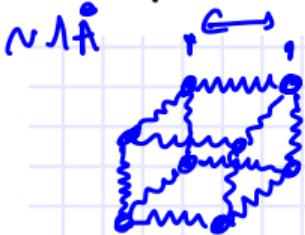


V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides

Elastiques



Capacité calorifique des solides



N_A atomes \rightarrow translation $3N_A$ "degrés de liberté"

$3N_A$ ressorts $\rightarrow \frac{1}{2} k_B T^2$

$f = 6N_A$

$$\langle E \rangle = f \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3N_A k_B T = 3N_A R k_B T = 3N_A R T$$

$$U = 3N_A R T \Rightarrow C_V = C_P = 3N_A R \quad C_V = 3R$$

$NaCl \rightarrow 1$ uole de $NaCl \rightarrow (1$ uole de $Na + 1$ uole de $Cl)$
 $\Rightarrow 2$ uoles d'atomes

$$C_V^{NaCl} = 6R$$

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 $V=cte$ $\gamma=c_v=c$

$$c = 3R$$

5. Loi de Dalton

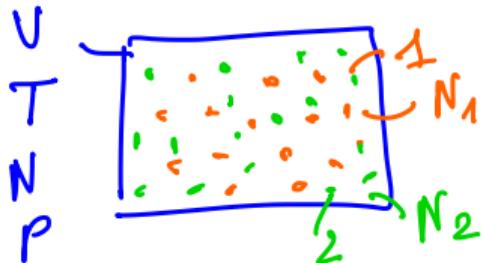


Dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction des molécules de gaz entre elles autres que par des chocs élastiques.

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

Exemple : air composé de N₂, O₂, Ar, CO₂, H₂O...

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

$$U = \sum_i U_i$$

Mi énergie entière
de l'espace i

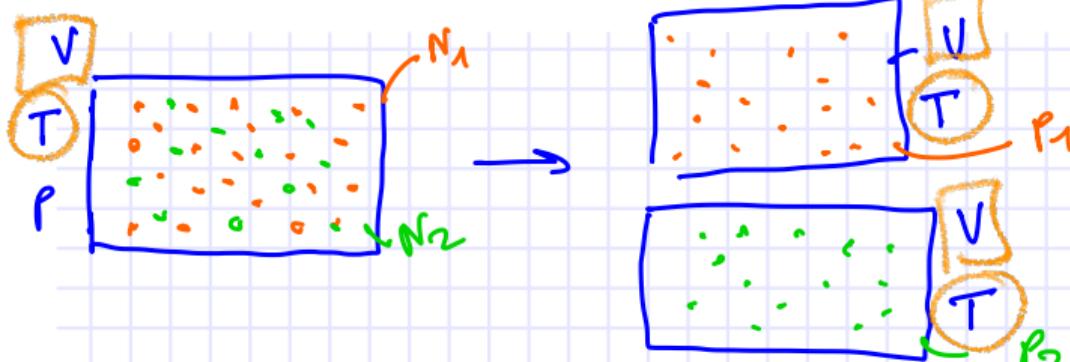
Si le mélange est parfait, il se comporte comme un gaz parfait et alors

$$pV = NRT$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 5. Loi de Dalton

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

$$p_i V = N_i RT$$



$$\sum_i p_i V = \sum_i N_i RT = RT \sum_i N_i = NRT = PV$$

$$\sum_i p_i V = PV$$

$$\checkmark \sum_i p_i = PV \checkmark$$

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

$$p = \sum_i p_i$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 5. Loi de Dalton

soit (définition)

la fraction molaire de l'espèce i .

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

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

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

$$p_i = x_i p$$

$$p_i = x_i p$$

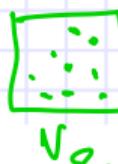
Considérons chaque espèce prise à la pression p du mélange. Le volume partiel V_i est le volume qu'occuperait l'espèce i .

$$pV_i = N_i RT$$



$$V_1 T, P$$

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



$$T, P$$

$$V_2$$

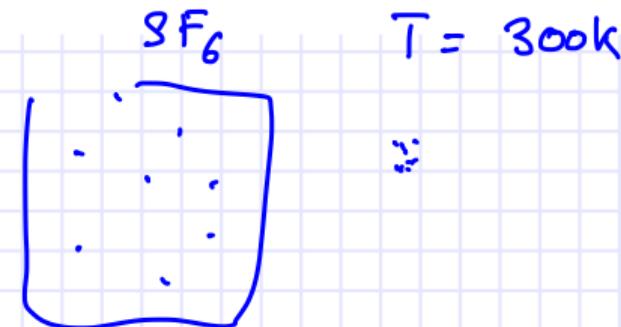
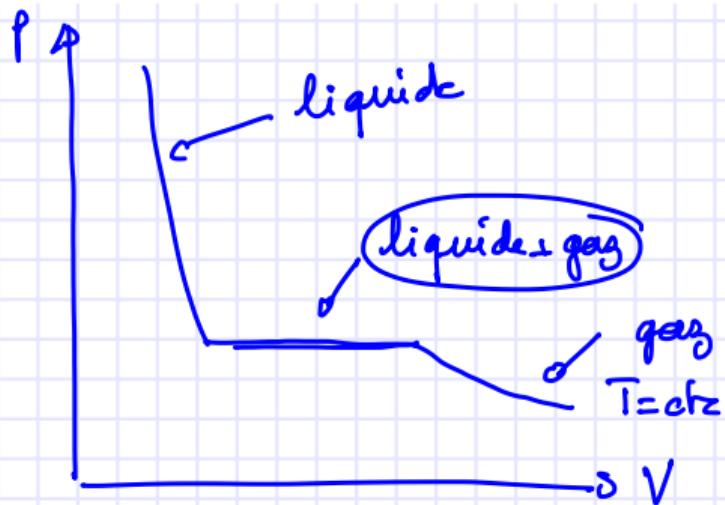
$$p \sum_i V_i = pV$$

alors

$$\sum_i V_i = V$$

$$V_i = x_i V$$

6. Au delà du gaz parfait : van der Waals

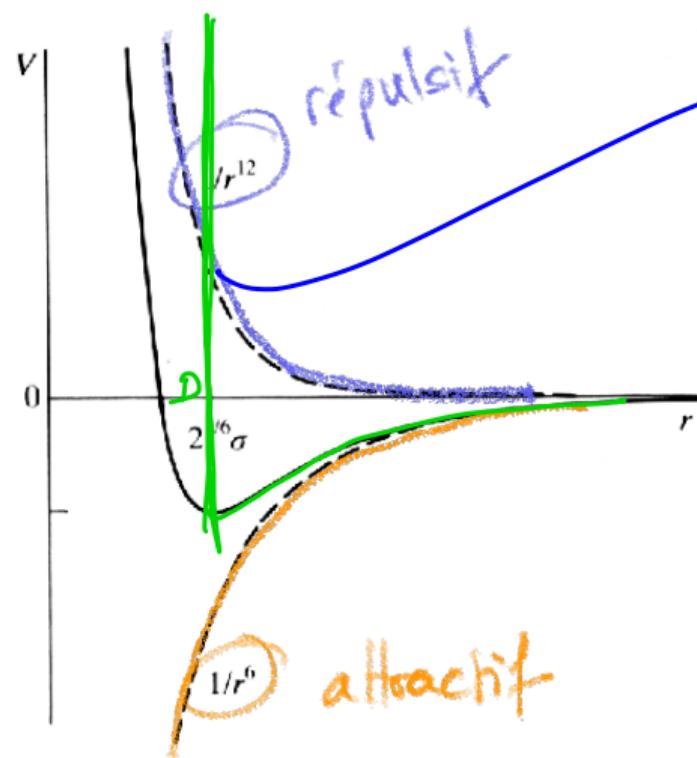


On suppose l'existence d'une force additive entre les molécules qui augmente quand la distance diminue

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



Potentiel de Lennard Jonnes



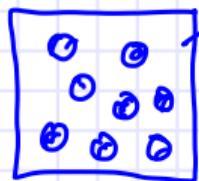
modèle de Van der Waals -
U énergie interne

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

U^* énergie interne du gaz parfait

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 6. Au delà du gaz parfait : van der Waals

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



Volume V

V^* volume accessible

$$\left\{ \begin{array}{l} V = V^* + \text{volume des sphères} \\ = V^* + N \underbrace{\pi}_{\substack{\text{D:} \\ \text{dipôle} \\ \text{du gaz}}} \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 \right) \end{array} \right.$$

D: dipôle
du gaz

$$V = V^* + bN$$

$$V^* = V - Nb$$

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

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_{S,N} = -P = \left[\frac{\partial U^*}{\partial V} \right]_{S,N} + \frac{aN^2}{V^2}$$

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

$$\left[\frac{\partial U^*}{\partial V} \right]_{S,N} = -P^*$$

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

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

Au final, l'équation d'état devient

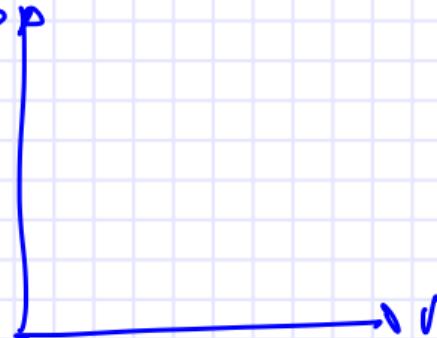
$$\boxed{(p + a \frac{N^2}{V^2})(V - bN) = NRT}$$

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

$$(p + a \cancel{\frac{N^2}{V^2}}) V (1 - b \cancel{\frac{N}{V}}) = NRT \rightarrow pV = NRT$$

