V$
 $\sum_i p_i V = p V$
 $\checkmark \sum_i p_i = p \checkmark$

La pression totale est alors la somme de toutes les pressions partielles. C'est la loi de Dalton

$$p = \sum_i p_i$$

soit (définition)

$$x_i = \frac{N_i}{N}$$

$$p_i V = N_i RT = \frac{N_i}{N} \cdot NRT = x_i pV$$

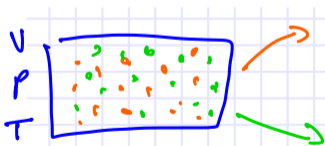
$$\cancel{p_i V} = \cancel{x_i pV} \quad p_i = x_i p$$

la fraction molaire de l'espèce i .

$$p_i = x_i p$$

Considérons chaque espèce prise à la pression p du mélange. Le volume partiel V_i est le volume qu'occuperait l'espèce i .

$$pV_i = N_i RT$$



alors



T, p



T, p

V_2

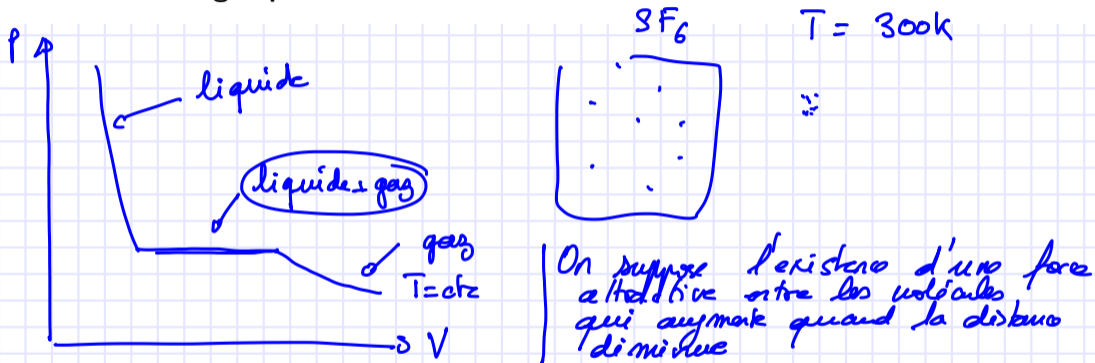
$$\sum_i p V_i = \sum_i N_i RT = RTN = pV$$

$$\cancel{p} \sum_i V_i = \cancel{p} V$$

$$\sum_i V_i = V$$

$$V_i = x_i V$$

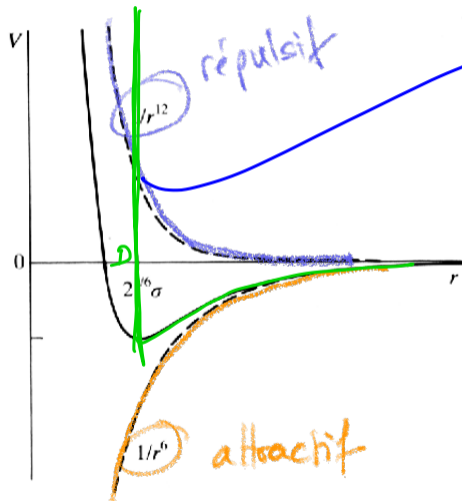
6. Au delà du gaz parfait : van der Waals



Une force répulsive à courte distance \Rightarrow arriver à la distance D , les molécules ne peuvent plus se rapprocher



Potentiel de Lennard Jones

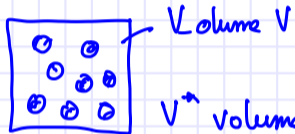


modèle de Van der Waals -
 μ énergie interne

$$\mu = \mu^* - a N \frac{N}{V}$$

μ^* énergie interne du gaz parfait

μ diminué par un terme proportionnel à N et à $\frac{N}{V}$
à caractéristiques du gaz.



$$\left. \begin{array}{l} V = V^* + \text{volume des sphères} \\ = V^* + N u_A \underbrace{\left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 \right)}_b \end{array} \right\}$$

D: diamètre du gaz

$$V = V^* + bN$$

$$V^* = V - Nb$$

$$\mu = \mu^* - a \frac{N^2}{V}$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N} = -p = \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial V} \right|_{S,N} + \frac{aN^2}{V^2} \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial V} \right|_{S,N} = -p^*$$

$$-p = -p^* + \frac{aN^2}{V^2} \Rightarrow p^* = p + \frac{aN^2}{V^2}$$

$$p^* V^* = NRT = \left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb)$$

$$NRT = \left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb)$$

Au final, l'équation d'état devient

$$(p + a \frac{N^2}{V^2})(V - bN) = NRT$$

a et b dépendent du gaz. $n = N/V \rightarrow 0$ on retrouve le gaz parfait.

$$(p + a \frac{N^2}{V^2}) (V - bN) = NRT \rightarrow pV = NRT$$

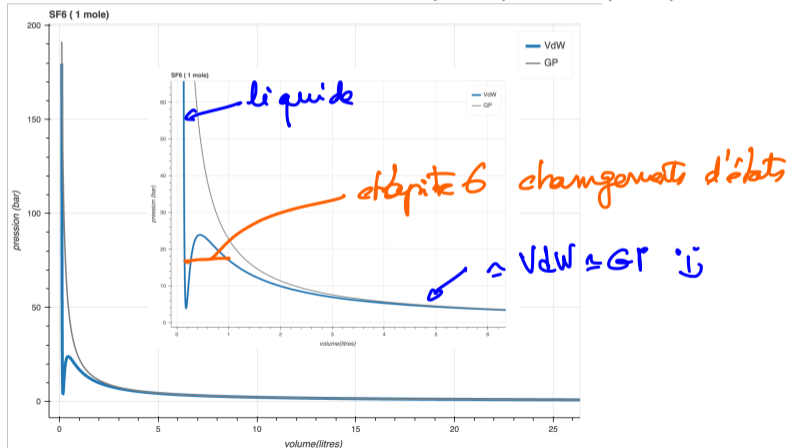
$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

