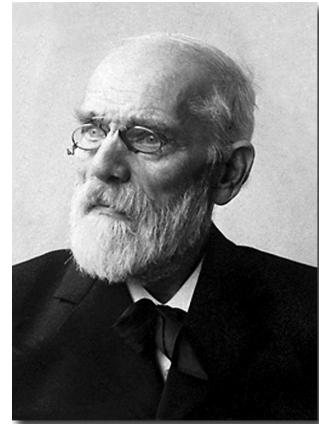


Chapitre 6

Transitions de phase



Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923

EPFL

6.1 Phase et transition de phase

6.1.1 Phase

6.1.2 Transition de phase

6.2 Concavité de l'entropie

6.2.1 Conditions globales de concavité

6.2.2 Conditions locales de concavité

6.3 Convexité de l'énergie interne

6.3.1 Conditions globales de convexité

6.3.2 Conditions locales de convexité

6.4 Stabilité et entropie

6.4.1 Critères de stabilité de l'entropie

6.4.2 Etats stables tangents à l'entropie

6.5 Stabilité et potentiels thermodynamiques

6.5.1 Critères de stabilité de l'énergie interne

6.5.2 Etats stables tangents à l'énergie interne

6.5.3 Température et pression d'une transition de phase

6.5.4 Critères de stabilité des potentiels thermodynamiques

6.6 Transitions de phase

- 6.6.1 Types de transition de phase
- 6.6.2 Phases et coexistence de phase
- 6.6.3 Transitions de phases - solide, liquide et gaz
- 6.6.4 Diagramme de phases - solide, liquide et gaz
- 6.6.5 Point critique et phase fluide

6.7 Chaleur latente

- 6.7.1 Chaleur latente de fusion et de vaporisation

6.8 Relation de Clausius-Clapeyron

- 6.8.1 Relation de Clausius-Clapeyron

6.9 Règle des phases de Gibbs

- 6.9.1 Règle des phases de Gibbs

6.10 Gaz de van der Waals

- 6.10.1 Equation d'état du gaz de van der Waals
- 6.10.2 Transition de phase du gaz de van der Waals
- 6.10.3 Construction de Maxwell
- 6.10.4 Gaz réel

6.11 Applications

- 6.11.1 Energie interne et enthalpie du gaz de van der Waals
- 6.11.2 Concavité de l'entropie
- 6.11.3 Convexité de l'énergie interne

6.1 Phase et transition de phase

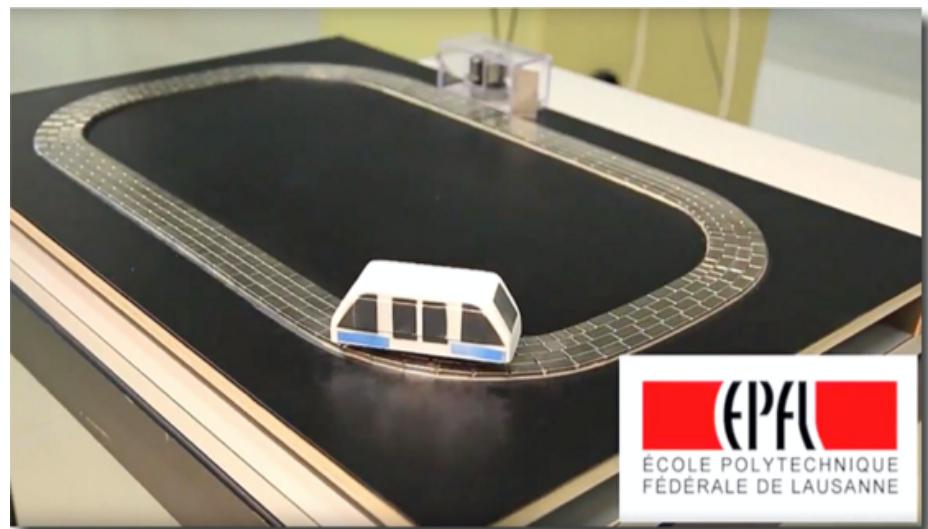
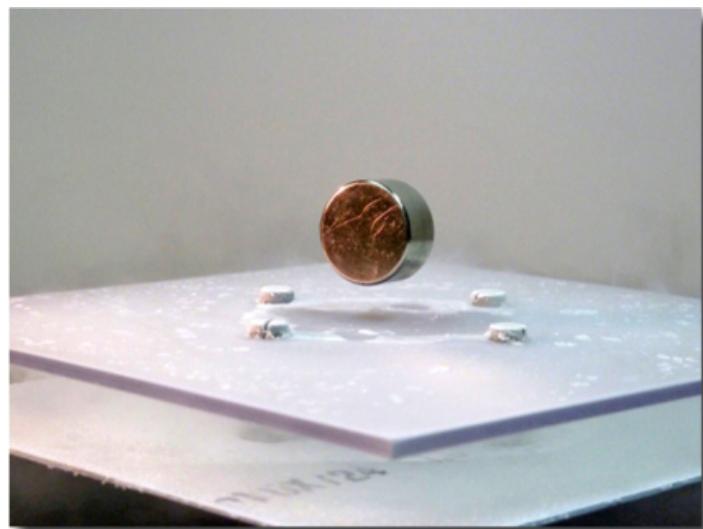
6.1.1 Phase

6.1.2 Transition de phase

- **Phase** : une phase est un état de la matière qui occupe un sous-espace de l'espace des états caractérisé par des propriétés physiques particulières du système.
- **Phases principales :**
 - ① **Solide** : la matière conserve son volume et sa forme géométrique dans un récipient.
 - ② **Liquide** : la matière conserve son volume mais prend la forme géométrique du récipient.
 - ③ **Gaz** : la matière se répartit dans le volume du récipient et prend la forme géométrique du récipient.
- **Autres phases :**
 - ① **Plasma** : à très haute température, certains électrons se libèrent de l'attraction électrostatique des noyaux atomiques.
 - ② **Supraconducteur** : à basse température, certains matériaux ont une résistivité nulle et une conductivité électrique infinie.
 - ③ **Superfluidité** : à basse température, certains matériaux ont une viscosité nulle.



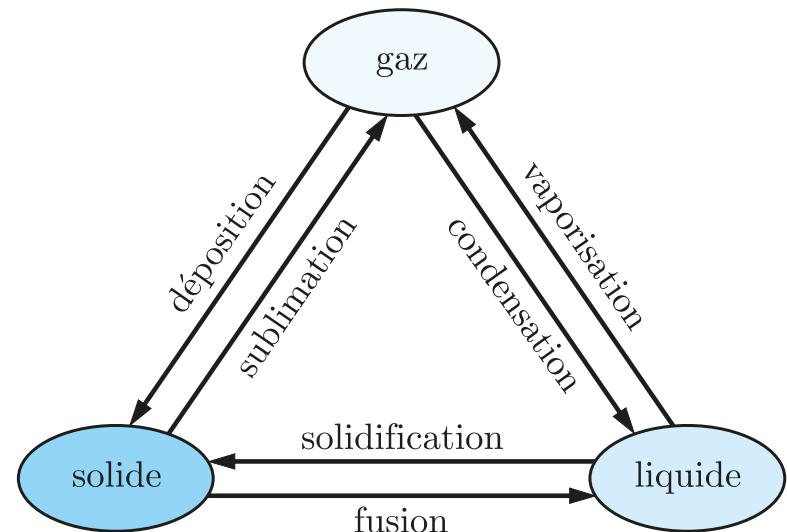
- ① Un plasma est créé par ionisation de l'air (azote) qui entoure un conducteur porté à très haute tension (effet corona). Par effet de pointe, l'ionisation a lieu autour des parties pointues du conducteur à très haute tension. Les décharges électriques sont accompagnées d'un bruit de crémant. L'ionisation de l'azote donne lieu à un plasma (couleur bleu-violet). Une odeur particulière accompagne ce phénomène car de nombreux composés chimiques sont créés, notamment de l'ozone.
- ② Un plasma est créé par ionisation d'un gaz qui entoure la sphère métallique interne portée à très haute tension par rapport à la sphère externe. Le plasma est généré le long des lignes de champ électrique radial.



- ① Au dessous d'une température critique, la résistivité d'un supraconducteur devient nulle. Le champ magnétique est expulsé de l'intérieur du supraconducteur (effet Meissner). Ceci génère une force magnétique répulsive qui permet au supraconducteur de léviter.
- ② Un modèle réduit de train lévite au-dessus d'une voie recouverte d'aimants par effet Meissner. Le train est entraîné par un moteur linéaire.

- **Transition de phase** : une transition de phase est le passage d'une phase instable vers une phase stable du système en réponse à un processus physique.
- **Transitions de phases principales** :

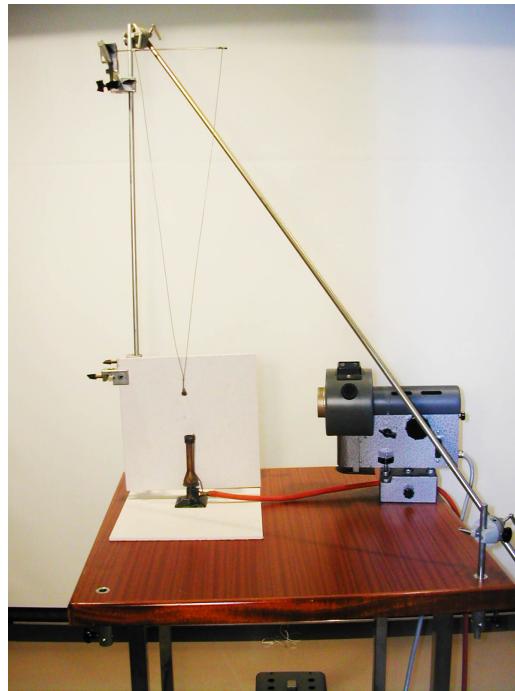
- ① Solide → liquide : fusion
- ② Liquide → solide : solidification
- ③ Liquide → gaz : vaporisation
- ④ Gaz → liquide : condensation
- ⑤ Gaz → solide : déposition
- ⑥ Solide → gaz : sublimation



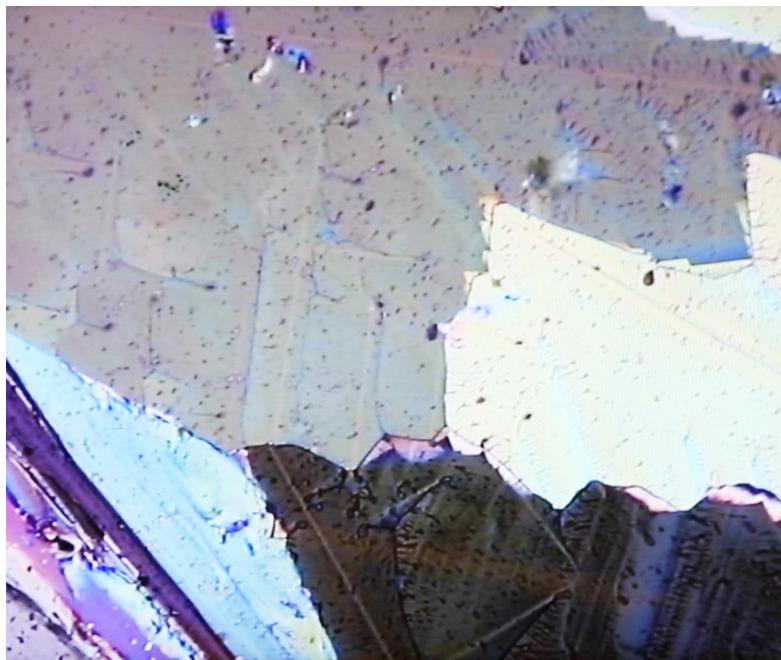
- **Stabilité** : l'instabilité d'une phase génère une transition de la phase instable (initiale) vers la phase stable (finale).
- **Analogie avec la mécanique** : un objet dans un état d'équilibre initial instable évolue vers un état d'équilibre final stable.
- **Démarche** : pour caractériser les transitions de phase, on étudie les conditions de stabilité de l'entropie et des potentiels thermodynamiques.



- Le gaz carbonique est stocké à haute pression dans une bonbonne. Lorsqu'on ouvre la vanne, il s'échappe de la bonbonne et subit une détente qui provoque un refroidissement important.
- Le refroidissement du gaz carbonique provoque une déposition du CO_2 qui transforme le gaz carbonique en glace carbonique à une température de -69°C : c'est une transition de phase de la phase gazeuse à la phase solide.



- ① Un pendule est constitué d'une vis en fer attachée à deux fils métalliques. A température ambiante, la vis est attirée par un aimant situé derrière une plaque isolante blanche.
- ② On chauffe la vis avec un bec Bunsen. Lorsque la vis atteint une température de 700°C , appelée température de Curie, elle subit une transition de phase de la phase aimantée à la phase non aimantée.
- ③ En perdant son aimantation, la vis se met à osciller. En refroidissant, elle subit une transition de phase inverse, de phase non aimantée à la phase aimantée. Elle est alors à nouveau attirée par l'aimant.



- On observe au microscope la formation et la croissance des cristaux. Pour ce faire on chauffe légèrement avec le pistolet à air chaud les préparations d'hyposulfite de soude, que l'on laisse refroidir lentement.
- Lorsque la température descend au-dessous d'une certaine valeur, la solution subit une transition de phase qui fait apparaître des cristaux colorés qui croissent et envahissent toute la solution.