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

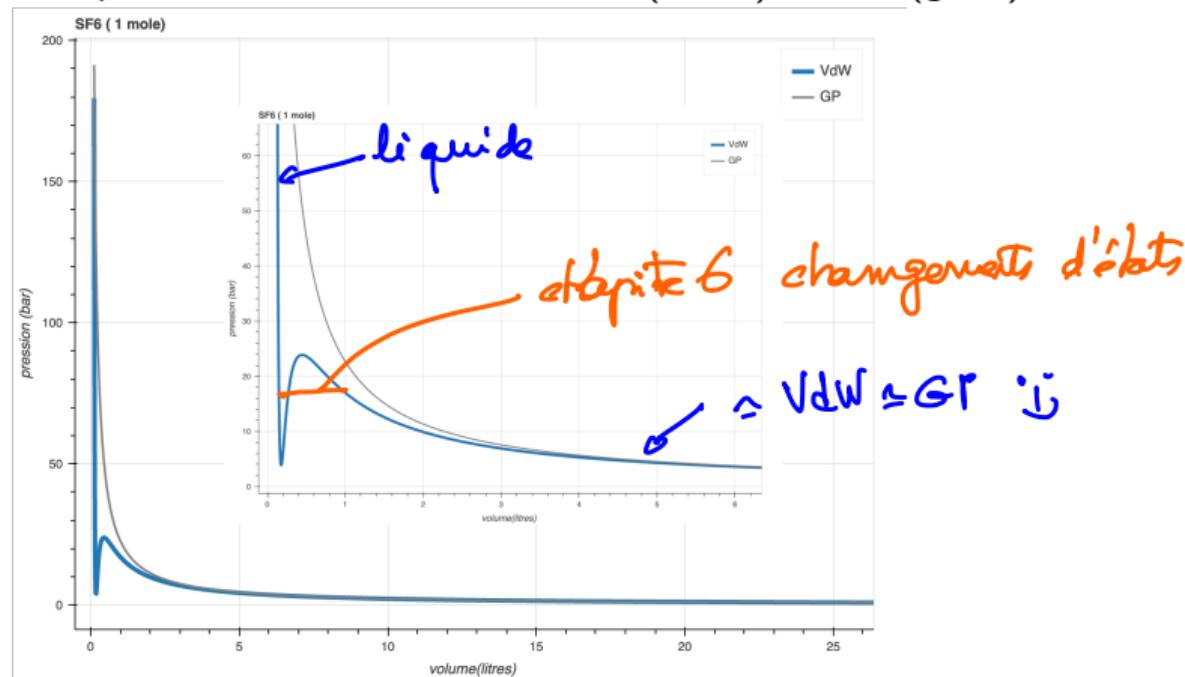
$a?$ $b?$



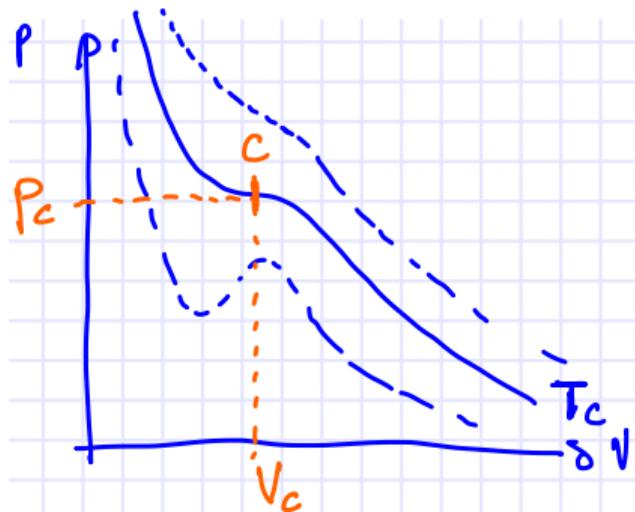
V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 6. Au delà du gaz parfait : van der Waals

Exemple : Gaz SF₆, $a = 0,786 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$; $b = 8,786 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Comparaison des isothermes VdW (bleue) et GP (grise) à T=273K



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 $\Theta = \frac{V}{N}$ volume molaire. $\Rightarrow \Theta_c = \frac{V_c}{N}$

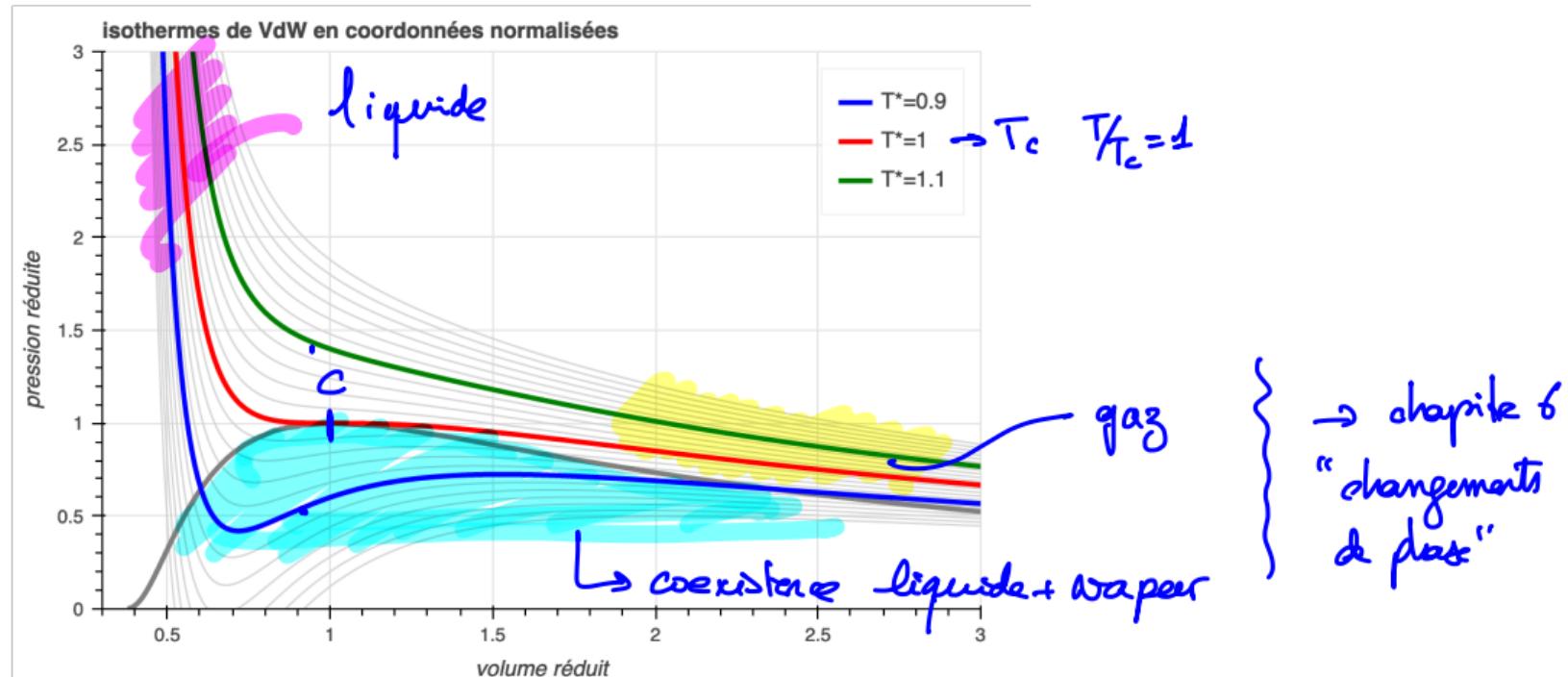
$$T_c = \frac{1}{R} \frac{8a}{27b} ; P_c = \frac{a}{27b^2} ; \Theta_c = 3b$$

Coordonnées réduites

$$Tr = \frac{T}{T_c} ; Pr = \frac{P}{P_c} ; \Theta_r = \frac{\Theta}{\Theta_c}$$

$$\Rightarrow Pr = \frac{8Tr}{3Tr-1} - \frac{3}{(Tr)^2}$$

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)

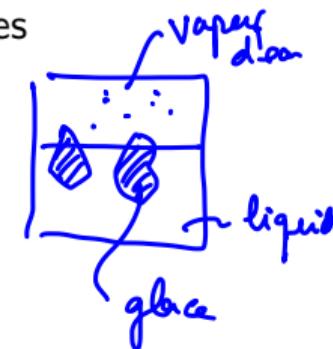
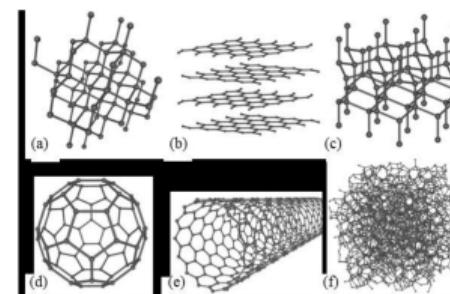
1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique

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.

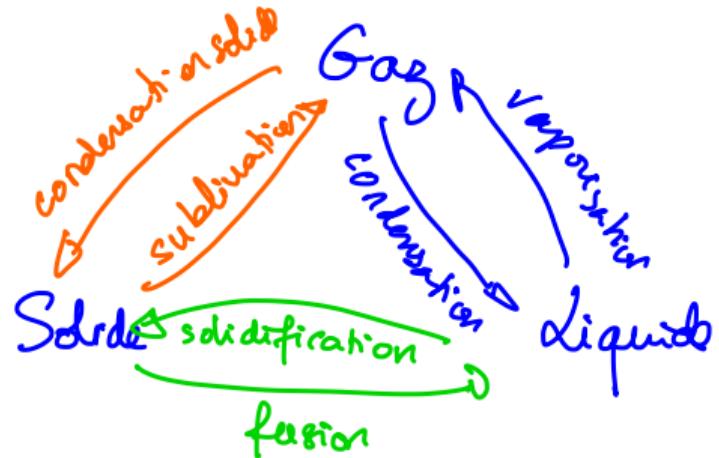
Mais aussi phases d'un solide (carbone amorphe, carbone diamant, carbone graphite, nanotubes, fullérènes)



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.