$a?$ $b?$

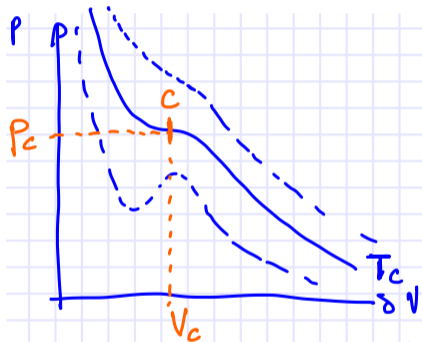


Exemple : Gaz SF_6 , $a = 0,786 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$; $b = 8,786 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Comparaison des isothermes VdW (bleue) et GP (grise) à $T=273\text{K}$



7. Isothermes en coordonnées réduites



il existe une isotherme avec 1
point d'inflexion \rightarrow isotherme critique
à T_c température critique

point d'inflexion: C = point critique

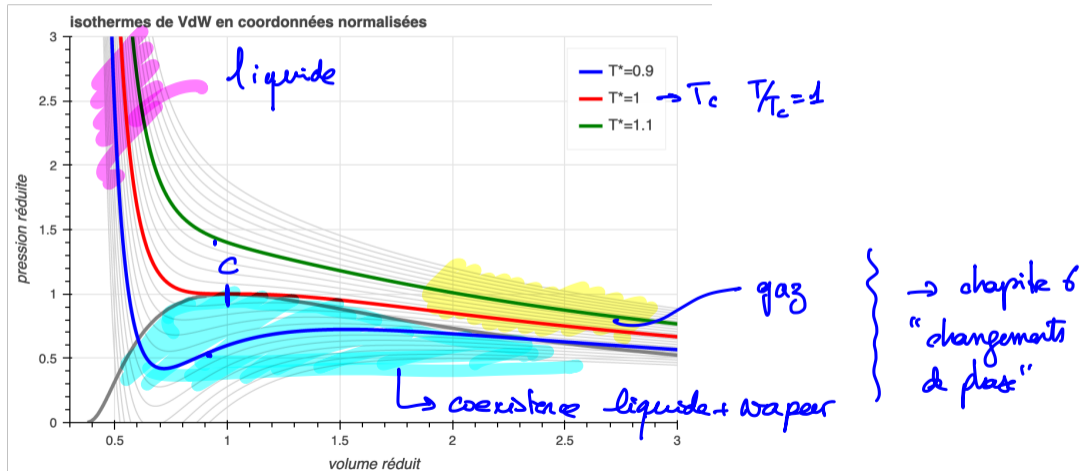
$C(V_c, P_c)$ V_c : volume critique
 P_c : pression critique

en général on utilise $v = \frac{V}{N}$ volume molaire. $\Rightarrow v_c = \frac{V_c}{N}$

$$T_c = \frac{1}{R} \frac{8a}{27b} ; P_c = \frac{a}{27b^2} \quad v_c = 3b \Rightarrow \text{utiliser en exercice}$$

coordonnées réduites $T_r = \frac{T}{T_c} ; P_r = \frac{P}{P_c} ; v_r = \frac{v}{v_c} \Rightarrow P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$

Coordonnées normalisées aux valeurs critiques



VI - Changements de phases

Prof. Cécile Hébert

21 mars 2025

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique
2. Concavité de $S(U,V)$
3. Signes des capacités thermiques
4. Convexité de $U(S,V)$
5. Courbure des potentiels thermodynamiques
6. Stabilité en termes de $U(S,V)$
7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction
8. Interprétation du modèle du gaz de vdW
9. Diagrammes de phases
10. Chaleurs latentes de changement de phase
11. Etats hors équilibre (surfusion)

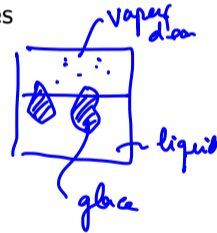
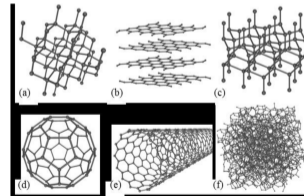
1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique

Définition de phase

Domaine du système dans lequel certaines propriétés comme la densité, la capacité calorifique, ... sont identiques, et qui peuvent se transformer les uns dans les autres.

Exemples les plus connues : les phases de l'eau : glace, eau liquide, vapeur d'eau.

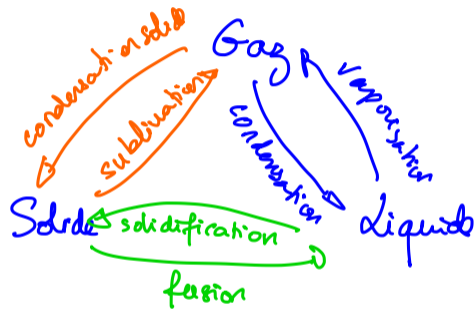
Mais aussi phases d'un solide (carbone amorphe, carbone diamant, carbone graphite, nanotubes, fullérènes)



Certains de ces changements sont associées à des échanges d'énergie (VI-10)

phases gazeuse, liquide, solide

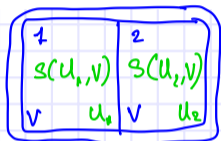
- Gaz : fluide compressible
- Liquide : fluide incompressible
- Solide : indéformable incompressible



Troisième principe de la thermodynamique

Lorsque la température d'un système tend vers le 0 absolu (qui ne peut jamais être atteint), son entropie tend vers 0.