6.2 Concavité de l'entropie

- 6.2.1 Conditions globales de concavité
- 6.2.2 Conditions locales de concavité

- **Concavité de l'entropie** : l'entropie $S(U, V)$ est une fonction concave de l'énergie interne U et du volume V dans l'espace des états (U, S, V) .
- **Processus interne** : un système isolé est constitué de deux sous-systèmes simples 1 et 2 initialement séparés par une paroi. La paroi est ensuite retirée. Le système devient alors un système simple qui évolue vers un état d'équilibre final.
- **Variables d'état** :
 - ① **Etat initial** : énergie interne et volume (U_1, U_2, V_1, V_2)
 - ② **Etat final** : énergie interne et volume $(2U, 2V)$
- **Premier principe** : système isolé : énergie interne et volume constants

$$U_1 + U_2 = 2U \quad \text{et} \quad V_1 + V_2 = 2V \tag{6.1}$$

- **Deuxième principe** : système isolé : entropie tendant vers un maximum

$$S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) \leq S(2U, 2V) \tag{6.2}$$

- ① **Energies internes initiales différentes** : conditions initiales avec des énergies internes différentes et des volumes identiques.

$$U_1 = U - \Delta U \quad \text{et} \quad U_2 = U + \Delta U \quad \text{et} \quad V_1 = V_2 = V \quad (6.3)$$

- **Entropie finale** : (6.1) et (6.3) grandeur extensive

$$S(2U, 2V) = 2S(U, V) \quad (6.4)$$

- **Condition globale de concavité** : entropie

$$S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) \leq S(2U, 2V) \quad (6.2)$$

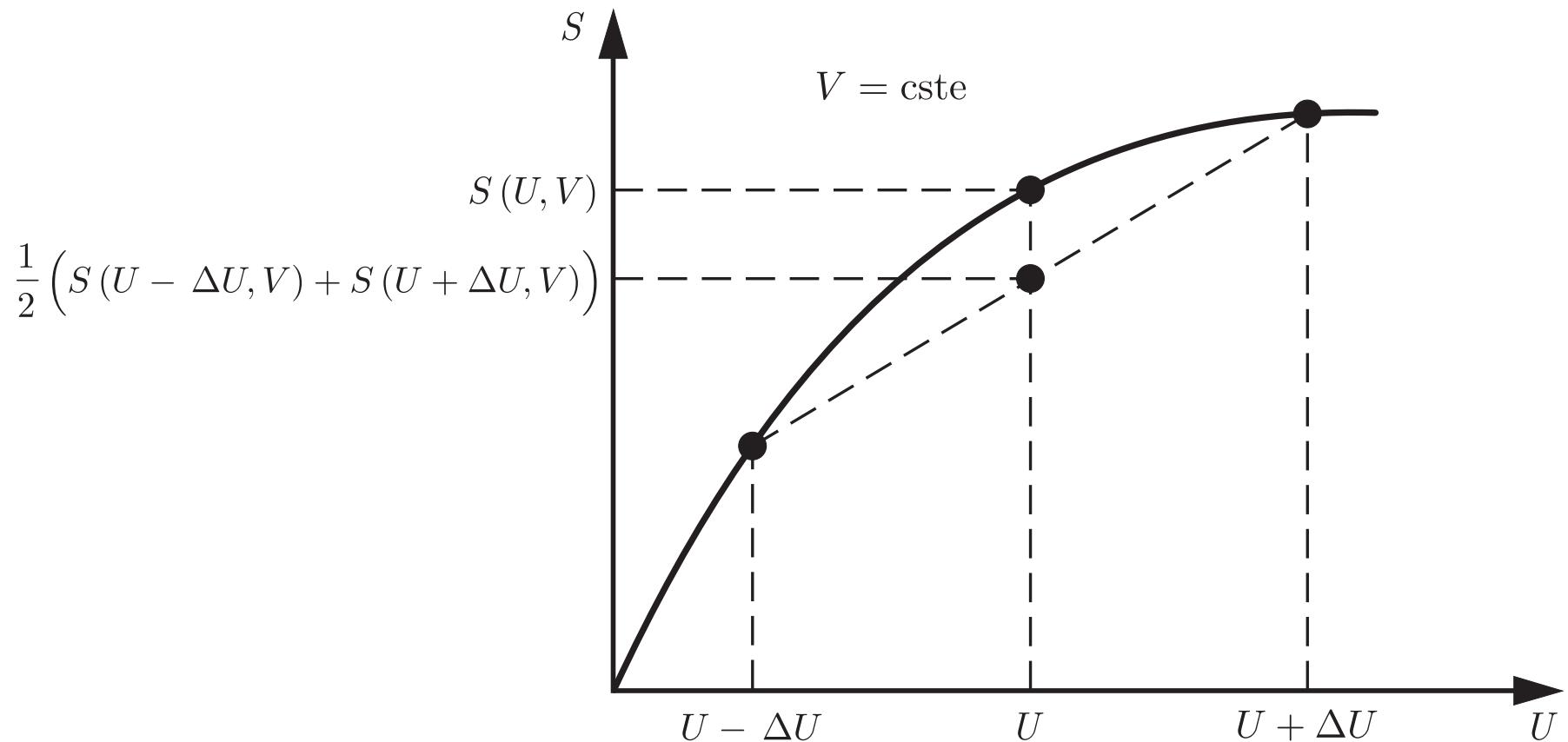
- **Condition globale de concavité** : (6.3) et (6.4) dans (6.2)

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2S(U, V) \quad (6.5)$$

La condition globale de concavité (6.5) signifie que l'entropie $S(U, V)$ est globalement une fonction concave de l'énergie interne U .

- Condition globale de concavité de l'entropie : (6.5)

$$\frac{1}{2} \left(S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \right) < S(U, V) \quad (6.5)$$



- ② **Volumes initiaux différents** : conditions initiales avec des énergies internes identiques et des volumes différents.

$$U_1 = U_2 = U \quad \text{et} \quad V_1 = V - \Delta V \quad \text{et} \quad V_2 = V + \Delta V \quad (6.6)$$

- **Entropie finale** : (6.1) et (6.6) grandeur extensive

$$S(2U, 2V) = 2S(U, V) \quad (6.4)$$

- **Condition globale de concavité** : entropie

$$S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) \leq S(2U, 2V) \quad (6.2)$$

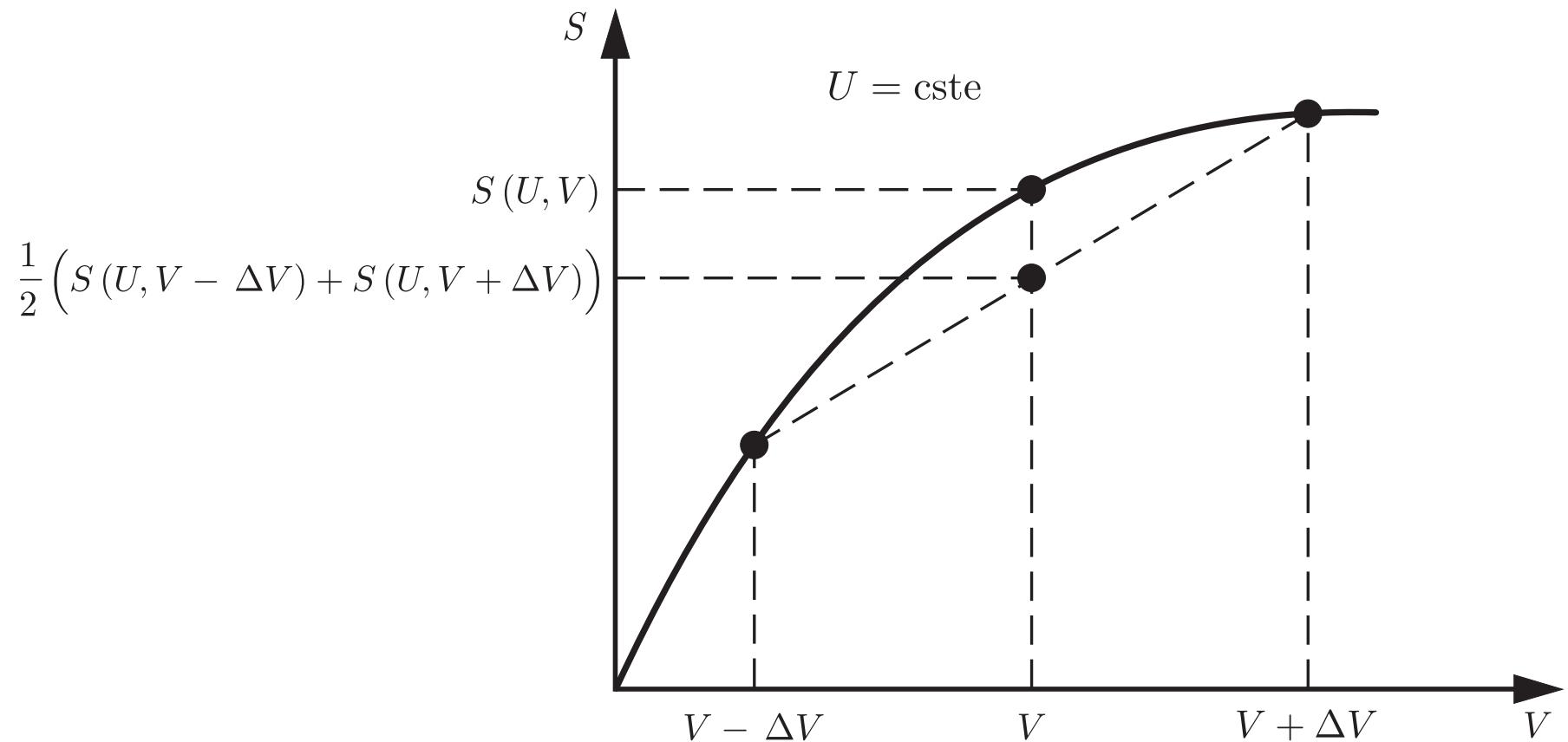
- **Condition globale de concavité** : (6.6) et (6.4) dans (6.2)

$$S(U, V - \Delta V) + S(U, V + \Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (6.7)$$

La condition globale de concavité (6.7) signifie que l'entropie $S(U, V)$ est globalement une fonction concave du volume V .

- Condition globale de concavité de l'entropie : (6.7)

$$\frac{1}{2} \left(S(U, V - \Delta V) + S(U, V + \Delta V) \right) < S(U, V) \quad (6.7)$$



③ **Energie internes et volumes initiaux différents : conditions initiales**

$$\begin{aligned} U_1 &= U - \Delta U & \text{et} & \quad U_2 = U + \Delta U \\ V_1 &= V - \Delta V & \text{et} & \quad V_2 = V + \Delta V \end{aligned} \tag{6.8}$$

- **Entropie finale :** (6.1) et (6.8) grandeur extensive

$$S(2U, 2V) = 2S(U, V) \tag{6.4}$$

- **Condition globale de concavité :** entropie

$$S(U_1, V_1) + S(U_2, V_2) \leq S(2U, 2V) \tag{6.2}$$

- **Condition globale de concavité :** (6.8) et (6.4) dans (6.2)

$$S(U - \Delta U, V - \Delta V) + S(U + \Delta U, V + \Delta V) \leq 2S(U, V) \tag{6.9}$$

La condition globale de concavité (6.9) signifie que l'entropie $S(U, V)$ est globalement une fonction concave de l'énergie interne U et du volume V .

- **Conditions locales** : pour décrire des transitions de phase, caractérisées par des discontinuités des dérivées partielles des variables d'état U , S et V , il est nécessaire de déterminer également les conditions locales de concavité de l'entropie S .
- **Conditions locales et globales** : les conditions locales sont définies dans le voisinage d'un point dans l'espace des états (U, S, V) , alors que les conditions globales sont définies sur tout l'espace. Les conditions locales de concavité, qui doivent être satisfaites pour $\Delta U \rightarrow 0$ et $\Delta V \rightarrow 0$, sont moins restrictives que les conditions globales de concavité qui doivent être satisfaites pour tout ΔU et ΔV .
- **Condition globale de concavité de l'entropie** : S par rapport à U

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2 S(U, V) \quad (6.5)$$

- **Développement limité de l'entropie** : au deuxième ordre en ΔU autour de $S(U, V)$

$$S(U \pm \Delta U, V) \simeq S(U, V) \pm \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \Delta U + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 \quad (6.8)$$

6.2.2 Conditions locales de concavité

- Condition locale de concavité de l'entropie : (6.10)

$$\lim_{\Delta U \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta U^2} \left(S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) - 2S(U, V) \right) \leq 0$$

- Condition locale de concavité de l'entropie : (6.8) dans (6.10)

$$\lim_{\Delta U \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta U^2} \left(\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 \right) \leq 0$$

- Condition globale de concavité de l'entropie : S par rapport à V

$$S(U, V - \Delta V) + S(U, V + \Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (6.7)$$

- Développement limité de l'entropie : au deuxième ordre en ΔV autour de $S(U, V)$

$$S(U, V \pm \Delta V) \simeq S(U, V) \pm \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \quad (6.9)$$

- Condition locale de concavité de l'entropie : (6.11)

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V^2} \left(S(U, V - \Delta V) + S(U, V + \Delta V) - 2S(U, V) \right) \leq 0$$

6.2.2 Conditions locales de concavité

- Condition locale de concavité de l'entropie : (6.9) dans (6.11)

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V^2} \left(\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) \leq 0$$