Corollaire (non démontré) quand $T \rightarrow 0$ C_p et $C_V \rightarrow 0$

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

2. Concavité de $S(U, V)$

Concaves $\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} < 0$

Convexes



$\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} > 0$

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

1	2
$s(U_1, V)$	$s(U_2, V)$
V	$U_1 \quad V \quad U_2$

Système global isolé volume $2V = V_0$

éparié en 2 sous-systèmes

Système total : $U_0 = U_1 + U_2$

$$U_0 = U_1 + U_2 = 2U$$

On définit $M_0 = 2U$ (définition de α)

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

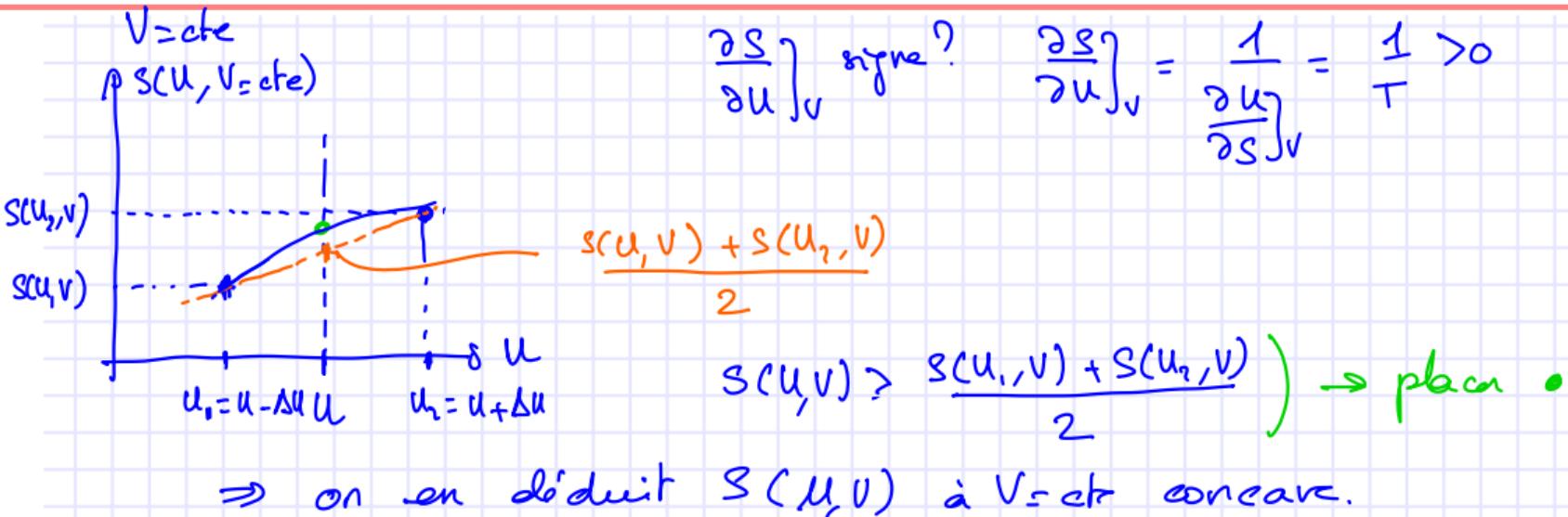
je retire la pression & je laisse le système d'volume \rightarrow équilibre

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 $S(U,V)$



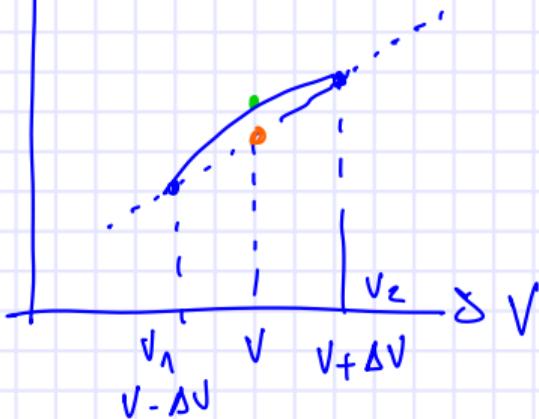
VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U, V)$

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

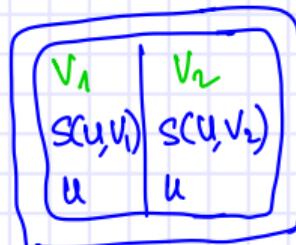
$$dU = TdS - pdV \rightarrow TdS = dU + pdV \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

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

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



Même raisonnement

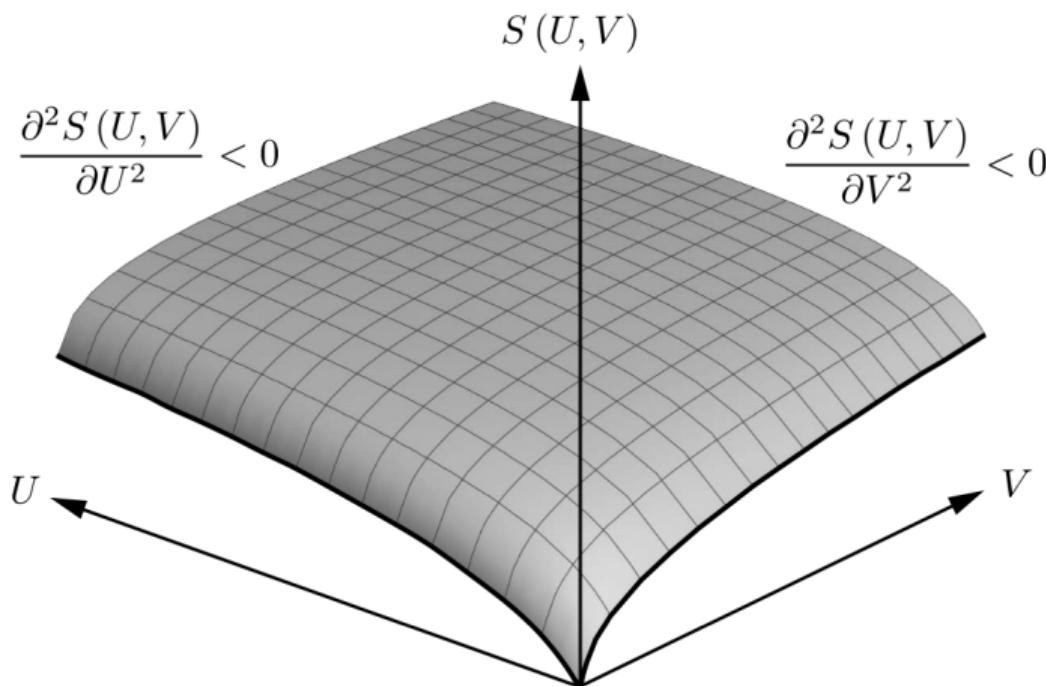


système isolé

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

S : concave de V .

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



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
Anscombe - Boccheri

3. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

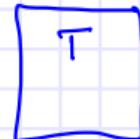
$$C_p \geq C_V \geq 0$$

$$\kappa_S \geq 0$$

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

Démonstration :

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



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

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

T système $\rightarrow \Rightarrow I_Q \uparrow \Rightarrow T \downarrow \dots$ système instable ?

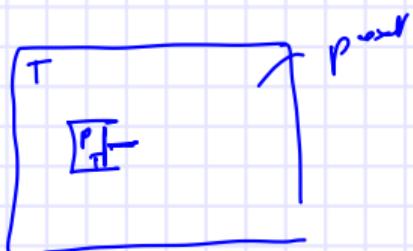
Si stable $C_V \geq 0$

pour C_p à $p=const$... même raisonnement $\Rightarrow C_p \geq 0$

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

Pensez : on ne connaît pas de système tel que $V \nearrow$ si T à $T=de$ (donc $K_T \geq 0$) pour tout système connu.

VI - Changements de phases 3. Signes des capacités thermiques



$$P^{\text{ext}} = P + \varepsilon P$$

si $k_T < 0 \Rightarrow \text{instable}$.

$$k_T \geq 0 \Rightarrow k_S \geq 0$$

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

T, V, α_p^2 et $k_T \geq 0$

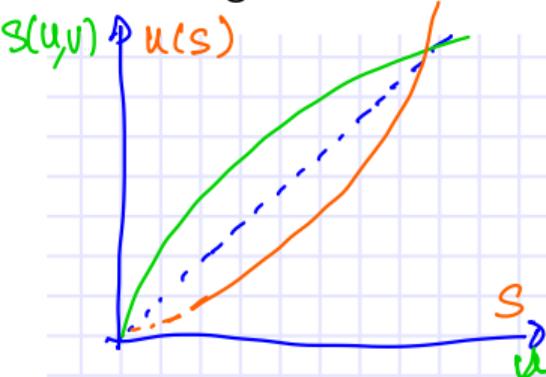
$$\Rightarrow C_p - C_V \geq 0$$

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

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



$$V = cte$$

$U(S)$ croissant et convexe

$$dU = TdS - pdV \quad \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = T \geq 0 \quad U(S) \nearrow$$

$$\begin{aligned} U(V) \text{ à } S=\text{cte} \text{ signe de } \left[\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right]_S &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S \right) - p \\ \left[\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right]_S &= - \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S = \frac{1}{-\left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_S} = \frac{1/V}{-1/V \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_S} = \frac{1/V}{K_S} = \frac{1}{VK_S} > 0 \end{aligned}$$