Corroborer (non démontrer) quand $T \rightarrow 0$ C_p et $C_v \rightarrow 0$

2. Concavité de $S(U,V)$ Concaves $\frac{\partial^2}{\partial^2} \searrow$ Convexes $\searrow \frac{\partial^2}{\partial^2}$ L'entropie S est une fonction concave de l'énergie interne et du volumeSystème global isolé volume $2V = V_0$

séparé en 2 sous-systèmes

Système total : $U_0 = U_1 + U_2$ } $U_0 = U_1 + U_2 = 2U$ On définit $U_0 = 2U$ (définition de U)

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 = S(U_1, V) + S(U_2, V)$$

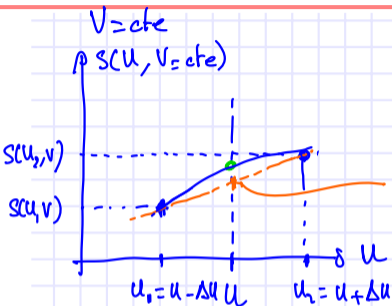
Je retire la paroi & je laisse le système évoluer vers l'équilibre

S'entropie du système total $S(2U, 2V) = 2S(U, V)$

$$2S(U, V) \geq S(U_1, V) + S(U_2, V)$$

$$S(U, V) \geq \frac{S(U_1, V) + S(U_2, V)}{2}$$

VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U, V)$



$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \text{ signe?}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V} = \frac{1}{T} > 0$$

$$\frac{S(u_1, V) + S(u_2, V)}{2}$$

$$S(u, V) \geq \frac{S(u_1, V) + S(u_2, V)}{2} \rightarrow \text{plac}$$

\Rightarrow on en déduit $S(U, V)$ à $V = \text{cte}$ concave.

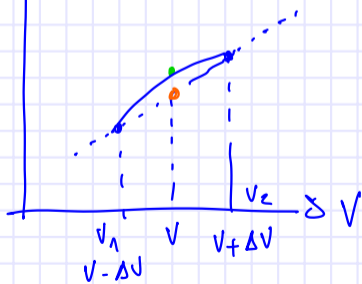
$U = \text{cte}$ S fonction concave de V

$$dU = TdS - PdV \rightarrow TdS = dU + PdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{P}{T} > 0 \rightarrow S(V) \nearrow \text{croissante}$$

$S \nearrow S(U=\text{cte}, V)$



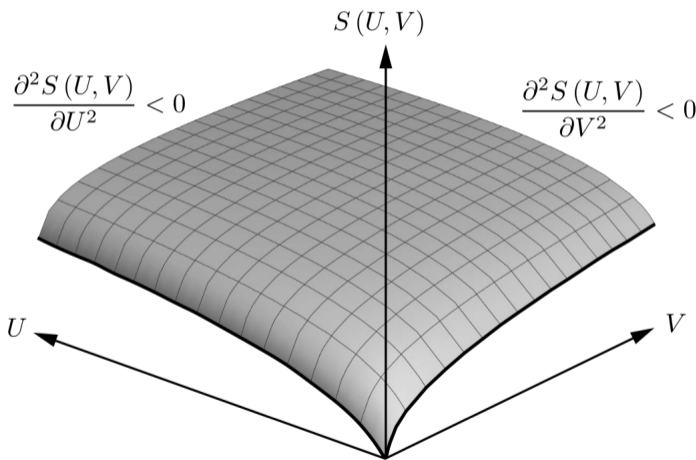
même raisonnement

V_1	V_2
$S(U, V_1)$	$S(U, V_2)$
U	U

systeme isolé

$$S(U, V) \geq \frac{S(U, V_1) + S(U, V_2)}{2}$$

S : concave de V .



Aussi montrer que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0$$

→ 3-4 pages
Anselmet - Bréchet

3. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

$$C_p \geq C_V \geq 0$$

$$\kappa_S \geq 0$$

$$\kappa_T = \kappa_S \frac{C_p}{C_V} \geq 0$$

Démonstration :

Supposons un système tel que $C_V < 0$ à T dans T^{ext}

$$T^{\text{ext}} = T + \varepsilon^T \quad \varepsilon^T > 0 \quad T^{\text{ext}} > T \Rightarrow I_Q \text{ de ext vers int}$$



$$C_V < 0; \delta Q > 0 \Rightarrow dT < 0 \Rightarrow \delta Q > 0$$

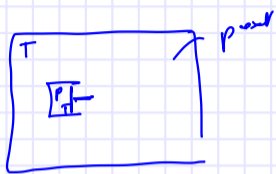
$T_{\text{système}} \searrow \Rightarrow I_Q \nearrow \Rightarrow T \searrow \dots$ système instable ?

Si stable $C_V \geq 0$

pour C_p à $p = \text{cte}$... même raisonnement $\Rightarrow C_p \geq 0$

$$K_T = K_S \frac{C_p}{C_V} \quad \frac{K_T}{K_S} \geq 0 \Rightarrow K_T \text{ et } K_S \text{ ont le même signe}$$

Perez : on ne connaît pas de système tel que $V \nearrow$ si $p \nearrow$ à $T = \text{cte}$
(donc $K_T \geq 0$) pour tout système connu.



$$p^{\text{out}} = p + \varepsilon p$$

si $k_T < 0 \Rightarrow$ instable.