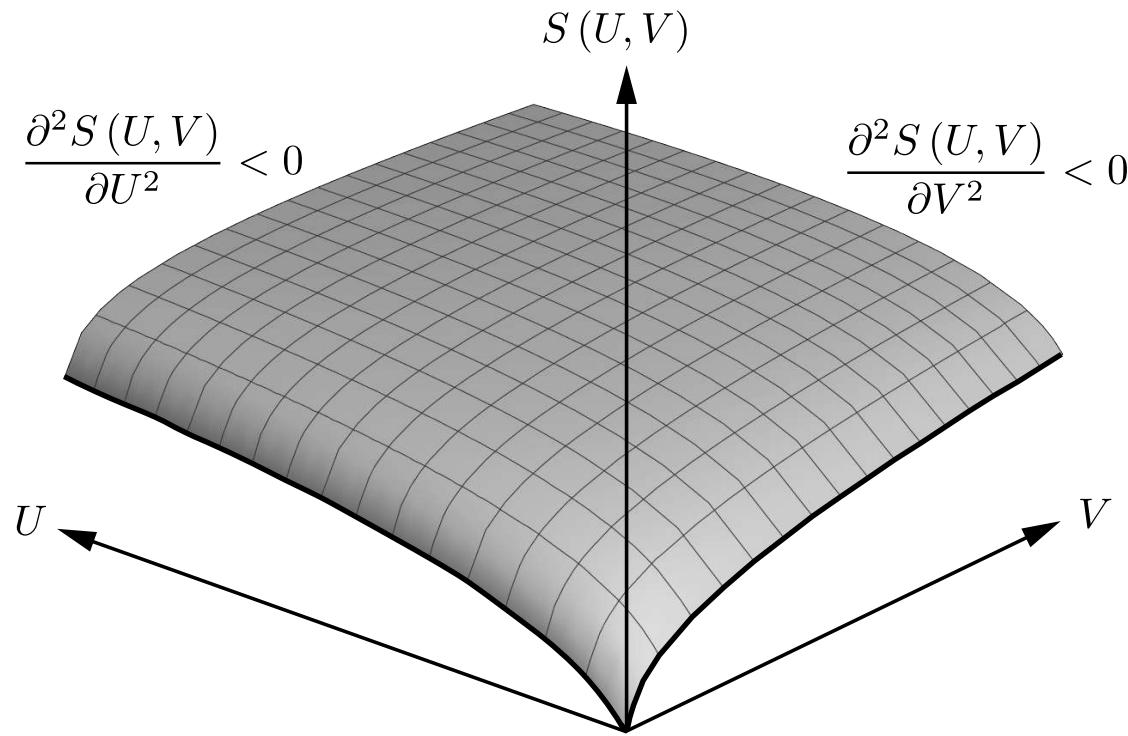
- Conditions locales de concavité de l'entropie :

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \leq 0 \quad (6.12)$$

- Courbure de Gauss positive : de la surface $S(U, V)$ dans l'espace des états (U, S, V)

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (6.13)$$

En application, on établira la condition (6.13) en faisant un développement limité au 2^e ordre en ΔU et ΔV de la condition globale de concavité (6.9).



- **Courbure de Gauss** : déterminant de la matrice hessienne de l'entropie

$$\det(H(S)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \end{vmatrix} \geqslant 0 \quad (6.14)$$

6.3 Convexité de l'énergie interne

- 6.3.1 Conditions globales de convexité
- 6.3.2 Conditions locales de convexité

- **Convexité de l'énergie interne** : l'énergie interne $U(S, V)$ est une fonction convexe de l'entropie S et du volume V dans l'espace des états (U, S, V) .
- **Processus interne** : un système isolé est constitué de deux sous-systèmes simples 1 et 2 initialement séparés par une paroi. La paroi est ensuite retirée. Le système devient alors un système simple qui évolue vers un état d'équilibre final.
- **Variables d'état** :
 - ① **Etat initial** : entropie et volume (S_1, S_2, V_1, V_2)
 - ② **Etat final** : entropie et volume $(2S, 2V)$
- **Système isolé** : premier principe

$$U_1(S_1, V_1) + U_2(S_2, V_2) = U(2S, 2V) \quad (6.15)$$

- **Condition de concavité de l'entropie** : deuxième principe

$$S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \leq 2S(U, V) \quad (6.16)$$

- **Système isolé** : premier principe

$$U_1(S_1, V_1) + U_2(S_2, V_2) = U(2S, 2V) \quad (6.15)$$

- **Condition de concavité de l'entropie** : deuxième principe

$$S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2) \leq 2S(U, V) \quad (6.16)$$

- **Energie interne** : fonction croissante de l'entropie et fct. du volume

$$U\left(S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2), V_1 + V_2\right) \leq U\left(2S(U, V), 2V\right) \quad (6.17)$$

- **Energie interne** : écriture allégée (6.17)

$$U(2S, 2V) \geq U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) \quad (6.18)$$

- **Condition de convexité de l'énergie interne** : (6.15) dans (6.18)

$$U_1(S_1, V_1) + U_2(S_2, V_2) \geq U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) \quad (6.19)$$

- ① **Entropies initiales différentes** : conditions initiales avec des entropies différentes et des volumes identiques.

$$S_1 = S - \Delta S \quad \text{et} \quad S_2 = S + \Delta S \quad \text{et} \quad V_1 = V_2 = V$$

- **Energie interne finale** : grandeur extensive

$$U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) = U(2S, 2V) = 2U(S, V) \quad (6.20)$$

- **Condition globale de convexité** : énergie interne

$$U(S_1, V_1) + U(S_2, V_2) \geq U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) \quad (6.19)$$

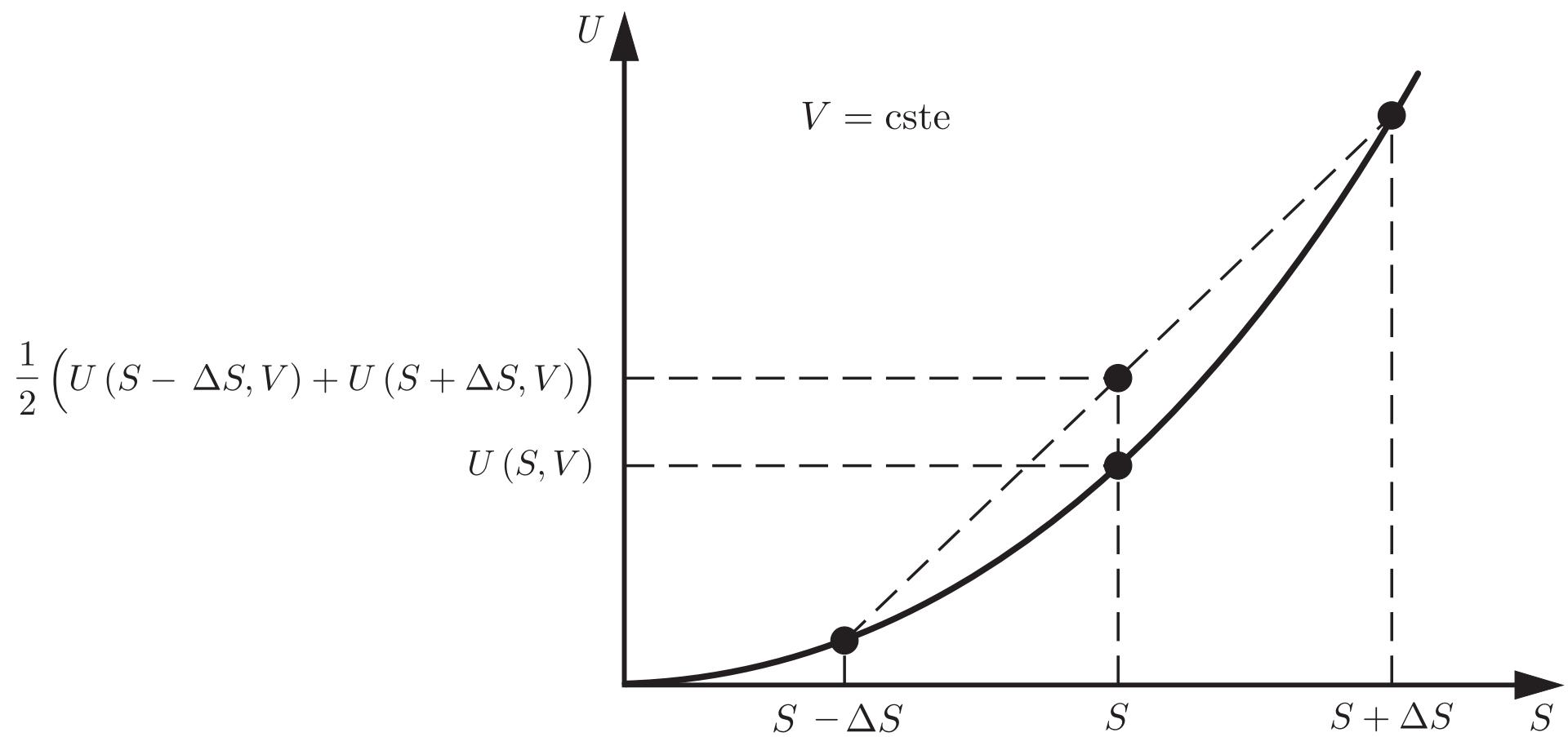
- **Condition globale de convexité** : (6.20) dans (6.19)

$$U(S - \Delta S, V) + U(S + \Delta S, V) \geq 2U(S, V) \quad (6.21)$$

La condition globale de concavité (6.21) signifie que l'énergie interne $U(S, V)$ est globalement une fonction convexe de l'entropie S .

- Condition globale de convexité de l'énergie interne :

$$\frac{1}{2} \left(U(S - \Delta S, V) + U(S + \Delta S, V) \right) > U(S, V) \quad (6.21)$$



- ② **Volumes initiaux différents** : conditions initiales avec des entropies identiques et des volumes différents.

$$S_1 = S_2 = S \quad \text{et} \quad V_1 = V - \Delta V \quad \text{et} \quad V_2 = V + \Delta V$$

- **Energie interne finale** : grandeur extensive

$$U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) = U(2S, 2V) = 2U(S, V) \quad (6.20)$$

- **Condition globale de convexité** : énergie interne

$$U(S_1, V_1) + U(S_2, V_2) \geq U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) \quad (6.19)$$

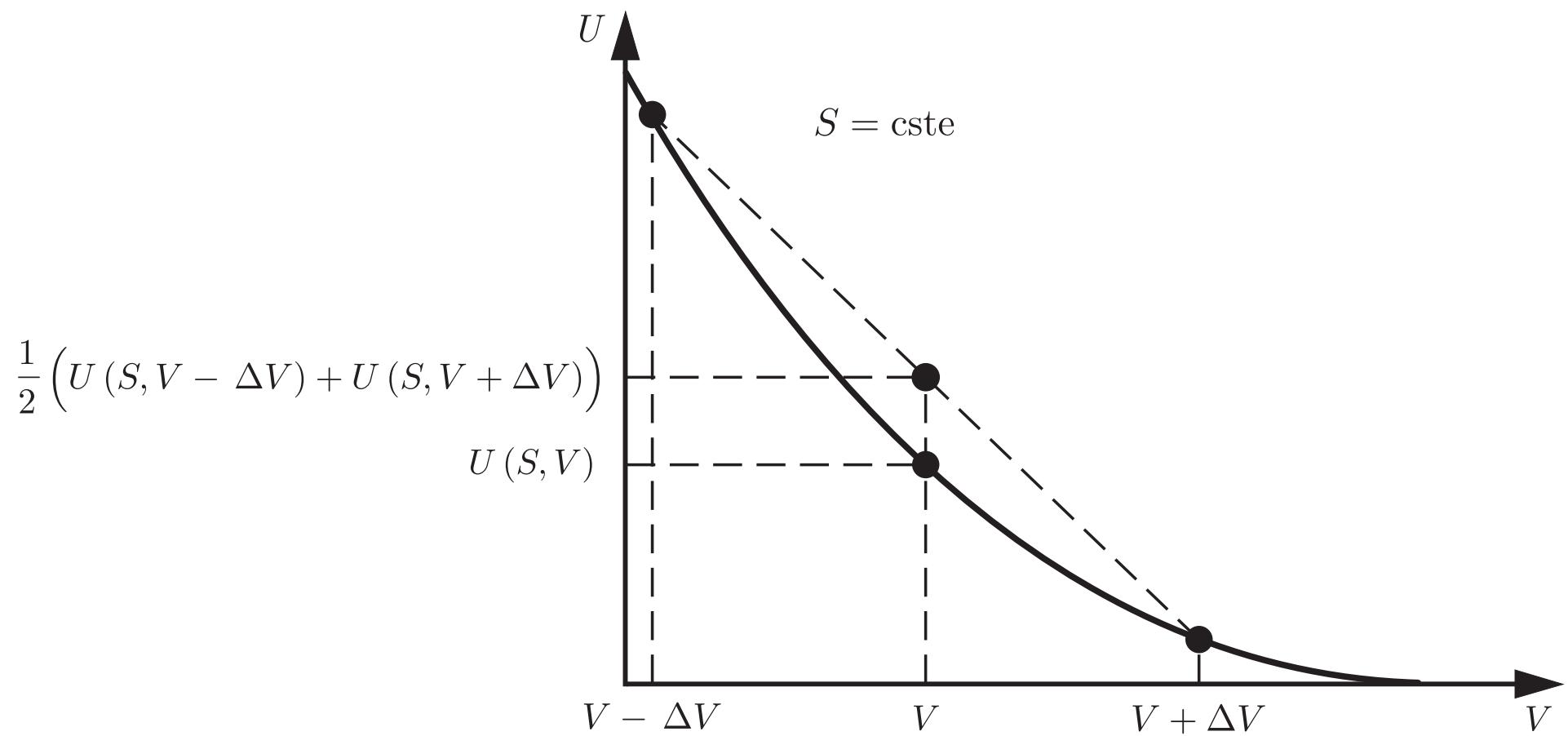
- **Condition globale de convexité** : (6.20) dans (6.19)

$$U(S, V - \Delta V) + U(S, V + \Delta V) \geq 2U(S, V) \quad (6.22)$$

La condition globale de convexité (6.22) signifie que l'énergie interne $U(S, V)$ est globalement une fonction convexe du volume V .