VI - Changements de phases 4. Convexité de $U(S,V)$

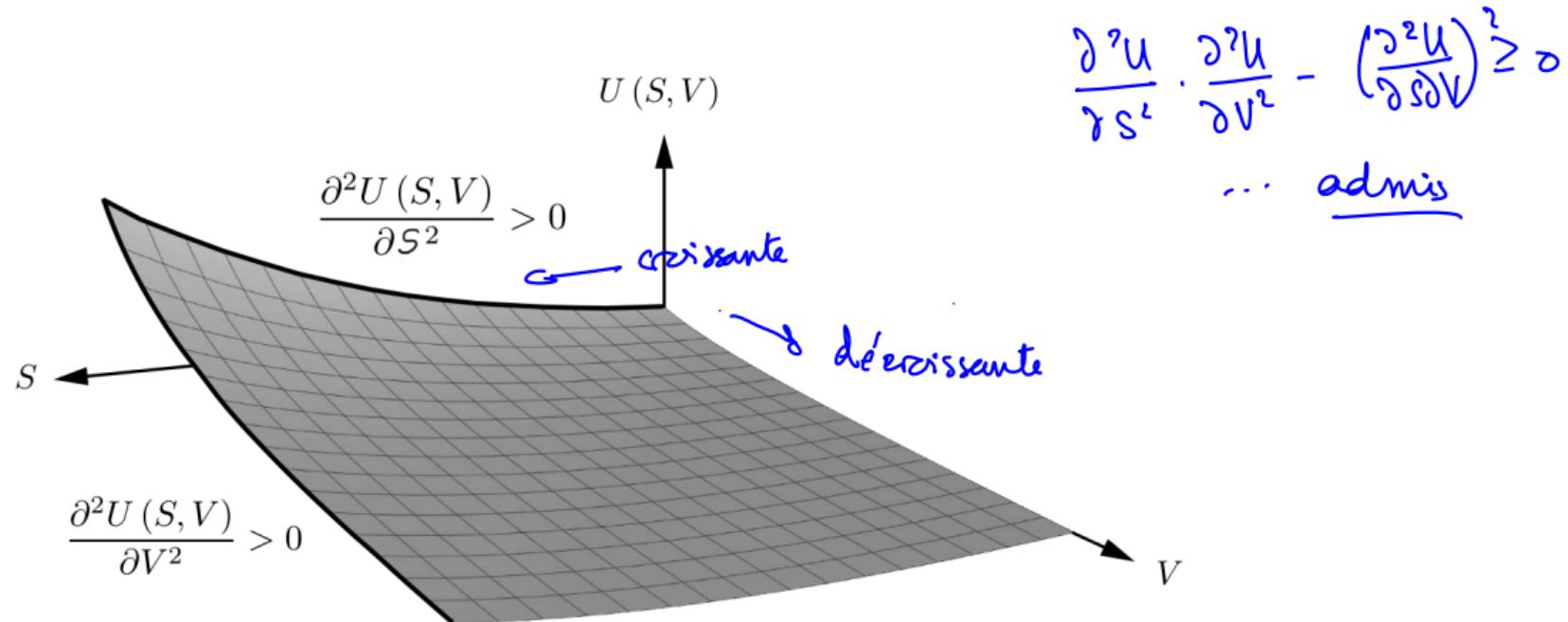
$$AB \text{ unidas } 2^{\circ} \text{ et } \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \Rightarrow k_S > 0$$

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



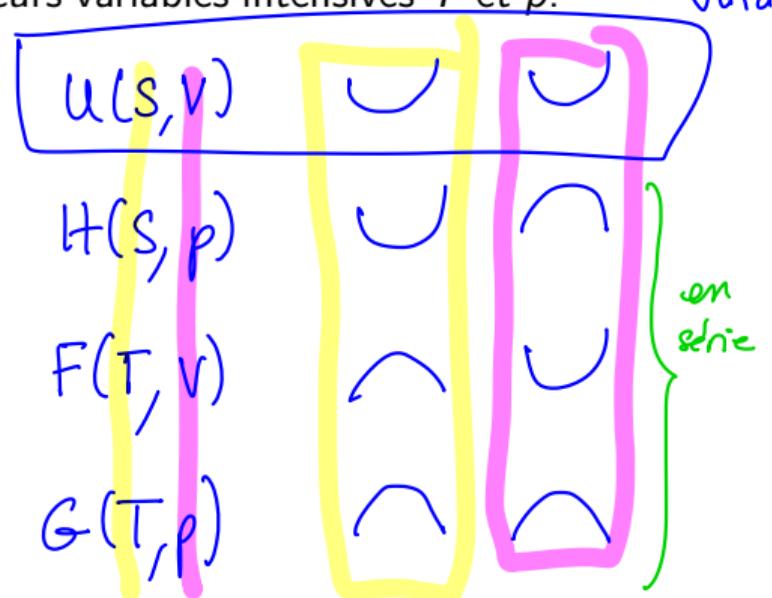
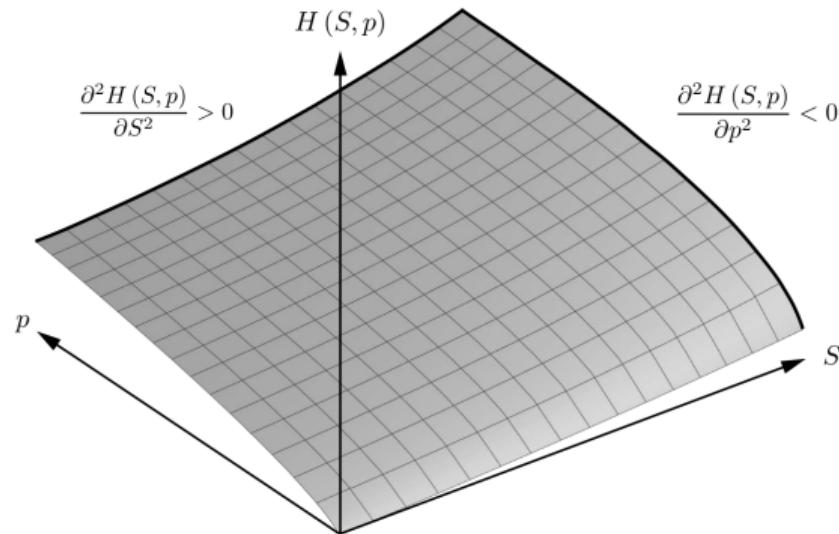
[https://msampler.wordpress.com/2009/11/23/
convex-analysis-and-thermodynamics/](https://msampler.wordpress.com/2009/11/23/convex-analysis-and-thermodynamics/)

VI - Changements de phases 4. Convexité de $U(S,V)$

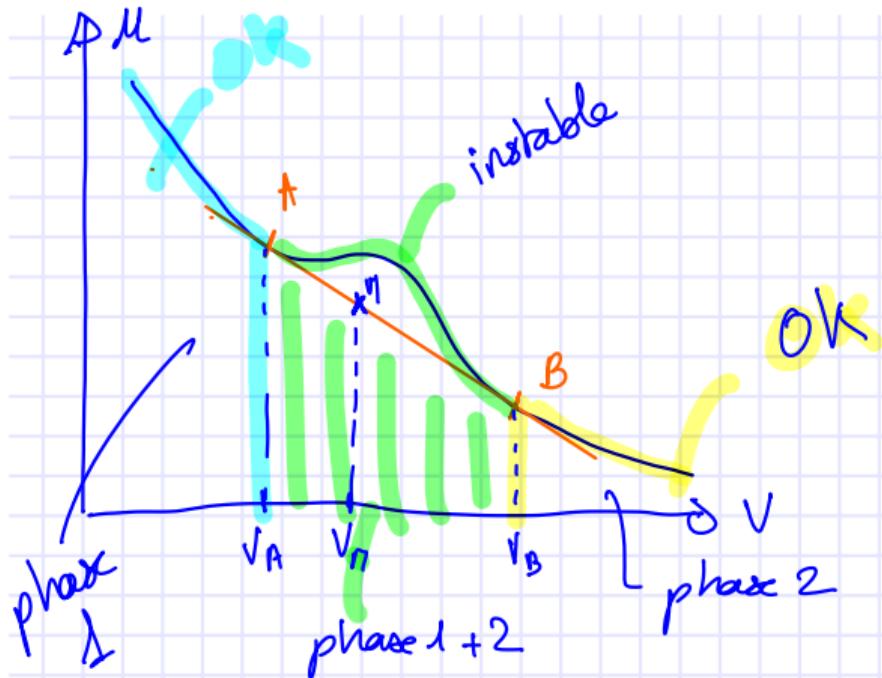


5. Courbure des potentiels thermodynamiques

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 .



6. Stabilité en termes de $U(S,V)$



$U(V) \rightarrow S = dc$

$$AB = a$$

$$AM \lambda a$$

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

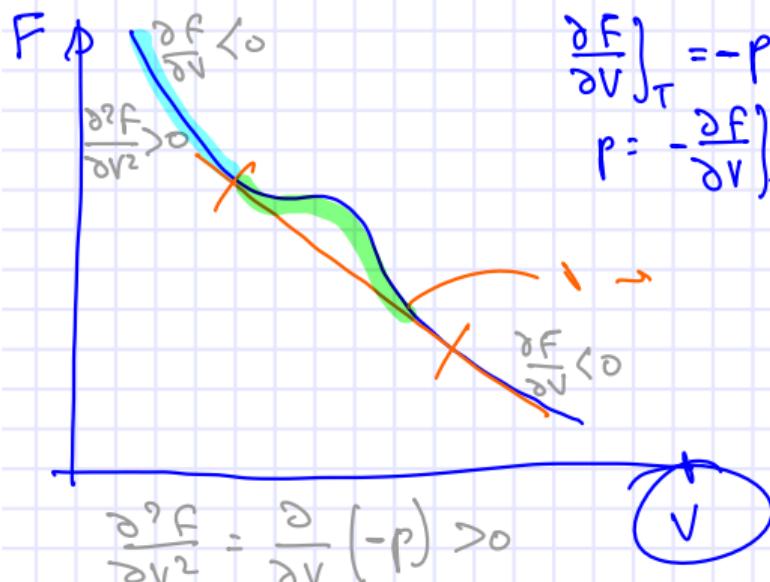
λ = proportion de phase 2

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

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

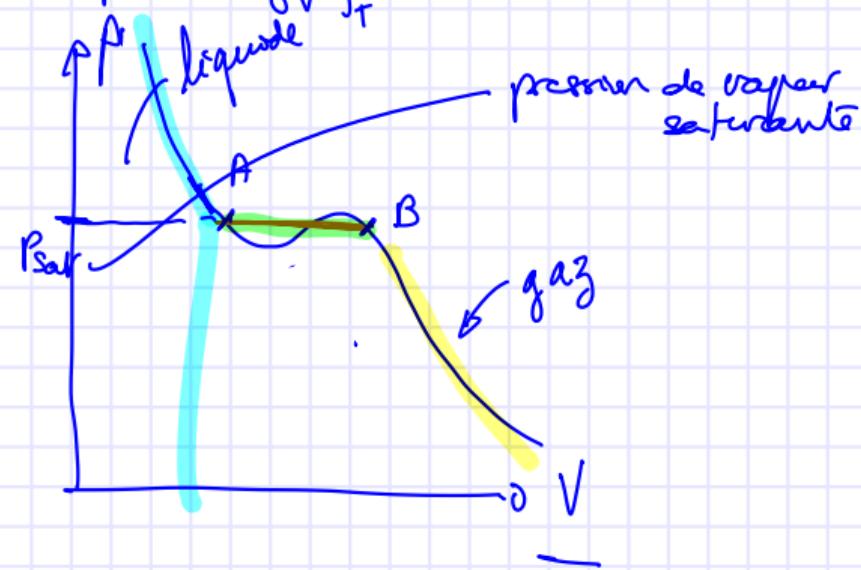
équation d'état $\rightarrow p(V)$ à $T = \text{cte}$ $F(T, V)$