$$k_T \geq 0 \Rightarrow k_s \geq 0$$

Meyer $C_p - C_v = TV \frac{\alpha_p^2}{k_T}$

$$T, V, \alpha_p' \text{ et } k_T \geq 0$$

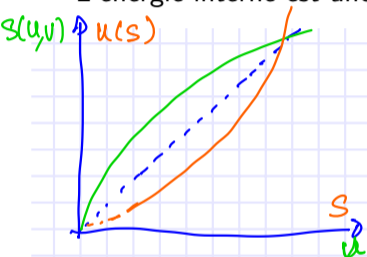
$$\Rightarrow C_p - C_v \geq 0$$

$$C_p \geq 0 \quad C_v \geq 0 \quad C_p - C_v \geq 0 \Rightarrow C_p \geq C_v \geq 0$$

et $k_T \geq 0$ et $k_s \geq 0$

4. Convexité de $U(S,V)$

L'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie et du volume



$$V = \text{cte}$$

$U(S)$ croissant et convexe

$$dU = Tds - p dV$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T \geq 0 \quad U(S) \nearrow$$

$$U(V) \text{ à } S = \text{cte} \quad \text{signe de } \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \right) - p = \left. \frac{\partial(-p)}{\partial V} \right|_S$$

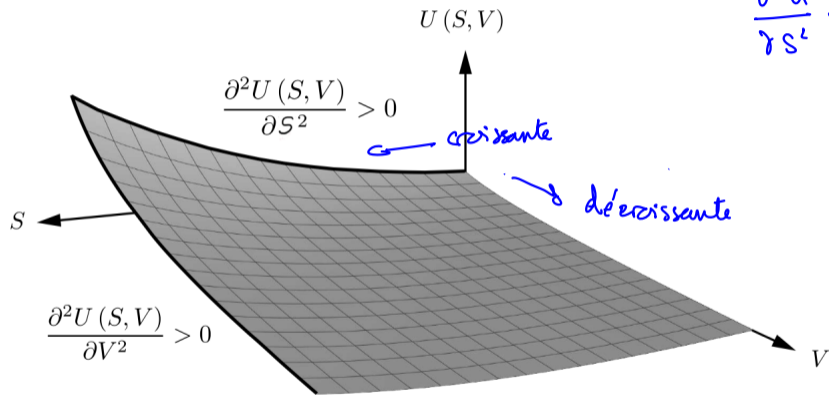
$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S = \frac{1}{- \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S} \quad \rightarrow = \frac{1/V}{- \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S} = \frac{1/V}{K_S} = \frac{1}{VK_S} > 0$$

AB montre 2° d $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \Rightarrow \kappa_S > 0$

On peut montrer $S(U,V)$ monotone, concave...
 $\Rightarrow U(S,V)$ convexe



<https://msampler.wordpress.com/2009/11/23/convex-analysis-and-thermodynamics/>

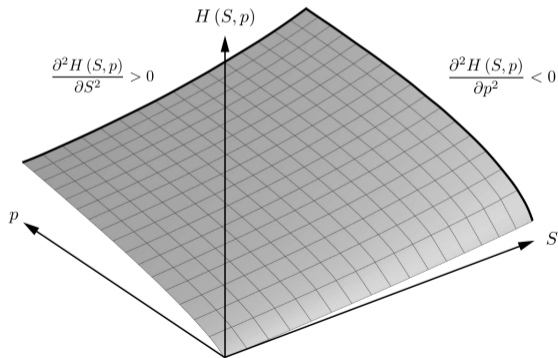


$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

... admis

5. Courbure des potentiels thermodynamiques

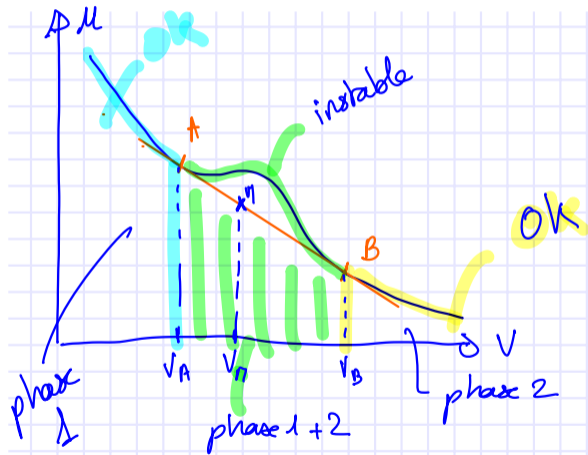
Les potentiels thermodynamiques U , F , H , G sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives S et V et concaves de leurs variables intensives T et p .



vu à

$U(S, V)$			en série
$H(S, p)$			
$F(T, V)$			
$G(T, p)$			

6. Stabilité en termes de $U(S,V)$



$$u(v) \hat{=} S = dk$$

$$AB = a$$

$$AM = \lambda a$$

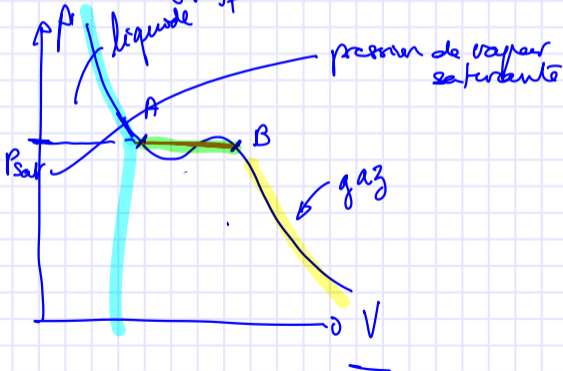
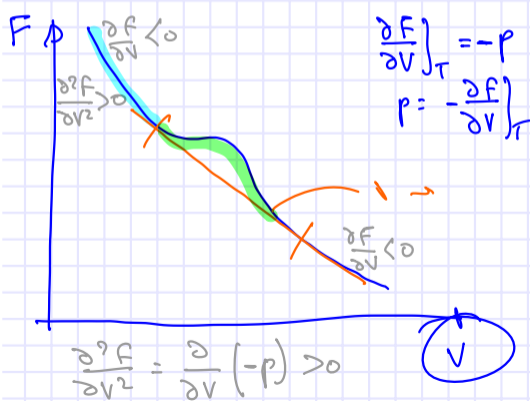
$$MB = (1-\lambda)a$$