- Condition globale de convexité de l'énergie interne :

$$\frac{1}{2} \left(U(S, V - \Delta V) + U(S, V + \Delta V) \right) > U(S, V) \quad (6.22)$$



③ **Entropies et volumes initiaux différents : conditions initiales**

$$S_1 = S - \Delta S \quad \text{et} \quad S_2 = S + \Delta S$$

$$V_1 = V - \Delta V \quad \text{et} \quad V_2 = V + \Delta V$$

● **Energie interne finale : grandeur extensive**

$$U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) = U(2S, 2V) = 2U(S, V) \quad (6.20)$$

● **Condition globale de convexité : énergie interne**

$$U(S_1, V_1) + U(S_2, V_2) \geq U(S_1 + S_2, V_1 + V_2) \quad (6.19)$$

● **Condition globale de convexité : (6.20) dans (6.19)**

$$U(S - \Delta S, V - \Delta V) + U(S + \Delta S, V + \Delta V) \geq 2U(S, V) \quad (6.23)$$

La condition globale de convexité (6.23) signifie que l'énergie interne $U(S, V)$ est globalement une fonction convexe de l'entropie S et du volume V .

- **Conditions locales** : pour décrire des transitions de phase, caractérisées par des discontinuités des dérivées partielles des variables d'état U , S et V , il est nécessaire de déterminer également les conditions locales de convexité de l'énergie interne U .
- **Conditions locales et globales** : les conditions locales sont définies dans le voisinage d'un point dans l'espace des états (U, S, V) , alors que les conditions globales sont définies sur tout l'espace. Les conditions locales de convexité, qui doivent être satisfaites pour $\Delta S \rightarrow 0$ et $\Delta V \rightarrow 0$, sont moins restrictives que les conditions globales de convexité qui doivent être satisfaites pour tout ΔS et ΔV .

- **Condition globale de convexité de l'énergie interne** : U par rap. à S

$$U(S - \Delta S, V) + U(S + \Delta S, V) \geq 2U(S, V) \quad (6.21)$$

- **Développement limité de l'énergie interne** : au deuxième ordre en ΔS autour de $U(S, V)$

$$U(S \pm \Delta S, V) \simeq U(S, V) \pm \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \Delta S + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 \quad (6.A)$$

- Condition locale de convexité de l'énergie interne : (6.B)

$$\lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta S^2} \left(U(S - \Delta S, V) + U(S + \Delta S, V) - 2U(S, V) \right) \geq 0$$

- Condition locale de convexité de l'énergie interne : (6.A) dans (6.B)

$$\lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta S^2} \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 \right) \geq 0$$

- Condition globale de convexité de l'énergie interne : U par rap. à V

$$U(S, V - \Delta V) + U(S, V + \Delta V) \geq 2U(S, V) \quad (6.22)$$

- Développement limité de l'énergie interne : au deuxième ordre en ΔV autour de $U(S, V)$

$$U(S, V \pm \Delta V) \simeq U(S, V) \pm \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \quad (6.C)$$

- Condition locale de convexité de l'énergie interne : (6.D)

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V^2} \left(U(S, V - \Delta V) + U(S, V + \Delta V) - 2U(S, V) \right) \geq 0$$

- Condition locale de convexité de l'énergie interne : (6.C) dans (6.D)

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V^2} \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) \geq 0$$

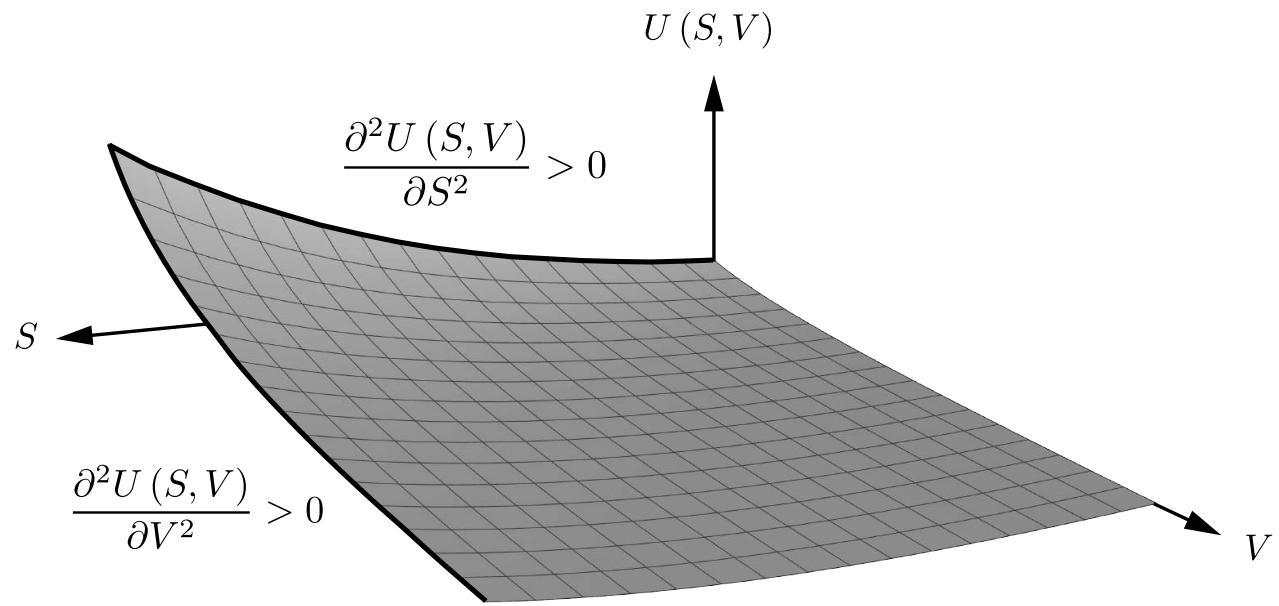
- Conditions locales de convexité de l'énergie interne :

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \geq 0 \quad (6.24)$$

- Courbure de Gauss positive : de la surface $U(S, V)$ dans l'espace des états (U, S, V)

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (6.25)$$

En application, on établira la condition (6.25) en faisant un développement limité au 2^e ordre en ΔS et ΔV de la condition globale de convexité (6.23).



- **Courbure de Gauss** : dét. de la matrice hessienne de l'énergie interne

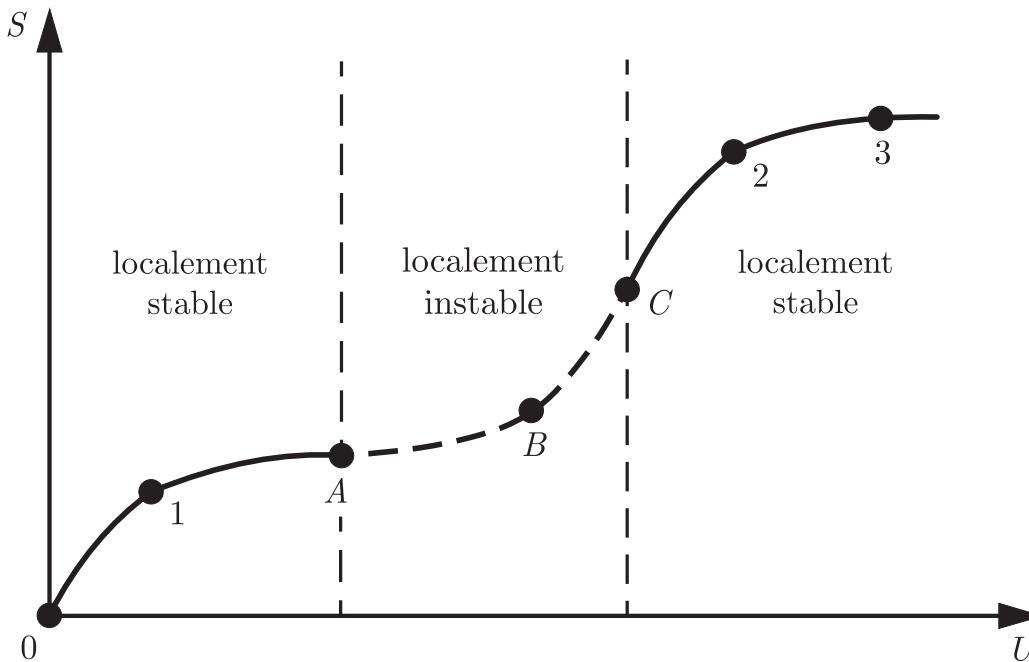
$$\det(H(U)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \end{vmatrix} \geqslant 0 \quad (6.26)$$

6.4 Stabilité et entropie

6.4.1 Critères de stabilité de l'entropie

6.4.2 Etats stables tangents à l'entropie

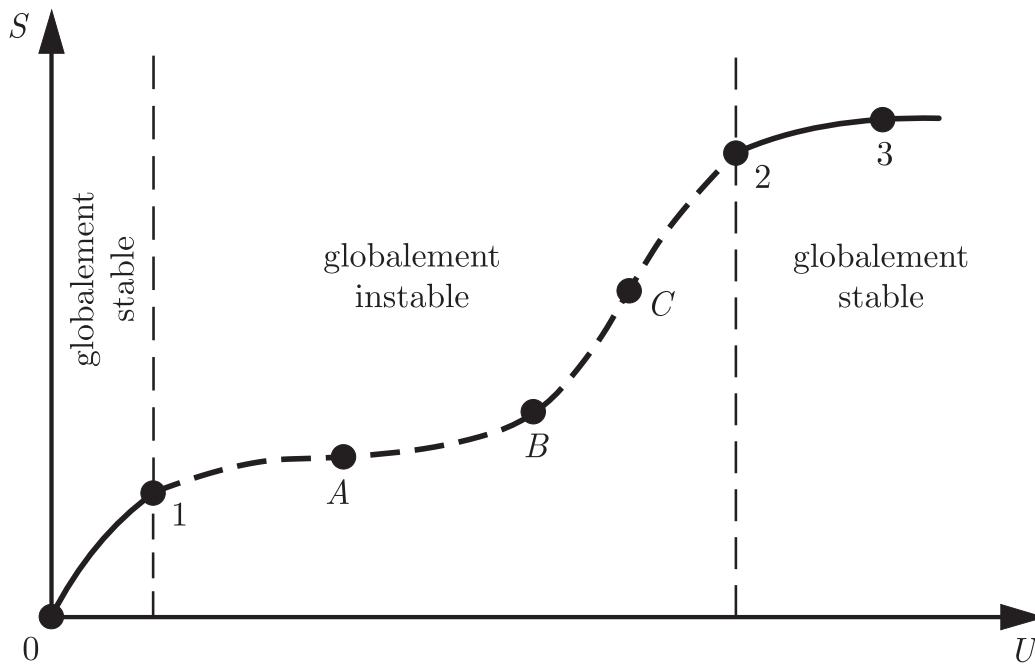
- **Entropie et stabilité :** la stabilité d'une quantité de matière dans un certain état dépend du signe de la courbure de l'entropie $S(U, V)$ par rapport aux variables d'état énergie interne U et volume V dans l'espace des états (U, S, V) .
- **Critères de stabilité de l'entropie :**
 - ① **Critère de stabilité par rapport à l'énergie interne :** on choisit une équation d'état $S(U, V)$ telle que la dérivée partielle seconde de l'entropie S par rapport à l'énergie interne U change de signe en fonction de la valeur de U .
 - ② **Critère de stabilité par rapport au volume :** on choisit une équation d'état $S(U, V)$ telle que la dérivée partielle seconde de l'entropie S par rapport au volume V change de signe en fonction de la valeur de V .
- **Démarche :** on établit d'abord le critère de stabilité de l'entropie $S(U, V)$ par rapport à l'énergie interne U . Le critère de stabilité par rapport au volume V est alors obtenu de manière analogue en remplaçant U par V .



- **Critère de stabilité locale de l'entropie : états stables**

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \leqslant 0 \quad (\text{courbure locale négative ou nulle}) \quad (6.12)$$

- ① **Stable** : du point 0 au point A (point d'inflexion) et du point C (point d'inflexion) au point 3 car le critère de stabilité locale (6.12) est satisfait.
- ② **Instable** : du point A au point C car le critère de stabilité locale (6.12) n'est pas satisfait.

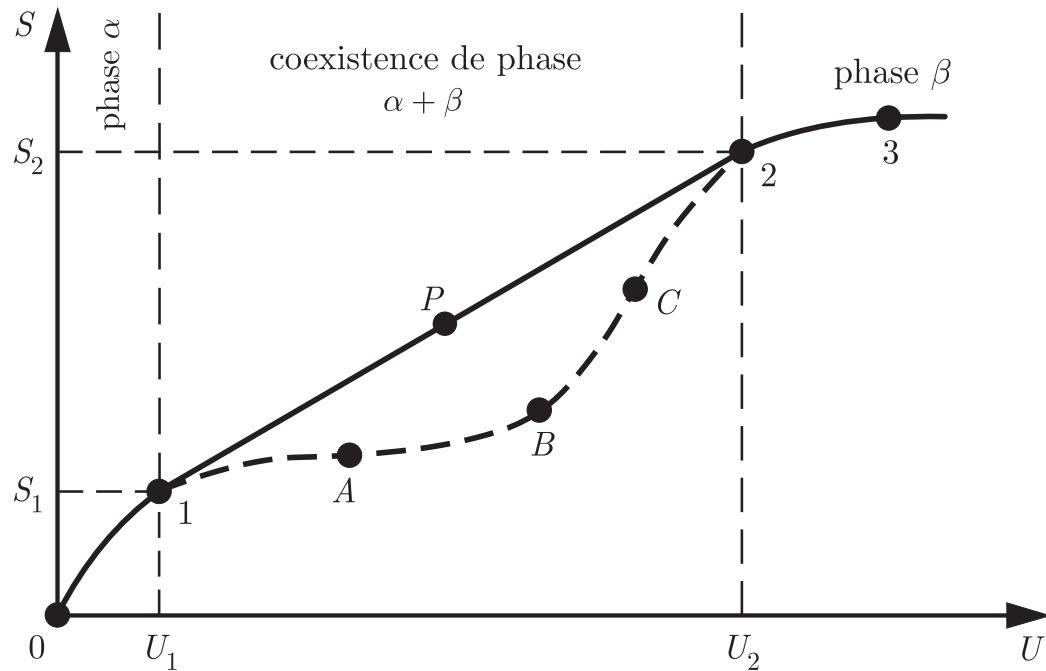


- **Critère de stabilité globale de l'entropie : états stables**

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2 S(U, V) \quad (6.7)$$

(courbure globale négative ou nulle)

- ① **Stable** : du point 0 au point 1 (point de tangence) et du point 2 (point de tangence) au point 3 car le critère de stabilité globale (6.26) est satisfait.
- ② **Instable** : du point 1 au point 2 car le critère de stabilité globale (6.26) n'est pas satisfait.