F est convexe de V $dF = -SdT - pdV$ $\left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T = -p < 0$

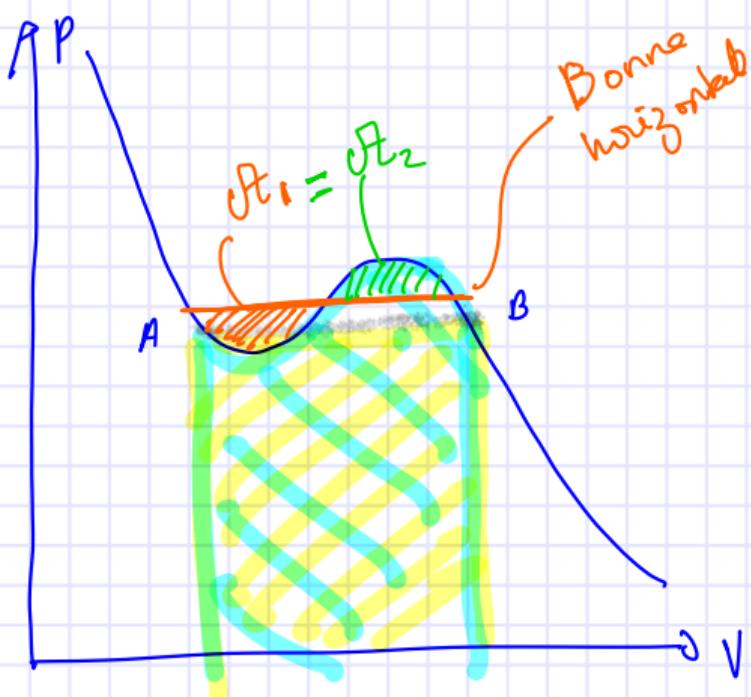


$$\left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T = -p$$

$$p = -\left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T$$



VI - Changements de phases 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



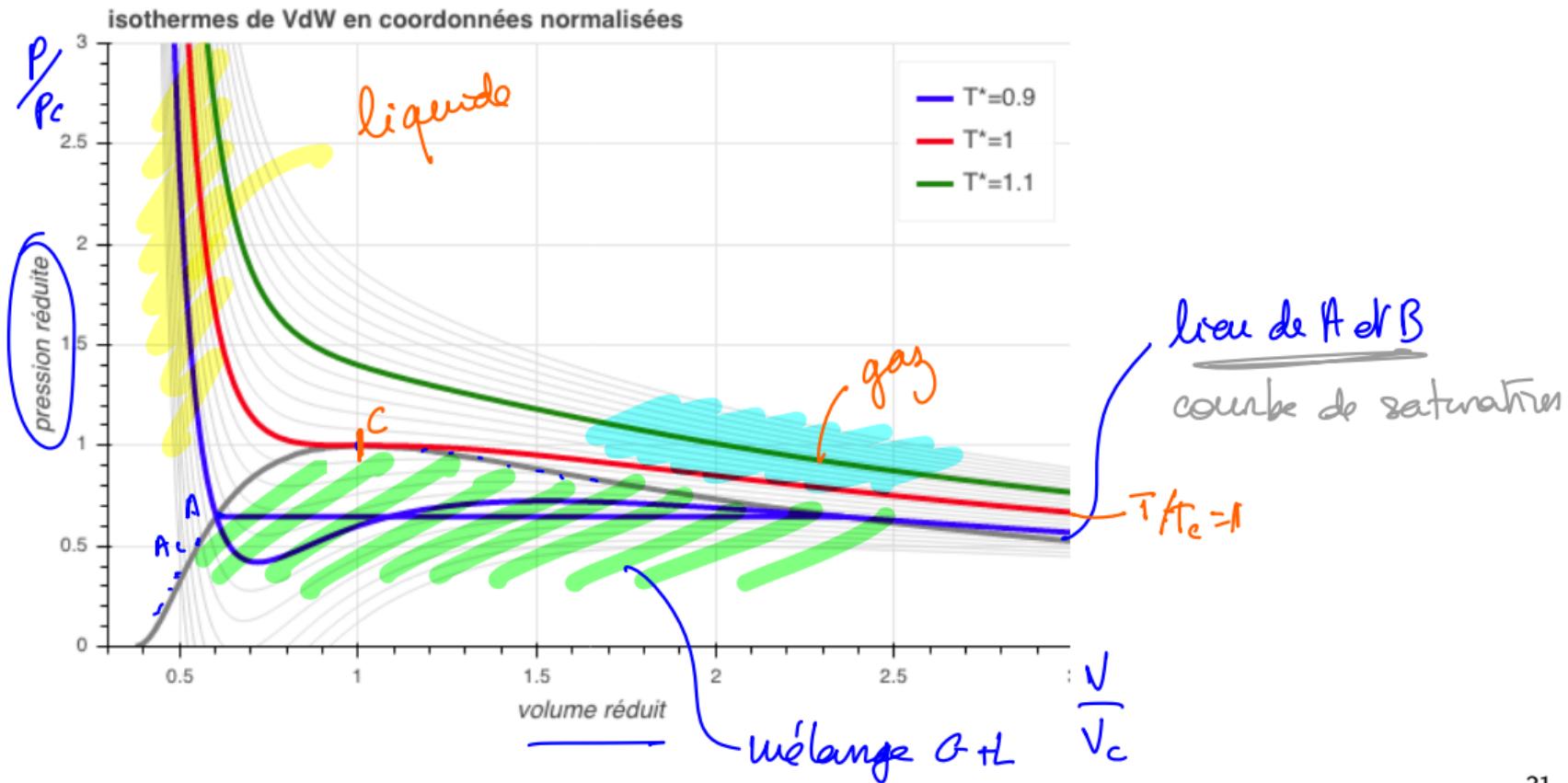
Règle du palier de Maxwell

$$T = c \ln \frac{V}{V_0} \quad dF = -SdT - pdV = -pdV$$

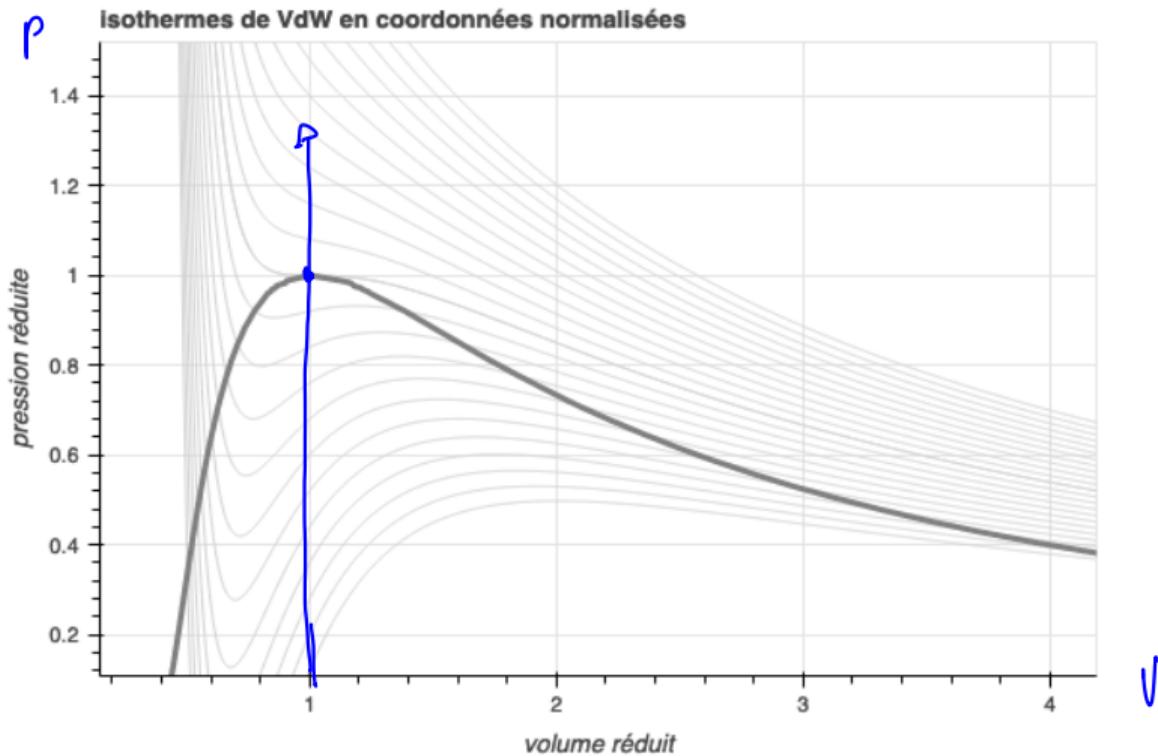
$$\Delta F^{AB} = \int_A^B -pdV$$

ΔF^{AB} chamin négligé
sur VdW

VI - Changements de phases 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



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)

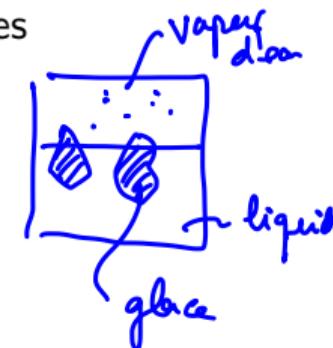
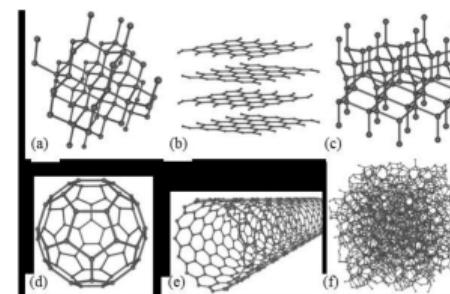
1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique

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.