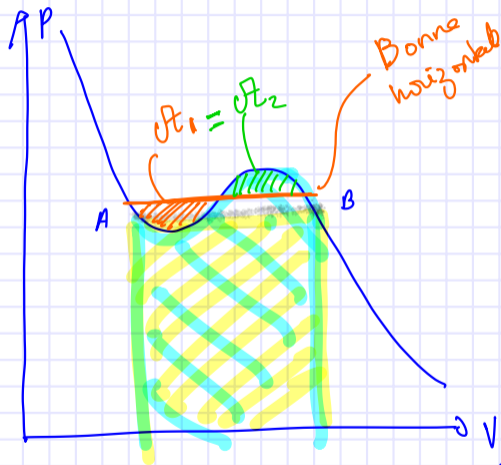
λ = proportion de phase 2

$$(1-\lambda) \quad \text{—————} \quad 1$$

7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction, règle de Maxwell

équation d'état $\rightarrow p(V)$ à $T = \text{cte}$ $F(T, V)$
 F est convexe de V $dF = -SdT - pdV$ $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p < 0$





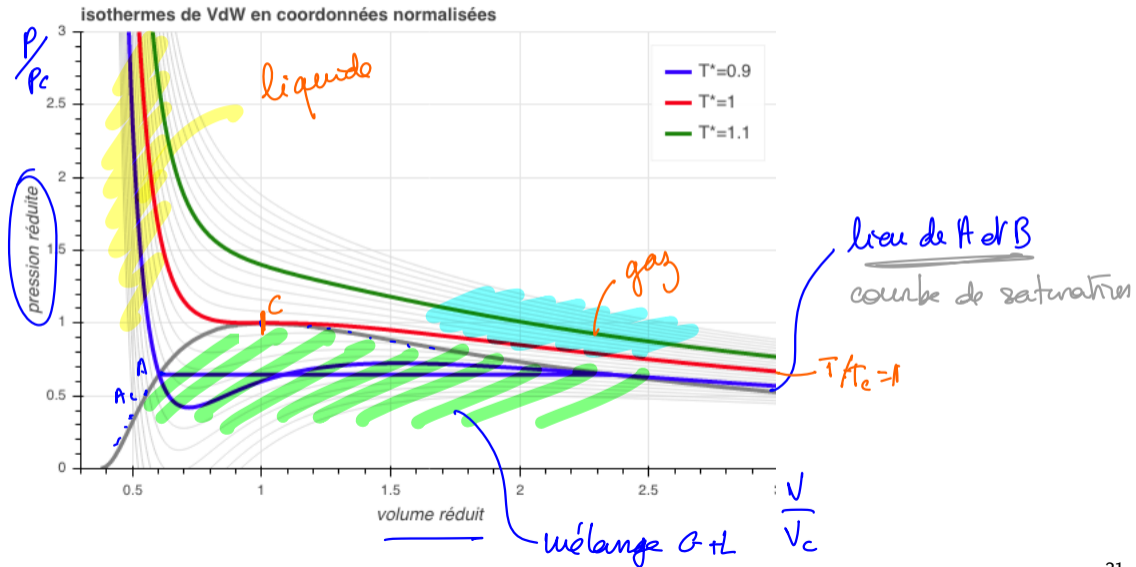
⇒ permet de positionner A et B

Règle du palier de Maxwell
 $T = \text{cte}$ $dF = - \int_0^T p dV = -p dV$

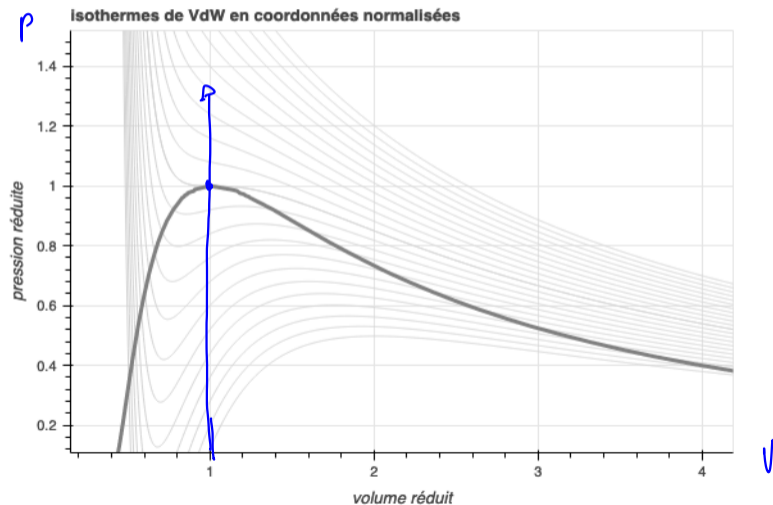
$$\Delta F^{AB} = \int_A^B -p dV$$

ΔF^{AB} chemin réel

ΔF^{AB} sur VdW



Courbe de saturation, rosée, ébullition et domaines de phases



VI - Changements de phases

Prof. Cécile Hébert

21 mars 2025

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique
2. Concavité de $S(U,V)$
3. Signes des capacités thermiques
4. Convexité de $U(S,V)$
5. Courbure des potentiels thermodynamiques
6. Stabilité en termes de $U(S,V)$
7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction
8. Interprétation du modèle du gaz de vdW
9. Diagrammes de phases
10. Chaleurs latentes de changement de phase
11. Etats hors équilibre (surfusion)

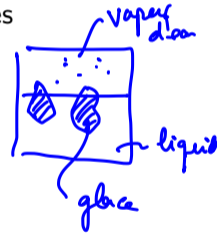
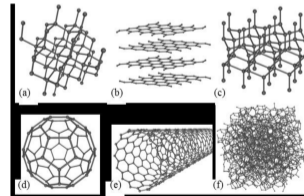
1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique

Définition de phase

Domaine du système dans lequel certaines propriétés comme la densité, la capacité calorifique, ... sont identiques, et qui peuvent se transformer les uns dans les autres.