- **Limite de stabilité locale** : courbure nulle : segment de droite

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} = 0 \quad (6.27)$$

- **Limite de stabilité globale** : tangente à S entre 1 et 2 où $\lambda \in [0, 1]$

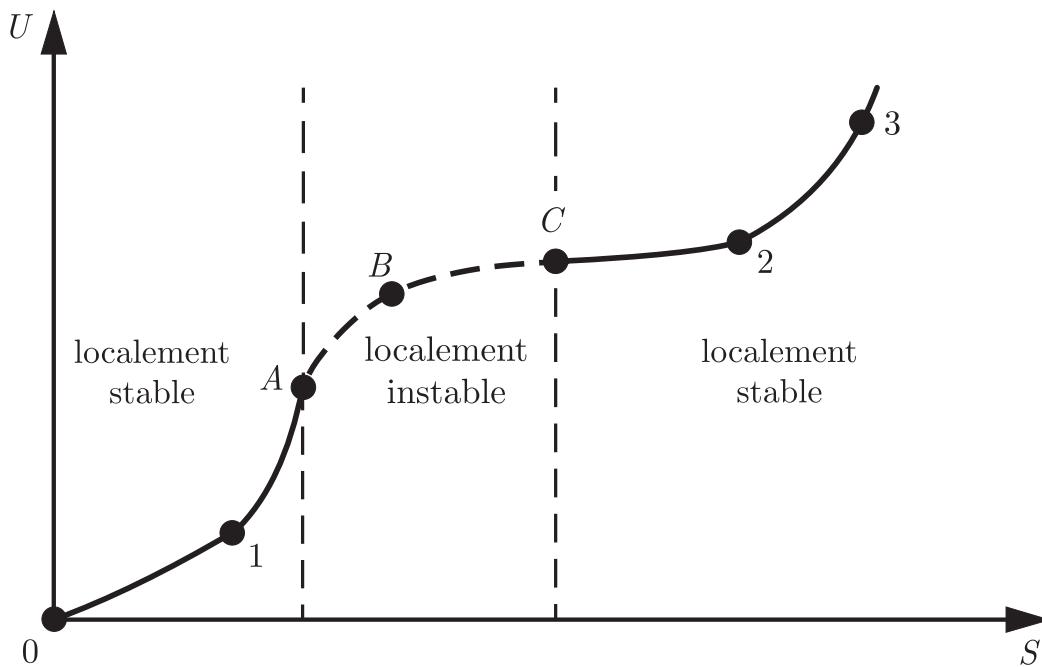
$$S(U, V) = S(U_1, U_2, V_1, V_2, \lambda) = (1 - \lambda) S(U_1, V_1) + \lambda S(U_2, V_2) \quad (6.28)$$

- **Transition de phase** : la tangente représente une transition d'une phase α où $U \leq U_1$ et $S \leq S_1$ à une phase β où $U \geq U_2$ et $S \geq S_2$.

6.5 Stabilité et potentiels thermodynamiques

- 6.5.1 Critères de stabilité de l'énergie interne
- 6.5.2 Etats stables tangents à l'énergie interne
- 6.5.3 Température et pression d'une transition de phase
- 6.5.4 Critères de stabilité des potentiels thermodynamiques

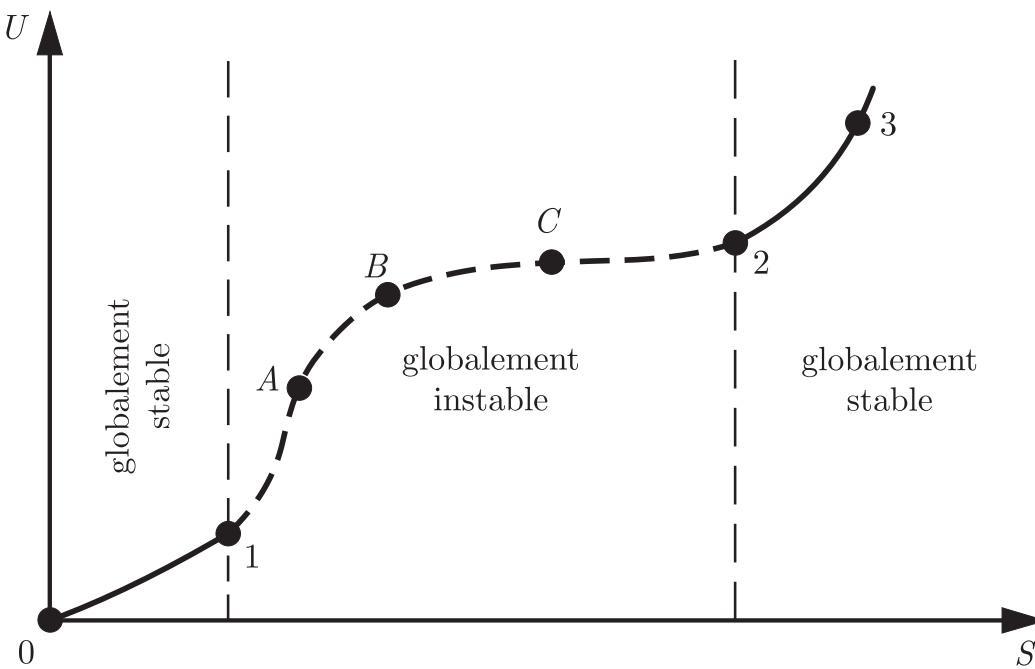
- **Energie interne et stabilité** : la stabilité d'une quantité de matière dans un certain état dépend du signe de la courbure de l'énergie interne $U(S, V)$ par rapport aux variables d'état entropie S et volume V dans l'espace des états (U, S, V) .
- **Critères de stabilité de l'énergie interne** :
 - ① **Critère de stabilité par rapport à l'entropie** : on choisit une équation d'état $U(S, V)$ telle que la dérivée partielle seconde de l'énergie interne U par rapport à l'entropie S change de signe en fonction de la valeur de S .
 - ② **Critère de stabilité par rapport au volume** : on choisit une équation d'état $U(S, V)$ telle que la dérivée partielle seconde de l'énergie interne U par rapport au volume V change de signe en fonction de la valeur de V .
- **Démarche** : on établit d'abord le critère de stabilité de l'énergie interne $U(S, V)$ par rapport à l'entropie S . Le critère de stabilité par rapport au volume V est alors obtenu de manière analogue en remplaçant S par V .



- **Critère de stabilité locale de l'énergie interne :** états stables

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \geqslant 0 \quad (\text{courbure locale positive ou nulle}) \quad (6.15)$$

- ① **Stable** : du point 0 au point A (point d'infexion) et du point C (point d'infexion) au point 3 car le critère de stabilité locale (6.15) est satisfait.
- ② **Instable** : du point A au point C car le critère de stabilité locale (6.15) n'est pas satisfait.

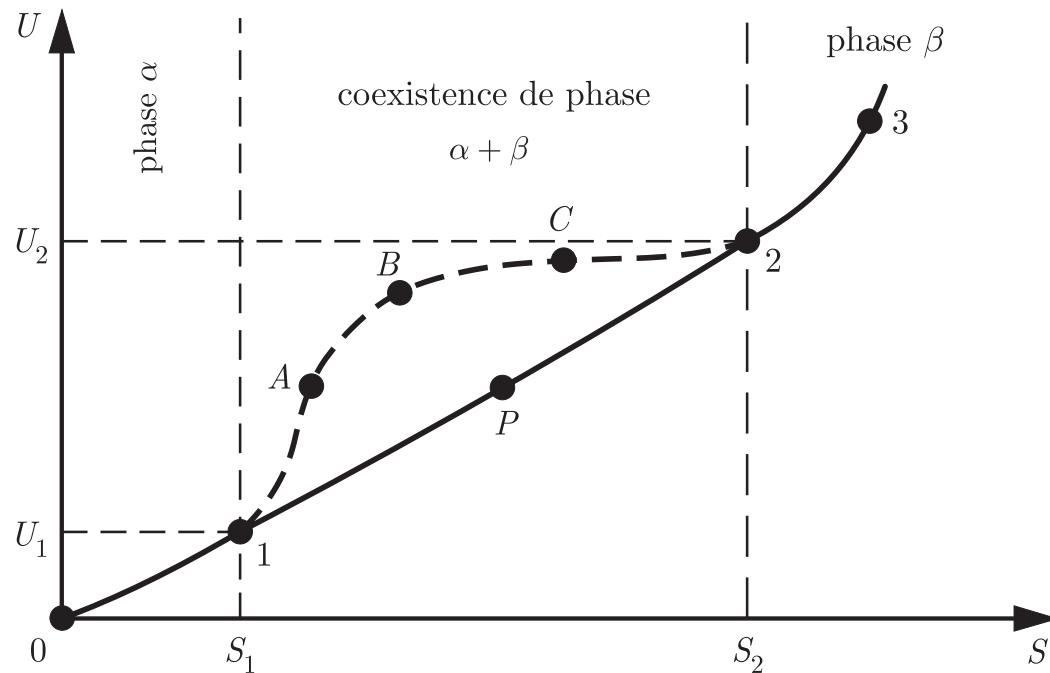


- **Critère de stabilité globale de l'énergie interne :** états stables

$$U(S - \Delta S, V) + U(S + \Delta S, V) \geq 2U(S, V) \quad (6.29)$$

(courbure globale positive ou nulle)

- ① **Stable** : du point 0 au point 1 (point de tangence) et du point 2 (point de tangence) au point 3 car le critère de stabilité globale (6.29) est satisfait.
- ② **Instable** : du point 1 au point 2 car le critère de stabilité globale (6.29) n'est pas satisfait.



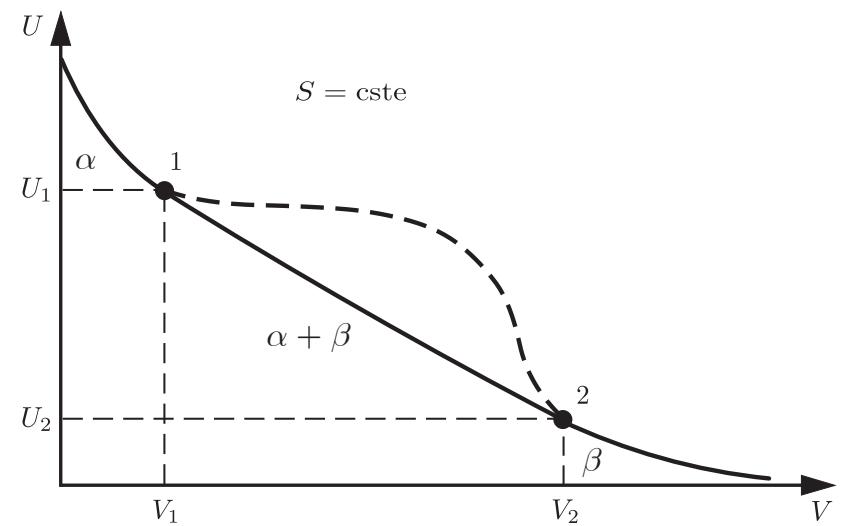
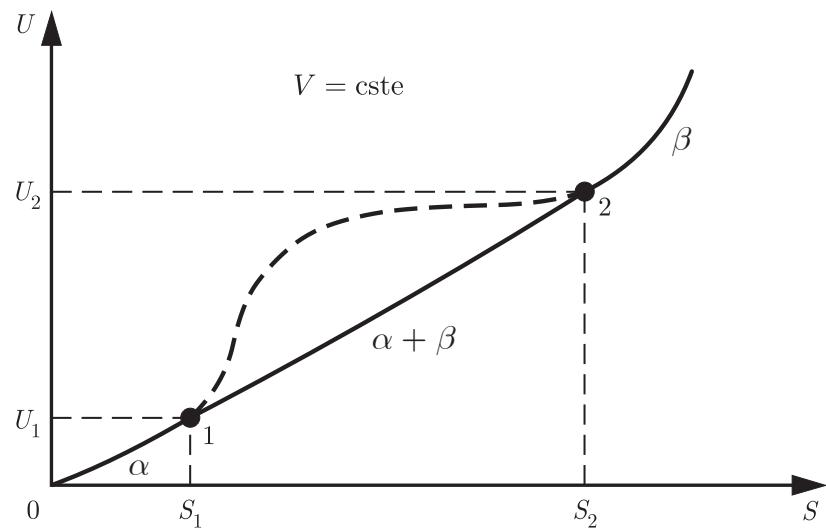
- **Limite de stabilité locale** : courbure nulle : segment de droite

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} = 0 \quad (6.30)$$

- **Limite de stabilité globale** : tangente à U entre 1 et 2 où $\lambda \in [0, 1]$

$$U(S, V) = U(S_1, S_2, V_1, V_2, \lambda) = (1 - \lambda) U(S_1, V_1) + \lambda U(S_2, V_2) \quad (6.31)$$

- **Transition de phase** : la tangente représente une transition d'une phase α où $S \leq S_1$ et $U \leq U_1$ à une phase β où $S \geq S_2$ et $U \geq U_2$. Cette transition de phase a lieu à température T et pression p constantes.