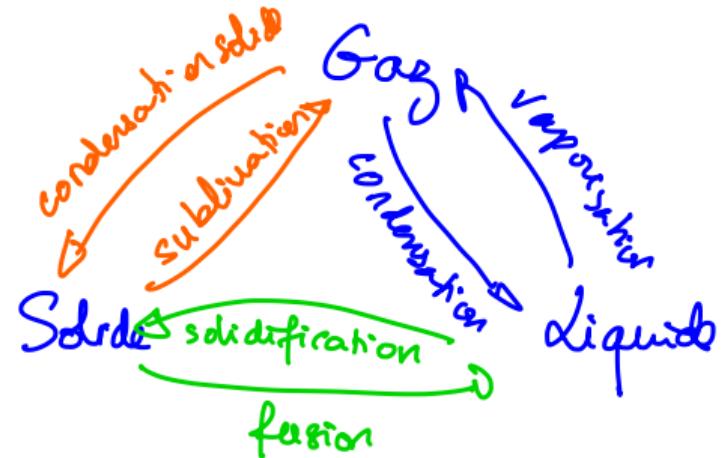
Mais aussi phases d'un solide (carbone amorphe, carbone diamant, carbone graphite, nanotubes, fullérènes)



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.

Corollaire (non démontré) quand $T \rightarrow 0$ C_p et $C_V \rightarrow 0$

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

2. Concavité de $S(U,V)$

Concaves $\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} < 0$

Convexes



$\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} > 0$

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

1		2	
$s(U_1, V)$		$s(U_2, V)$	
V	U_1	V	U_2

Système global isolé volume $2V = V_0$

éparié en 2 sous-systèmes

Système total : $U_0 = U_1 + U_2$

$$U_0 = U_1 + U_2 = 2U$$

On définit $M_0 = 2U$ (définition de α)

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

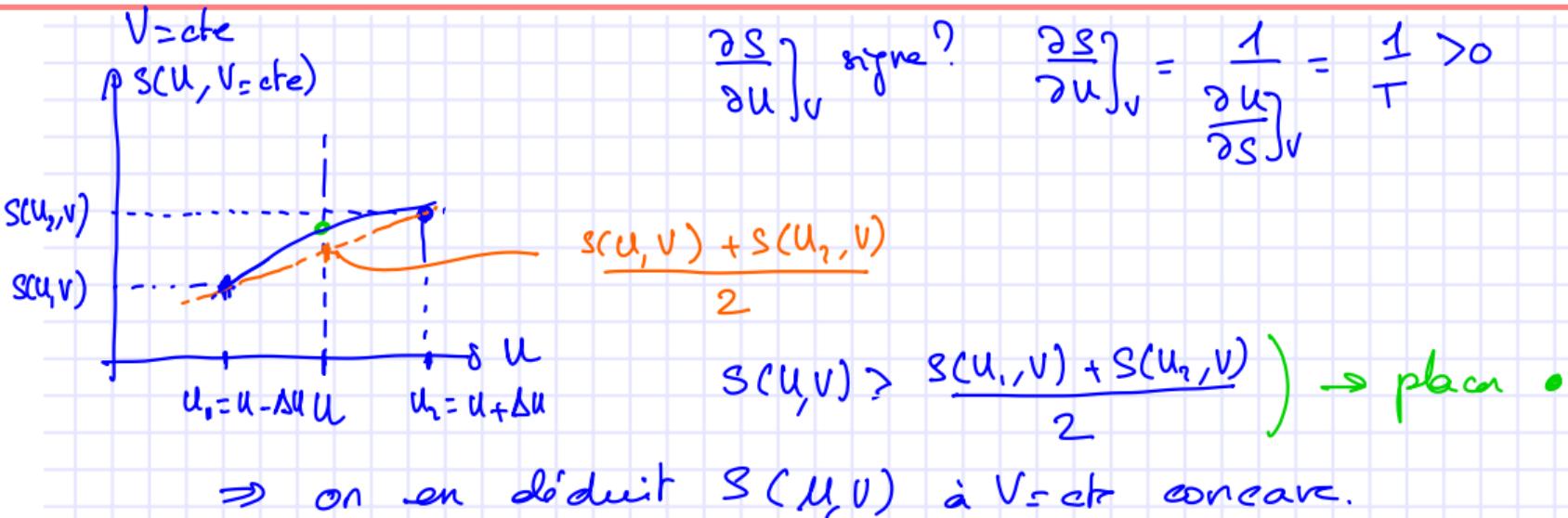
je retire la pression & je laisse le système d'volume \rightarrow équilibre

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 $S(U,V)$



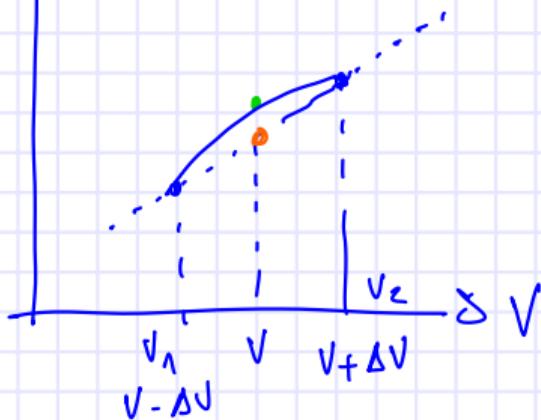
VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U, V)$

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

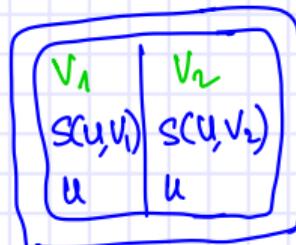
$$dU = TdS - pdV \rightarrow TdS = dU + pdV \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

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

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



Même raisonnement

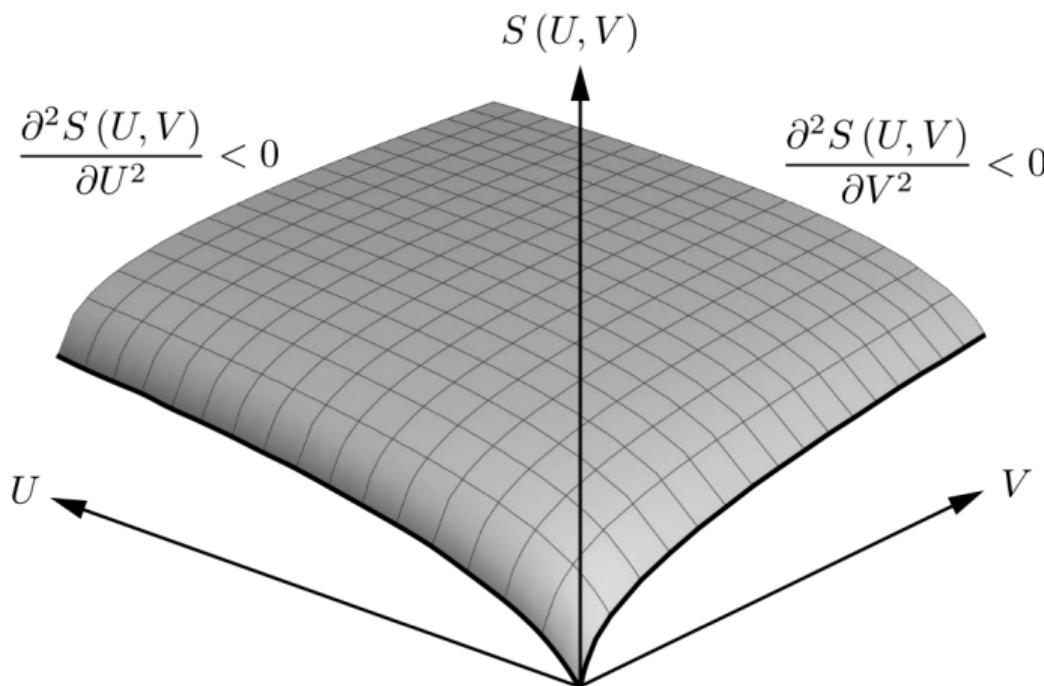


système isolé

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

S : concave de V .

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



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
Anscombe - Boccheri

3. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

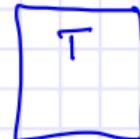
$$C_p \geq C_V \geq 0$$

$$\kappa_S \geq 0$$

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

Démonstration :

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



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

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

T système $\rightarrow \Rightarrow I_Q \uparrow \Rightarrow T \downarrow \dots$ système instable ?

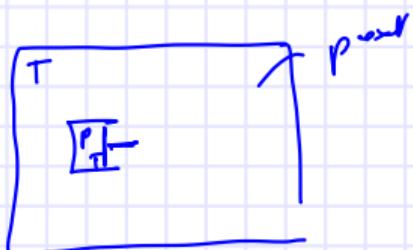
Si stable $C_V \geq 0$

pour C_p à $p=const$... même raisonnement $\Rightarrow C_p \geq 0$

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

Pensez : on ne connaît pas de système tel que $V \nearrow$ si T à $T=de$ (donc $K_T \geq 0$) pour tout système connu.