Exemples les plus connues : les phases de l'eau : glace, eau liquide, vapeur d'eau.

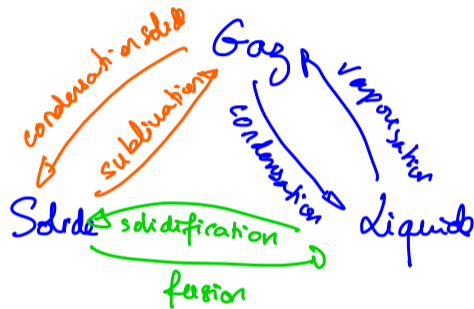
Mais aussi phases d'un solide (carbone amorphe, carbone diamant, carbone graphite, nanotubes, fullérènes)



Certains de ces changements sont associées à des échanges d'énergie (VI-10)

phases gazeuse, liquide, solide

- Gaz : fluide compressible
- Liquide : fluide incompressible
- Solide : indéformable incompressible



Troisième principe de la thermodynamique

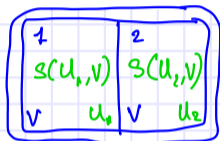
Lorsque la température d'un système tend vers le 0 absolu (qui ne peut jamais être atteint), son entropie tend vers 0.

Corroborer (non démontrer) quand $T \rightarrow 0$ C_p et $C_v \rightarrow 0$

2. Concavité de $S(U,V)$

Concaves $\frac{\partial^2}{\partial^2} \searrow$ A Convexes $\smile \frac{\partial^2}{\partial^2} \nearrow$

L'entropie S est une fonction concave de l'énergie interne et du volume



Système global isolé volume $2V = V_0$

Séparé en 2 sous-systèmes

Système total : $U_0 = U_1 + U_2$ } $U_0 = U_1 + U_2 = 2U$

On définit $U_0 = 2U$ (définition de U)

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 = S(U_1, V) + S(U_2, V)$$

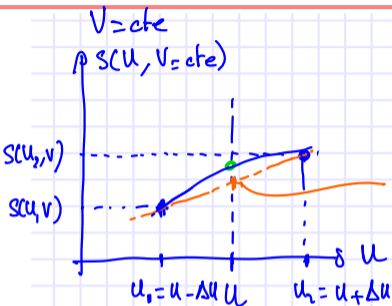
Je retire la paroi & je laisse le système évoluer vers l'équilibre

S entropie du système total $S(2U, 2V) = 2S(U, V)$

$$2S(U, V) \geq S(U_1, V) + S(U_2, V)$$

$$S(U, V) \geq \frac{S(U_1, V) + S(U_2, V)}{2}$$

VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U, V)$



$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \text{ signe?}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V} = \frac{1}{T} > 0$$

$$\frac{S(u_1, V) + S(u_2, V)}{2}$$

$$S(u, V) \geq \frac{S(u_1, V) + S(u_2, V)}{2} \rightarrow \text{plac}$$

\Rightarrow on en déduit $S(U, V)$ à $V = \text{cte}$ concave.

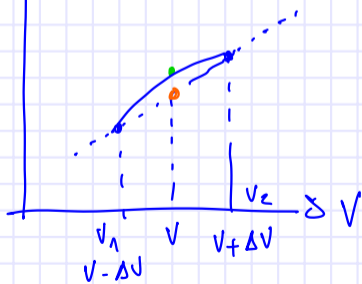
$U = \text{cte}$ S fonction concave de V

$$dU = TdS - PdV \rightarrow TdS = dU + PdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{P}{T} > 0 \rightarrow S(V) \nearrow \text{croissante}$$

$S \nearrow S(U=\text{cte}, V)$



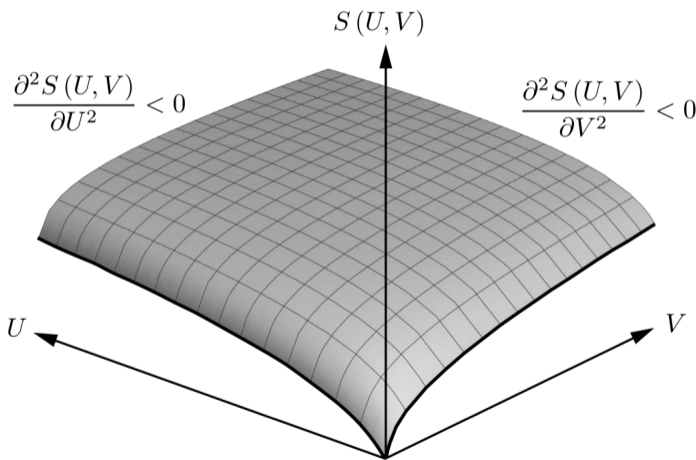
même raisonnement

V_1	V_2
$S(U, V_1)$	$S(U, V_2)$
U	U

systeme isolé

$$S(U, V) \geq \frac{S(U, V_1) + S(U, V_2)}{2}$$

S : concave de V .