- **Température** : transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$: pente constante de la ligne de coexistence des phases α et β sur le diagramme US :

$$T = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = \frac{U(S_2, V_2) - U(S_1, V_1)}{S_2 - S_1} = \frac{U_2 - U_1}{S_2 - S_1} = \text{cste} \quad (6.32)$$

- **Pression** : transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$: opposé de la pente constante de la ligne de coexistence des phases α et β sur le diagramme UV : (6.33)

$$p = -\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = -\frac{U(S_2, V_2) - U(S_1, V_1)}{V_2 - V_1} = -\frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1} = \text{cste}$$

- Convexité locale de l'énergie interne : (5.10) dans (6.15)

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} = \frac{\partial T(S, V)}{\partial S} = T \left(T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right)^{-1} = \frac{T}{C_V} \geqslant 0 \quad (6.34)$$

- Capacité thermique isochore : (6.34)

$$C_V \geqslant 0 \quad (6.35)$$

- Convexité locale de l'énergie interne : (5.25) dans (6.22) : (6.34)

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} = -\frac{\partial p(S, V)}{\partial V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} \right)^{-1} = \frac{1}{\chi_S V} \geqslant 0$$

- Coefficient de compressibilité isentropique : (6.34)

$$\chi_S \geqslant 0 \quad (6.36)$$

- Relations de Mayer et de Reech : (5.39) et (5.53)

$$C_p(C_p - C_V) = \frac{\alpha_p^2 C_V}{\chi_S} TV \geqslant 0 \quad (6.37)$$

- Relations de Mayer et de Reech :

$$C_p (C_p - C_V) = \frac{\alpha_p^2 C_V}{\chi_S} T V \geqslant 0 \quad (6.37)$$

① **Solution physique** : cohérente

$$C_p \geqslant C_V \geqslant 0$$

② **Solution mathématique** : incohérente

$$C_p \leqslant 0 \quad \text{et} \quad C_V \geqslant 0 \quad \text{ainsi si } C = C_V = C_p \quad \text{alors } C = 0$$

- Capacité thermique isobare :

$$C_p \geqslant C_V \geqslant 0 \quad (6.38)$$

- Coefficient de compressibilité isotherme : (6.36) et (6.38) dans (5.53)

$$\chi_T = \frac{C_p}{C_V} \chi_S \geqslant \chi_S \geqslant 0 \quad (6.39)$$

- Concavité locale de l'énergie libre : (5.10) et (6.35) : (6.40)

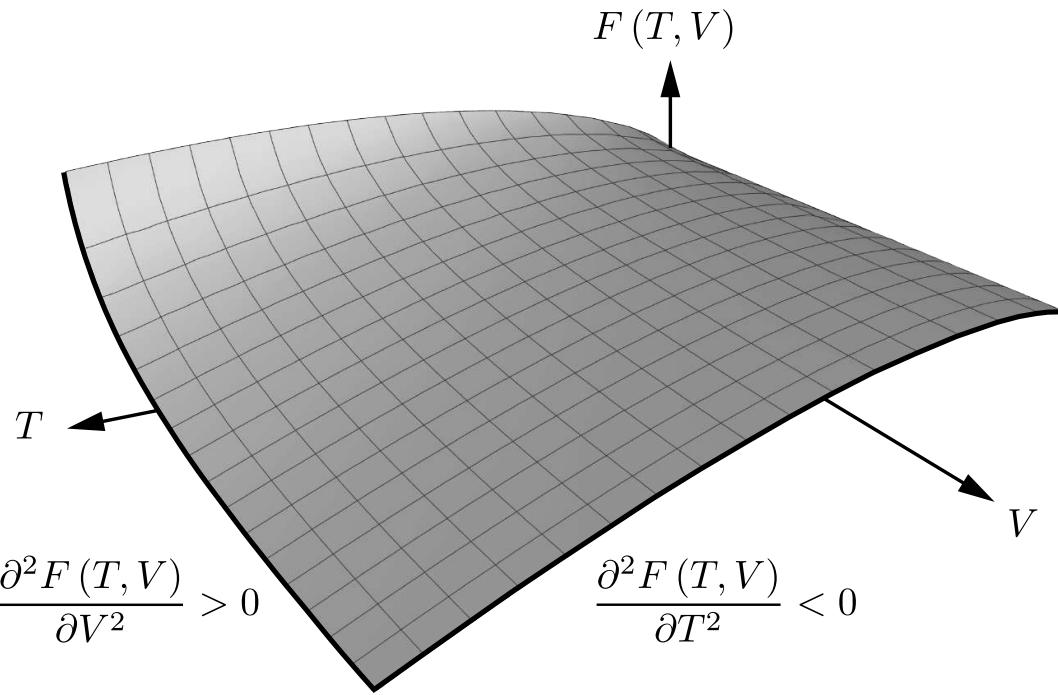
$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} = -\frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = -\frac{1}{T} \left(T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right) = -\frac{C_V}{T} \leqslant 0$$

- Convexité locale de l'énergie libre : (5.12) et (6.39) : (6.40)

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = -\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \right)^{-1} = \frac{1}{\chi_T V} \geqslant 0$$

- Courbure de Gauss négative : surface $F(T, V)$ dans l'espace des états

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} \right)^2 \leqslant 0 \quad (6.41)$$



- **Courbure de Gauss** : déterminant de la matrice hessienne de l'énergie libre

$$\det(H(F)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} \\ \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V \partial T} & \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \end{vmatrix} \leqslant 0 \quad (6.42)$$

- Convexité locale de l'enthalpie : (5.22) et (6.38) : (6.43)

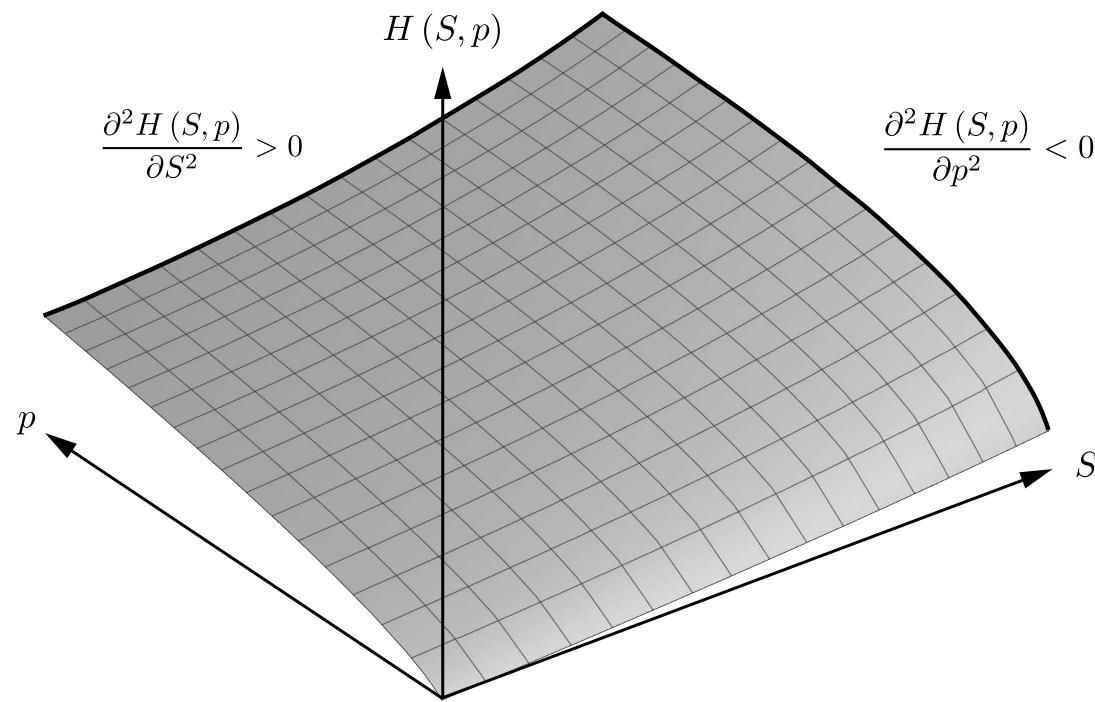
$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} = \frac{\partial T(S, p)}{\partial S} = T \left(T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right)^{-1} = \frac{T}{C_p} \geqslant 0$$

- Concavité locale de l'enthalpie : (5.52) et (6.36) : (6.43)

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} = \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} = -V \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} \right) = -\chi_S V \leqslant 0$$

- Courbure de Gauss négative : surface $H(S, p)$ dans l'espace des états

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S \partial p} \right)^2 \leqslant 0 \quad (6.44)$$



- **Courbure de Gauss** : déterminant de la matrice hessienne de l'enthalpie

$$\det(H(H)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S \partial p} \\ \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p \partial S} & \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} \end{vmatrix} \leqslant 0 \quad (6.45)$$

- Concavité locale de l'énergie libre de Gibbs : (5.22) et (6.38) : (6.46)

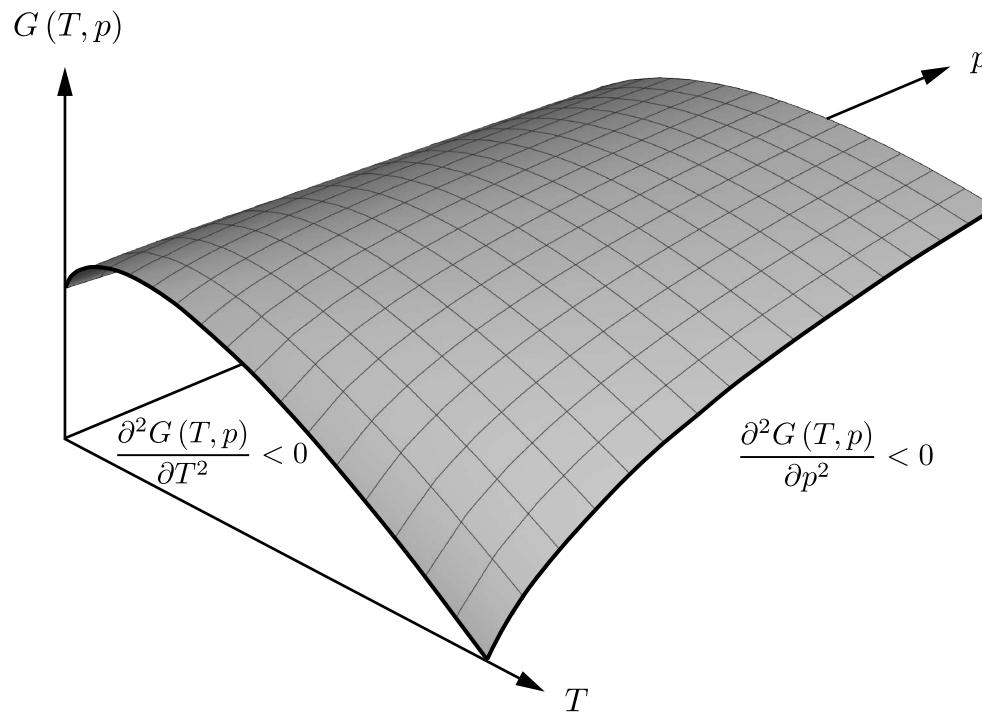
$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} = -\frac{\partial S(T, p)}{\partial T} = -\frac{1}{T} \left(T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right) = -\frac{C_p}{T} \leqslant 0$$

- Concavité locale de l'énergie libre de Gibbs : (5.12) et (6.39) : (6.46)

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} = \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} = -V \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \right) = -\chi_T V \leqslant 0$$

- Courbure de Gauss positive : surface $G(T, p)$ dans l'espace des états

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T \partial p} \right)^2 \geqslant 0 \quad (6.47)$$



- **Courbure de Gauss** : déterminant de la matrice hessienne de l'énergie libre de Gibbs

$$\det(H(G)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T \partial p} \\ \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p \partial T} & \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} \end{vmatrix} \geqslant 0 \quad (6.48)$$

- Courbure locale de l'énergie interne :

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \geq 0 \quad (6.15)$$

- Courbure locale de l'énergie libre :

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \geq 0 \quad (6.40)$$

- Courbure locale de l'enthalpie :

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} \leq 0 \quad (6.43)$$

- Courbure locale de l'énergie libre de Gibbs :

$$\frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2} \leq 0 \quad (6.46)$$

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

6.6 **Transitions de phase**

- 6.6.1 Types de transition de phase
- 6.6.2 Phases et coexistence de phase
- 6.6.3 Transitions de phases - solide, liquide et gaz
- 6.6.4 Diagramme de phases - solide, liquide et gaz
- 6.6.5 Point critique et phase fluide

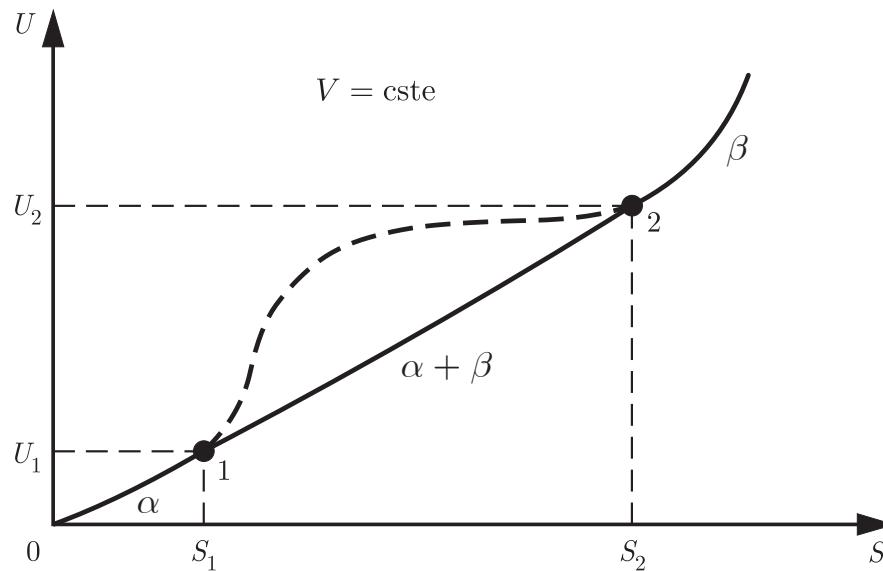
- **Phase** : une phase est un état de la matière qui occupe un sous-espace de l'espace des états caractérisé par des propriétés physiques particulières du système, noté avec des lettres grecques (α , β , etc...)
- **Transition de phase** : une transition de phase est le passage d'une phase instable vers une phase stable du système en réponse à un processus.
- **Classification d'Ehrenfest** : deux types de transitions de phase