VI - Changements de phases 3. Signes des capacités thermiques



$$P^{\text{ext}} = P + \varepsilon P$$

si $k_T < 0 \Rightarrow \text{instable}$.

$$k_T \geq 0 \Rightarrow k_S \geq 0$$

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

T, V, α_p^2 et $k_T \geq 0$

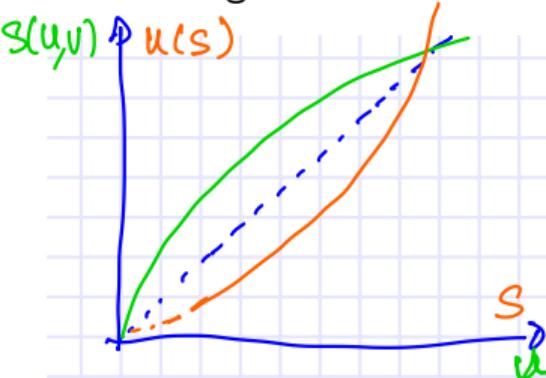
$$\Rightarrow C_p - C_V \geq 0$$

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

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



$$V = cte$$

$U(S)$ croissant et convexe

$$dU = TdS - pdV \quad \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = T \geq 0 \quad U(S) \nearrow$$

$$\begin{aligned} U(V) \text{ à } S=\text{cte} \text{ signe de } \left[\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right]_S &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S \right) - p \\ \left[\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right]_S = - \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S &= \frac{1}{- \left[\frac{\partial p}{\partial V} \right]_S} = \frac{1/V}{- \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_S} = \frac{1/V}{K_S} = \frac{1}{VK_S} > 0 \end{aligned}$$

VI - Changements de phases 4. Convexité de $U(S,V)$

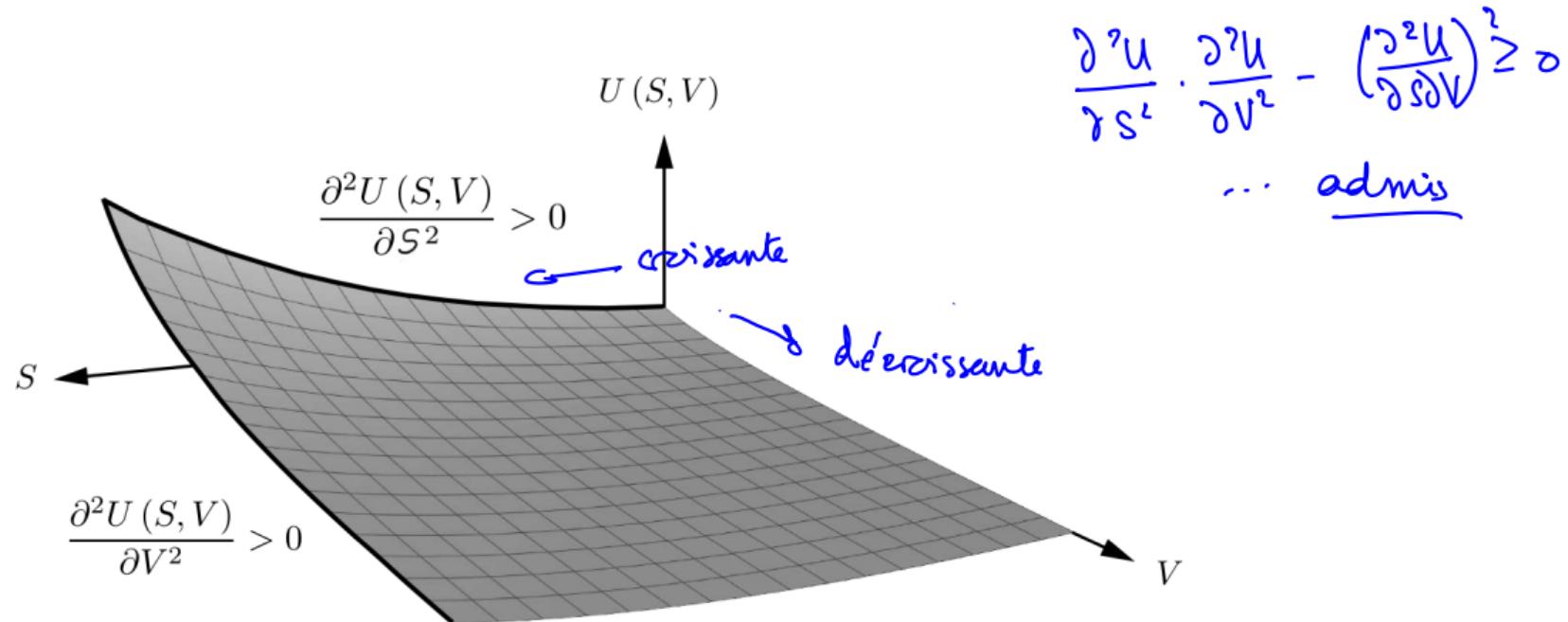
$$AB \text{ unidas } 2^{\circ} \text{ et } \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \Rightarrow k_S > 0$$

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



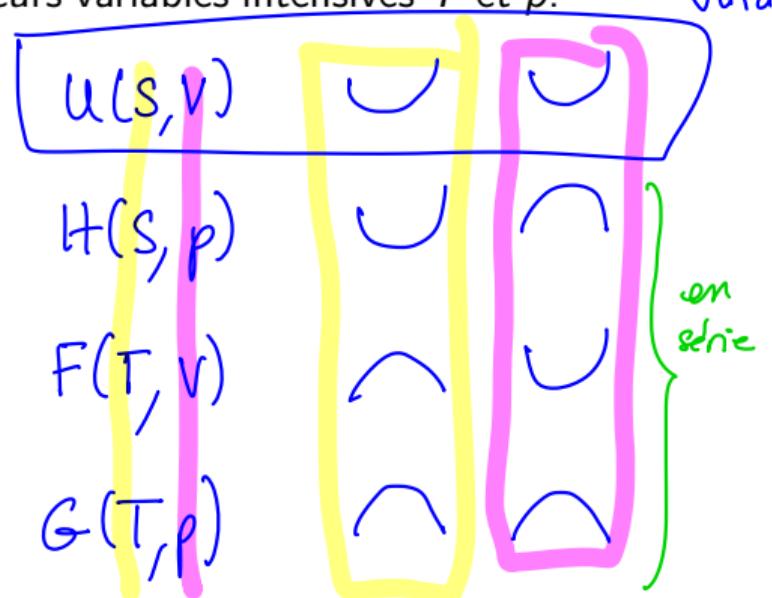
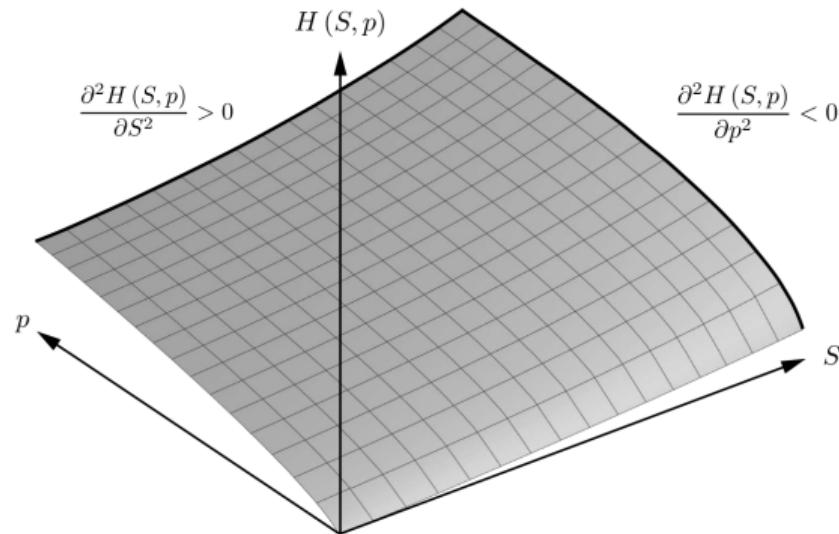
[https://msampler.wordpress.com/2009/11/23/
convex-analysis-and-thermodynamics/](https://msampler.wordpress.com/2009/11/23/convex-analysis-and-thermodynamics/)

VI - Changements de phases 4. Convexité de $U(S,V)$

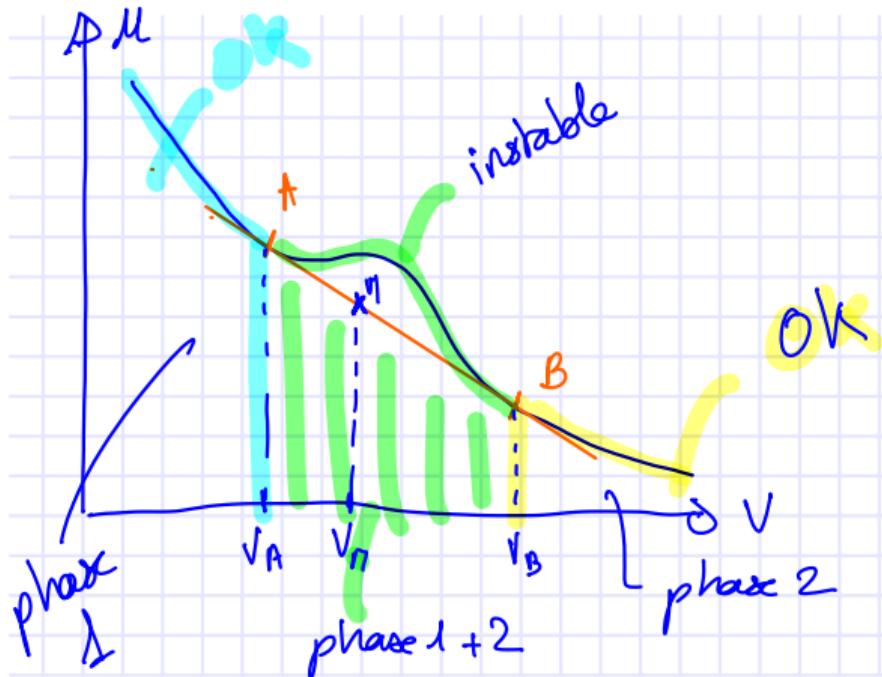


5. Courbure des potentiels thermodynamiques

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 .