Aussi montrer que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0$$

→ 3-4 pages
Anselmet - Bréchet

3. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

$$C_p \geq C_V \geq 0$$

$$\kappa_S \geq 0$$

$$\kappa_T = \kappa_S \frac{C_p}{C_V} \geq 0$$

Démonstration :

Supposons un système tel que $C_V < 0$ à T dans T^{ext}

$$T^{\text{ext}} = T + \varepsilon^T \quad \varepsilon^T > 0 \quad T^{\text{ext}} > T \Rightarrow I_Q \text{ de ext vers int}$$



$$C_V < 0; \delta Q > 0 \Rightarrow dT < 0 \Rightarrow \delta Q > 0$$

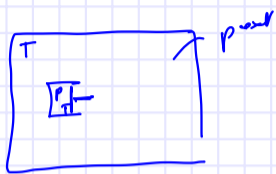
$T_{\text{système}} \searrow \Rightarrow I_Q \nearrow \Rightarrow T \searrow \dots$ système instable ?

Si stable $C_V \geq 0$

pour C_p à $p = \text{cte}$... même raisonnement $\Rightarrow C_p \geq 0$

$$K_T = K_S \frac{C_p}{C_V} \quad \frac{K_T}{K_S} \geq 0 \Rightarrow K_T \text{ et } K_S \text{ ont le même signe}$$

Perez : on ne connaît pas de système tel que $V \nearrow$ si $p \nearrow$ à $T = \text{cte}$
(donc $K_T \geq 0$) pour tout système connu.



$$p^{\text{out}} = p + \varepsilon p$$

si $k_T < 0 \Rightarrow$ instable.

$$k_T \geq 0 \Rightarrow k_s \geq 0$$

Meyer $C_p - C_v = TV \frac{\alpha_p^2}{k_T}$

$$T, V, \alpha_p' \text{ et } k_T \geq 0$$

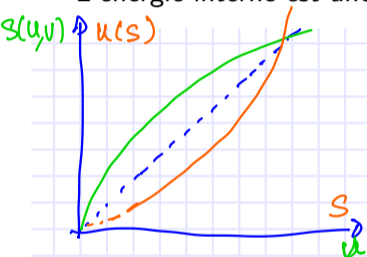
$$\Rightarrow C_p - C_v \geq 0$$

$$C_p \geq 0 \quad C_v \geq 0 \quad C_p - C_v \geq 0 \Rightarrow C_p \geq C_v \geq 0$$

et $k_T \geq 0$ et $k_s \geq 0$

4. Convexité de $U(S,V)$

L'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie et du volume



$$V = \text{cte}$$

$U(S)$ croissant et convexe

$$du = Tds - pdv$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v = T \geq 0 \quad u(S) \nearrow$$

$$U(V) \text{ à } S = \text{cte} \quad \text{signe de } \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_S \right) - p = \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_S$$

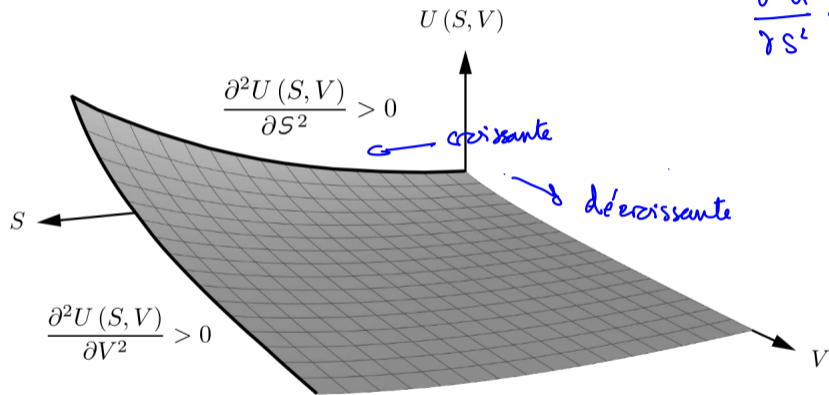
$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S = \frac{1}{- \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S} \searrow = \frac{1/V}{- \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S} = \frac{1/V}{\kappa_S} = \frac{1}{V \kappa_S} > 0$$

AB montre 2° d $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \Rightarrow \kappa_S > 0$

On peut montrer $S(U,V)$ monotone, concave...
 $\Rightarrow U(S,V)$ convexe



<https://msampler.wordpress.com/2009/11/23/convex-analysis-and-thermodynamics/>

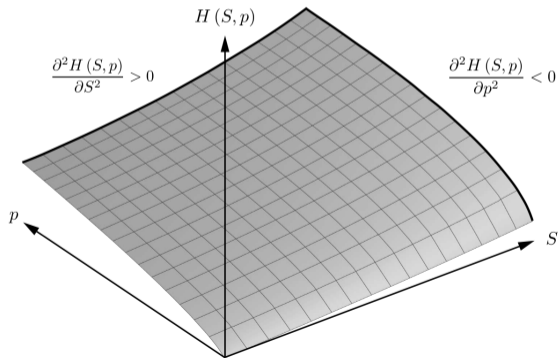


$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

... admis

5. Courbure des potentiels thermodynamiques

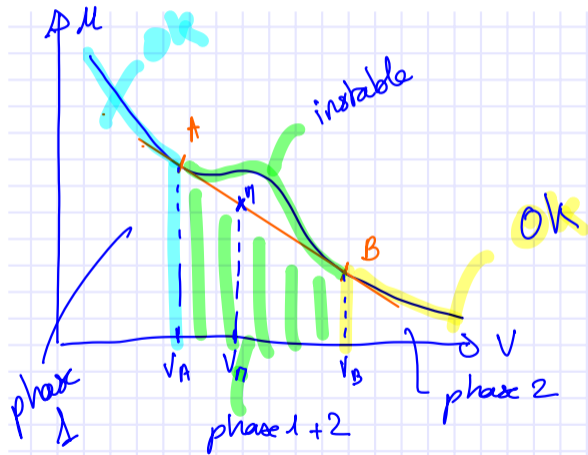
Les potentiels thermodynamiques U , F , H , G sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives S et V et concaves de leurs variables intensives T et p .