① **Transitions de phase du premier ordre** : elles sont caractérisées par des discontinuités des dérivées premières de l'énergie libre de Gibbs G , c'est-à-dire l'entropie S et le volume V . C'est le cas des transitions de phase entre les états solide, liquide et gazeux.

$$S(T, p) = - \frac{\partial G(T, p)}{\partial T} \quad \text{et} \quad V(T, p) = \frac{\partial G(T, p)}{\partial p}$$

② **Transitions de phase du deuxième ordre** : elles sont caractérisées par des discontinuités des dérivées secondes de l'énergie libre de Gibbs G , c'est-à-dire la capacité thermique isobare C_p et le coefficient de compressibilité isotherme χ_T . C'est le cas des transitions de phase entre les états liquide et gazeux passant par le point critique.

$$C_p = -T \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial p^2}$$



- **Diagramme :** US : énergie interne - entropie : $V = \text{cste}$

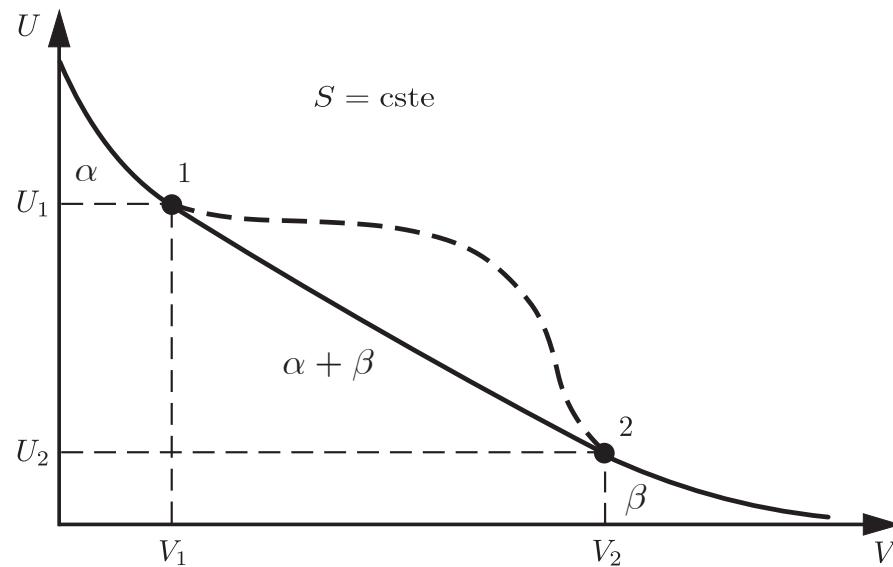
- ① **Phase pure :** (α) courbe entre $(0, 0)$ et (U_1, S_1)
- ② **Phase pure :** (β) courbe entre (U_2, S_2) et (∞, ∞)
- ③ **Coexistence de phases :** (α et β) ligne entre (U_1, S_1) et (U_2, S_2)

$$U(S, V) = U(S_1, S_2, V_1, V_2, \lambda) = (1 - \lambda) U(S_1, V_1) + \lambda U(S_2, V_2) \quad (6.31)$$

La proportion de chaque phase est donnée par une combinaison linéaire en fonction du paramètre $\lambda \in [0, 1]$.

- ④ **Température :** transition de phase : pente de la ligne de coexistence

$$T = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = \frac{U(S_2, V_2) - U(S_1, V_1)}{S_2 - S_1} = \frac{U_2 - U_1}{S_2 - S_1} = \text{cste} \quad (6.32)$$



- **Diagramme :** UV : énergie interne - volume : $S = \text{cste}$

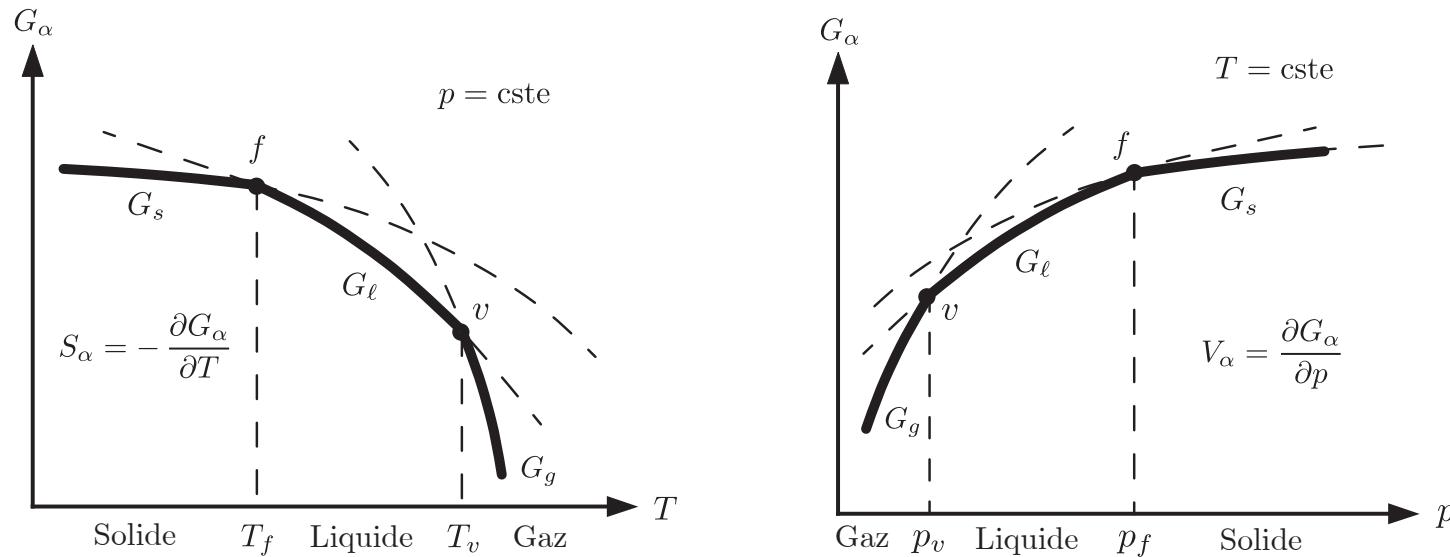
- ① **Phase pure :** (α) courbe entre $(0, 0)$ et (U_1, V_1)
- ② **Phase pure :** (β) courbe entre (U_2, V_2) et (∞, ∞)
- ③ **Coexistence de phases :** (α et β) ligne entre (U_1, V_1) et (U_2, V_2)

$$U(S, V) = U(S_1, S_2, V_1, V_2, \lambda) = (1 - \lambda) U(S_1, V_1) + \lambda U(S_2, V_2) \quad (6.31)$$

La proportion de chaque phase est donnée par une combinaison linéaire en fonction du paramètre $\lambda \in [0, 1]$.

- ④ **Pression :** transition de phase : – pente de la ligne de coexistence

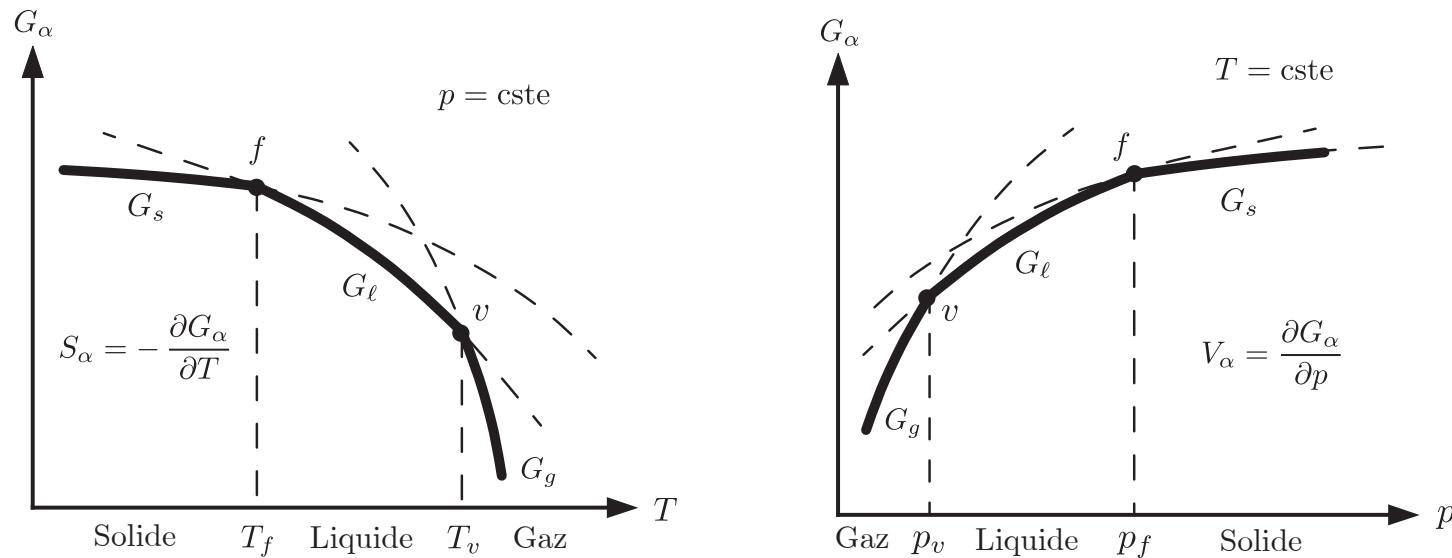
$$p = -\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = -\frac{U(S_2, V_2) - U(S_1, V_1)}{V_2 - V_1} = -\frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1} = \text{cste} \quad (6.33)$$



- À température T et pression p fixées, l'état d'équilibre stable minimise l'énergie libre de Gibbs G : $dG(T, p, \{N_\alpha\}) \leqslant 0$ (4.70)

$$G(T, p, \{N_\alpha\}) = \sum_{\alpha} G_\alpha(T, p, N_\alpha) = \sum_{\alpha} \mu_\alpha(T, p, N_\alpha) N_\alpha \quad (6.49)$$

- ➊ **Phase solide** : à température $T < T_f$ et à pression $p > p_f$, l'état stable qui minimise l'énergie libre de Gibbs G est l'état solide.
- ➋ **Phase liquide** : à température $T_f < T < T_v$ et à pression $p_v < p < p_f$, l'état stable qui minimise l'énergie libre de Gibbs G est l'état liquide.
- ➌ **Phase gazeuse** : à température $T > T_v$ et à pression $p < p_v$, l'état stable qui minimise l'énergie libre de Gibbs G est l'état gazeux.



- Concavité de l'énergie libre de Gibbs : $C_p \geqslant 0$ et $\chi_T \geqslant 0$ phase α

$$\frac{\partial^2 G_\alpha (T, p, N_\alpha)}{\partial T^2} \leqslant 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 G_\alpha (T, p, N_\alpha)}{\partial p^2} \leqslant 0 \quad (6.50)$$

- Pentes des diagrammes : entropie et le volume

$$S_\alpha (T, p, N_\alpha) = -\frac{\partial G_\alpha (T, p, N_\alpha)}{\partial T} > 0 \quad (6.51)$$

$$V_\alpha (T, p, N_\alpha) = \frac{\partial G_\alpha (T, p, N_\alpha)}{\partial p} > 0$$

- Discontinuité des pentes : transitions de phase du premier ordre

$$S_s < S_\ell < S_g \quad \text{et} \quad V_s < V_\ell < V_g \quad (\text{excepté H}_2\text{O}) \quad (6.52)$$

- A température T et pression p fixées, l'état d'équilibre stable minimise l'énergie libre de Gibbs G : $dG(T, p, \{N_\alpha\}) \leq 0$ (4.70)

$$\mu_\alpha(T, p, N_\alpha) = \frac{\partial G_\alpha(T, p, N_\alpha)}{\partial N_\alpha} \quad (4.43)$$

- La phase stable $\alpha \in \{s, \ell, g\}$ est celle dont le potentiel chimique μ_α est minimal.
- **Diagramme de phases** : (p, T)