6. Stabilité en termes de $U(S,V)$



$U(V) \rightarrow S = dc$

$$AB = a$$

$$AM \lambda a$$

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

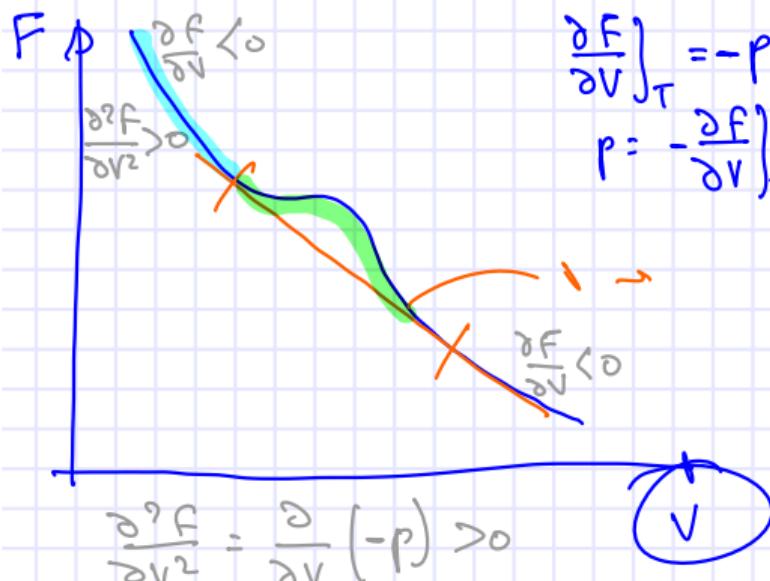
λ = proportion de phase 2

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

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

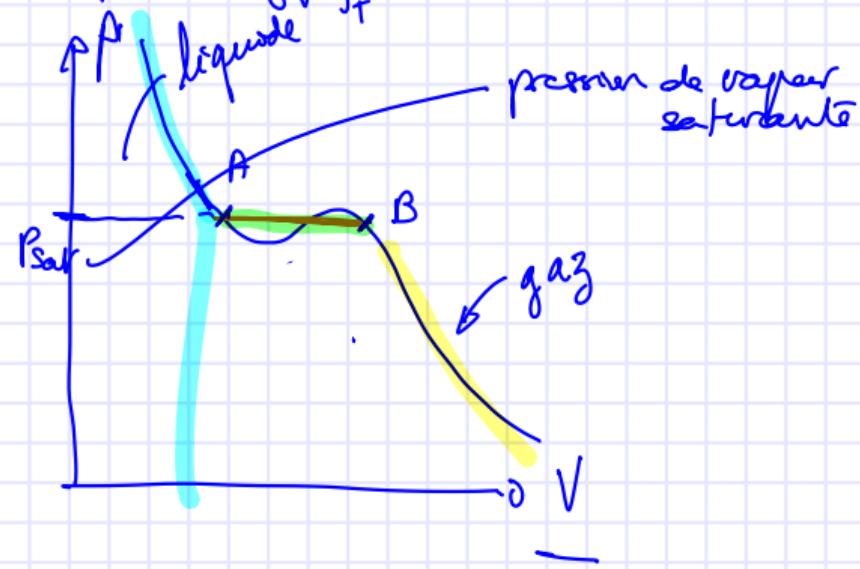
équation d'état $\rightarrow p(V)$ à $T = \text{cte}$ $F(T, V)$

F est convexe de V $dF = -SdT - pdV$ $\left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T = -p < 0$



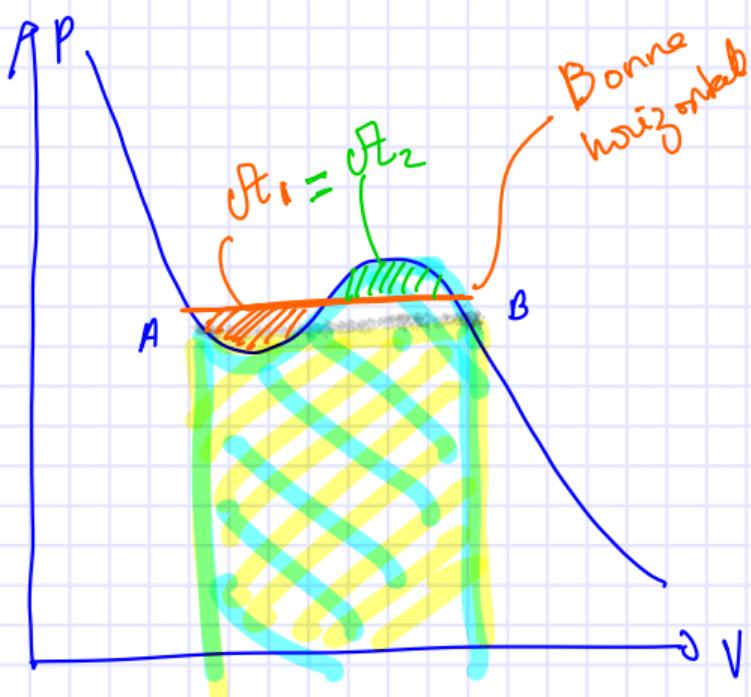
$$\left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T = -p$$

$$p = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T$$



$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{\partial}{\partial V} (-p) > 0$$

VI - Changements de phases 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



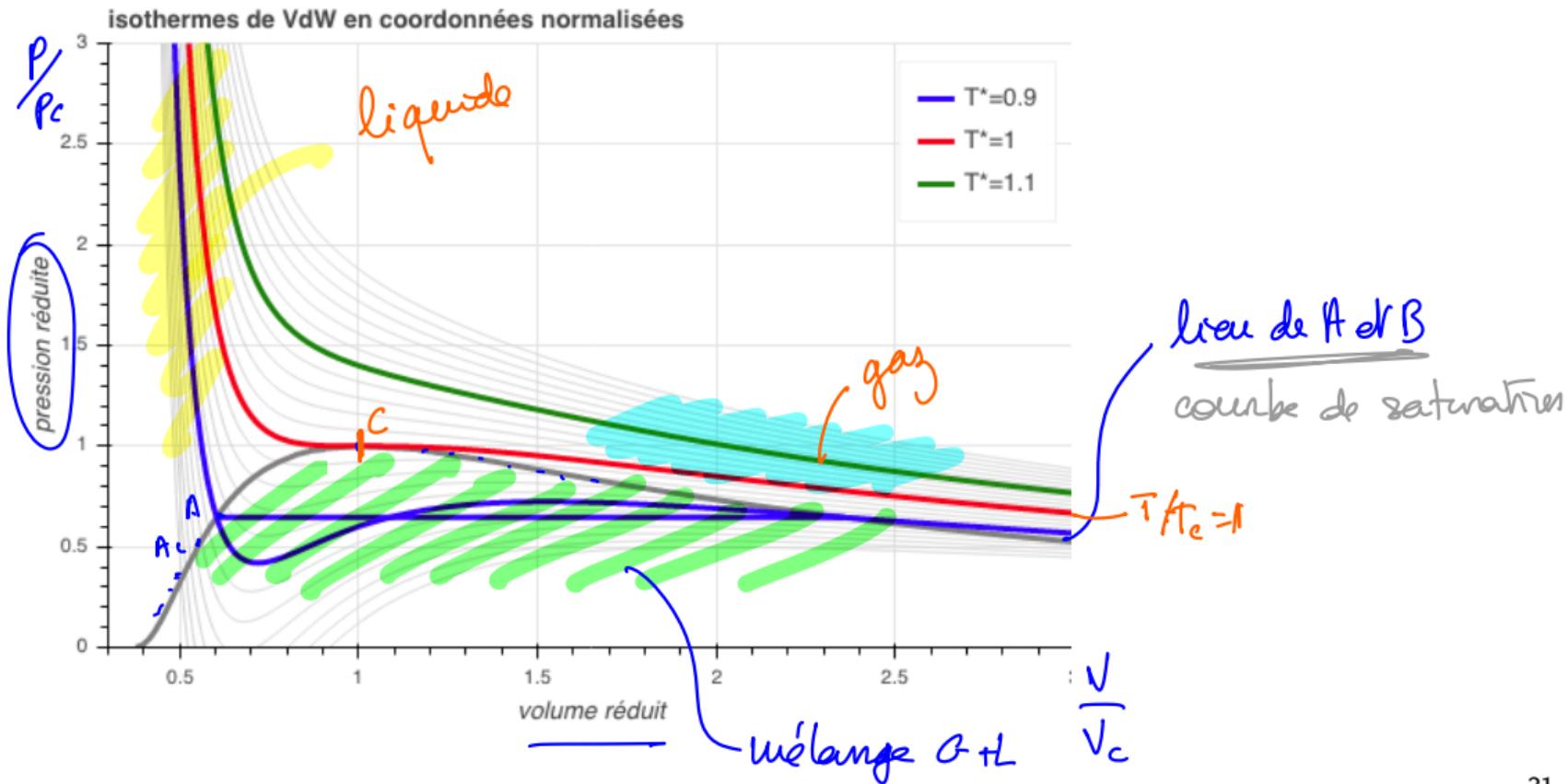
Règle du palier de Maxwell

$$T = c \ln \frac{V}{V_0} \quad dF = -SdT - pdV = -pdV$$

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

ΔF^{AB} chemin négl
 ΔF^{AB} sur VdW

VI - Changements de phases 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



Courbe de saturation, rosée, ébullition et domaines de phases