vu à

$U(S, V)$			en série
$H(S, p)$			
$F(T, V)$			
$G(T, p)$			

6. Stabilité en termes de $U(S,V)$



$$u(v) \hat{=} S = dk$$

$$AB = a$$

$$AM = \lambda a$$

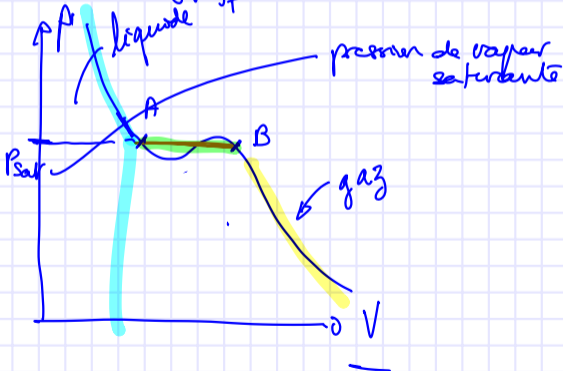
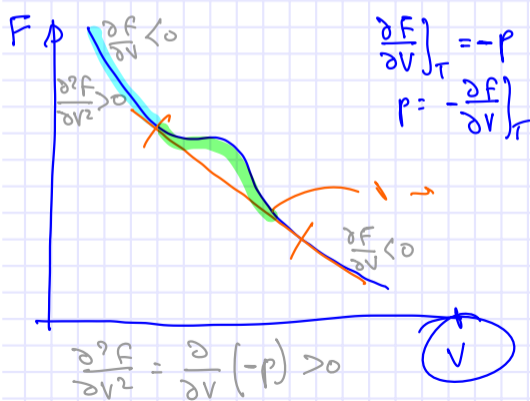
$$MB = (1-\lambda)a$$

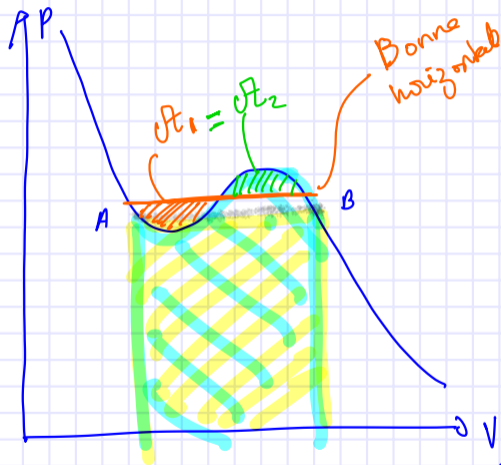
$\lambda = \text{proportion de phase 2}$

$$(1-\lambda) \quad \text{—————} \quad 1$$

7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction, règle de Maxwell

équation d'état $\rightarrow p(V)$ à $T = \text{cte}$ $F(T, V)$
 F est convexe de V $dF = -SdT - pdV$ $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p < 0$





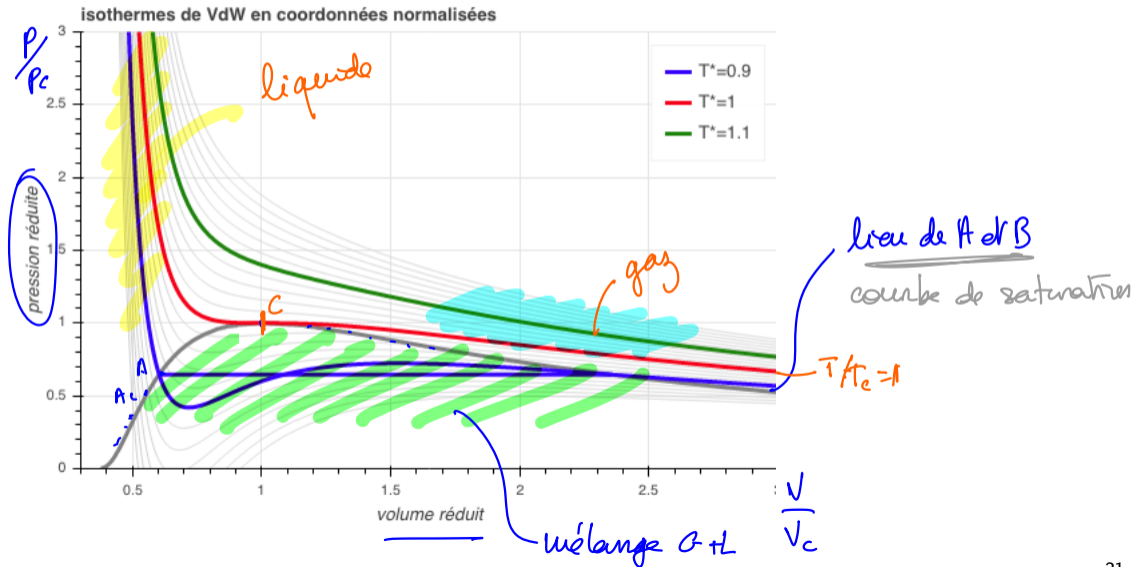
⇒ permet de positionner A et B

Règle du palier de Maxwell
 $T = \text{cte}$ $dF = - \int_0^T p dV = -p dV$

$$\Delta F^{AB} = \int_A^B -p dV$$

ΔF^{AB} chemin réel

ΔF^{AB} sur VdW



Courbe de saturation, rosée, ébullition et domaines de phases