① **Domaine de phase solide** : $\alpha = s$

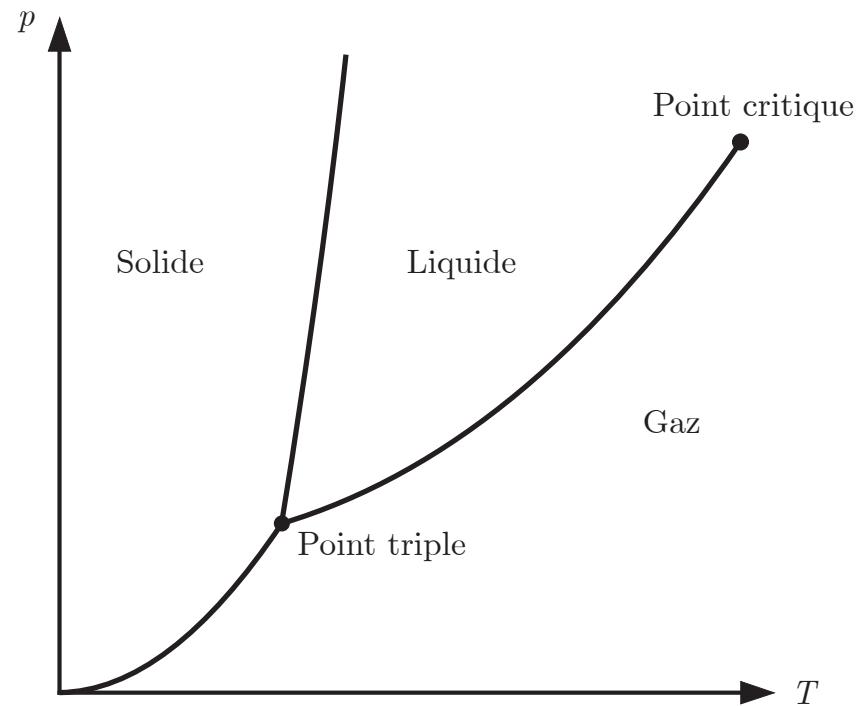
$$\mu_s \leq \mu_\ell \quad \text{et} \quad \mu_s \leq \mu_g \quad (6.54)$$

② **Domaine de phase liquide** : $\alpha = \ell$

$$\mu_\ell \leq \mu_g \quad \text{et} \quad \mu_\ell \leq \mu_s \quad (6.55)$$

③ **Domaine de phase gazeuse** : $\alpha = g$

$$\mu_g \leq \mu_s \quad \text{et} \quad \mu_g \leq \mu_\ell \quad (6.56)$$



1 Courbe de coexistence de phase :

$$\mu_s = \mu_\ell < \mu_g \quad (6.57)$$

2 Courbe de coexistence de phase :

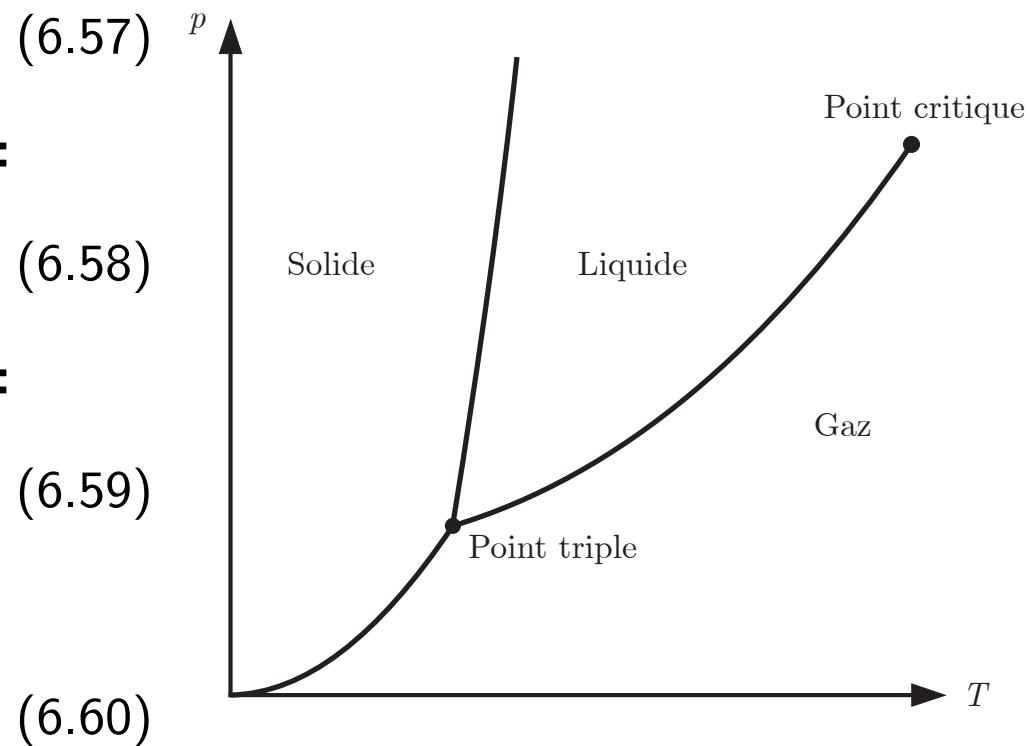
$$\mu_\ell = \mu_g < \mu_s \quad (6.58)$$

3 Courbe de coexistence de phase :

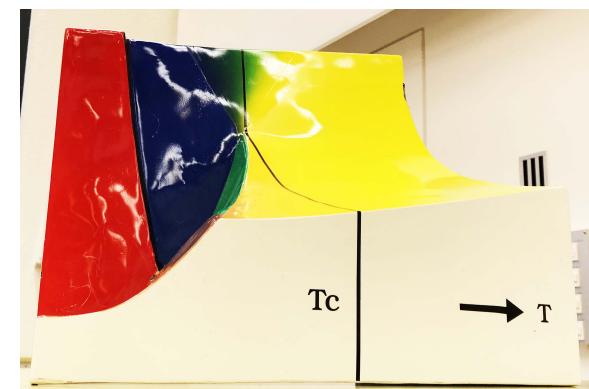
$$\mu_s = \mu_g < \mu_\ell \quad (6.59)$$

4 Point triple :

$$\mu_s = \mu_\ell = \mu_g \quad (6.60)$$



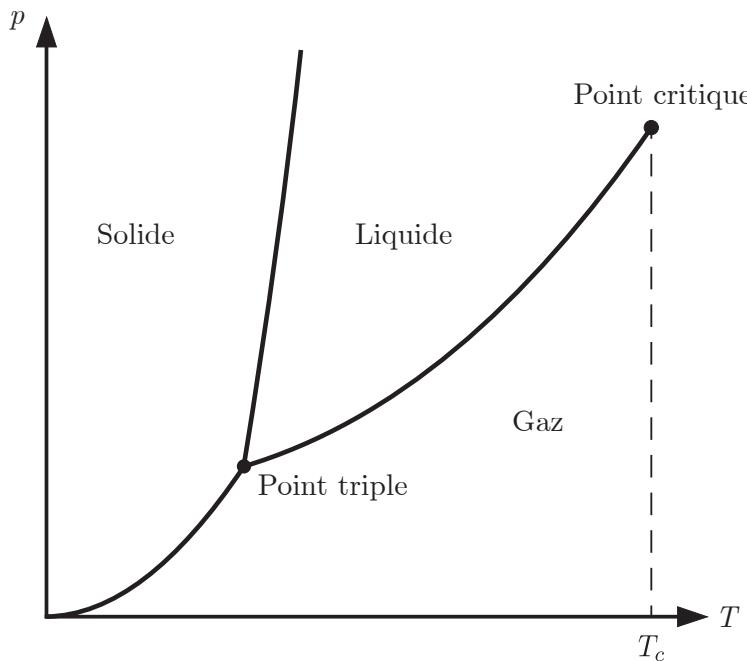
- Points triples : pour une substance donnée, il peut y avoir plusieurs phases solides ou liquides, et donc plusieurs points triples, mais il n'y a qu'une seule phase gazeuse.
- Point critique : au-delà d'une température T_c et d'une pression p_c , la courbe de coexistence de phase entre les phases liquide et gazeuse s'arrête brusquement en un point appelé le point critique.



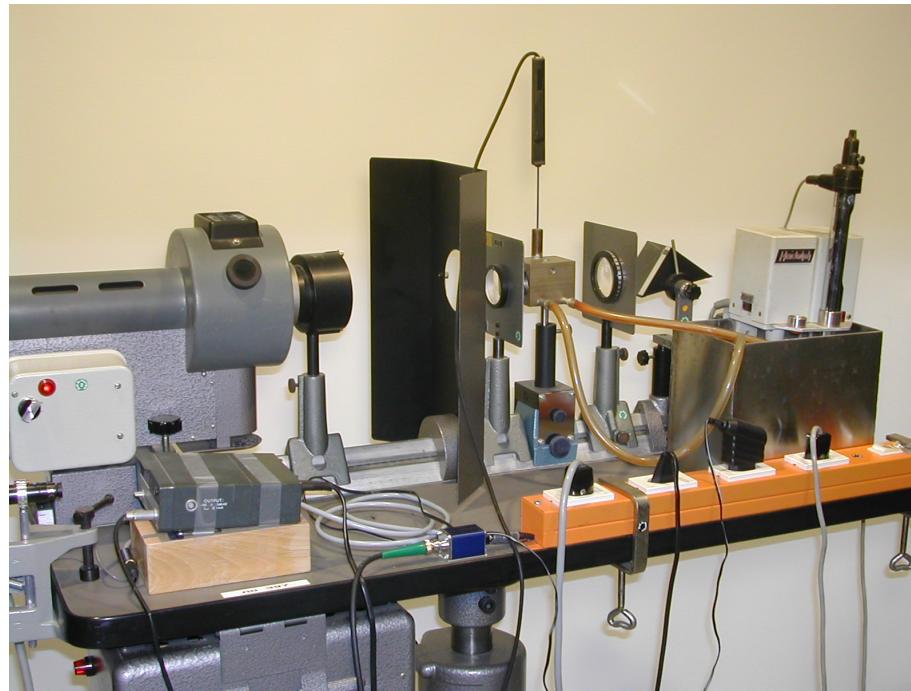
- **Diagramme de phase : (p, T)** - la phase solide est rouge, la phase liquide est bleue, la phase gazeuse est orange et la phase fluide est jaune.
 - ➊ **Gaz parfait** : une phase gazeuse unique (le gaz est un fluide parfait).
 - ➋ **CO_2** : la courbe de coexistence des phases solide et liquide a une pente positive. L'isotherme à température critique est la courbe noire.
 - ➌ **H_2O** : la courbe de coexistence des phases solide et liquide a une pente négative (anomalie). L'isotherme à température critique est la courbe noire.



- Le point triple de l'azote moléculaire N_2 est un point du diagramme de phase (T, p) défini par une pression $p_t = 12.6 \text{ kPa}$ et une température de $T_t = -210^\circ\text{C}$.
- Au point triple, les trois phases de l'azote moléculaire coexistent. La phase solide s , la phase liquide ℓ et la phase gazeuse g sont à l'équilibre chimique : $\mu_s = \mu_\ell = \mu_g$.



- **Transitions de phases : liquide-gaz**
 - ① **Température sous-critique** : ($T < T_c$) transition de phase du premier ordre à travers la courbe de coexistence de phase (discontinuité du volume et de l'entropie).
 - ② **Température critique** : ($T = T_c$) transition de phase du deuxième ordre à travers le point critique (continuité du volume et de l'entropie).
 - ③ **Température surcritique** : ($T > T_c$) pas de transition de phase au-delà du point critique.
- **Phase fluide** : le liquide et le gaz forment une seule phase fluide.



- On remplit une cellule vitrée d'une substance que l'on peut chauffer et comprimer.
 - ① On observe une transition de phase entre la phase gazeuse et la phase liquide en régime de température sous-critique ($T < T_c$).
 - ② On n'observe pas de transition de phase dans le fluide en régime de température surcritique ($T > T_c$).
 - ③ Au point critique ($T = T_c$), on a un mélange complet des phases liquide et gazeuse dont les indices de réfraction sont différents. La lumière ne parvient plus à traverser la substance : c'est l'opalescence critique.

6.7 Chaleur latente

6.7.1 Chaleur latente de fusion et de vaporisation

- **Chaleur latente** : chaleur fournie à la substance lors d'un processus à température constante d'un état initial i à un état final f .

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = T \int_{S_i}^{S_f} dS = T (S_f - S_i) = T \Delta S_{i \rightarrow f} \quad (2.41)$$

- **Chaleur latente de transition de phase** : chaleur $Q_{\alpha \rightarrow \beta}$ fournie à la substance lors d'une transition de phase à température T constante d'une phase initiale α à une phase finale β .

$$Q_{\alpha \rightarrow \beta} = \int_{\alpha}^{\beta} \delta Q = T \int_{S_{\alpha}}^{S_{\beta}} dS = T (S_{\beta} - S_{\alpha}) = T \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (6.61)$$

- ① **Chaleur latente de fusion** : chaleur $Q_{s \rightarrow \ell}$ fournie à la substance lors de la fusion à température T_f .

$$Q_{s \rightarrow \ell} = T_f (S_{\ell} - S_s) \quad (6.62)$$

- ② **Chaleur latente de vaporisation** : chaleur $Q_{\ell \rightarrow g}$ fournie à la substance lors de la vaporisation à température T_v .

$$Q_{\ell \rightarrow g} = T_v (S_g - S_{\ell}) \quad (6.62)$$

- **Transition de phase** : $\alpha \rightarrow \beta$

- ① $N_{\alpha \rightarrow \beta}$: nombre de moles effectuant la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$
- ② N_α : nombre de moles dans la phase initiale α
- ③ N_β : nombre de moles dans la phase finale β

- **Bilan** : de transition de phase

$$N_{\alpha \rightarrow \beta} = N_\alpha = N_\beta \quad (6.63)$$

- **Chaleur latente** : de transition de phase par mole (6.61) / (6.63)

$$\frac{Q_{\alpha \rightarrow \beta}}{N_{\alpha \rightarrow \beta}} = T \left(\frac{S_\beta}{N_\beta} - \frac{S_\alpha}{N_\alpha} \right) \quad (6.64)$$

- **Chaleur latente molaire** : de transition de phase

$$\ell_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{Q_{\alpha \rightarrow \beta}}{N_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (6.65)$$

- **Entropies molaires** :

$$s_\alpha = \frac{S_\alpha}{N_\alpha} \quad \text{et} \quad s_\beta = \frac{S_\beta}{N_\beta} \quad (6.66)$$

- **Chaleur latente molaire** : de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$
(6.65) et (6.66) dans (6.64)

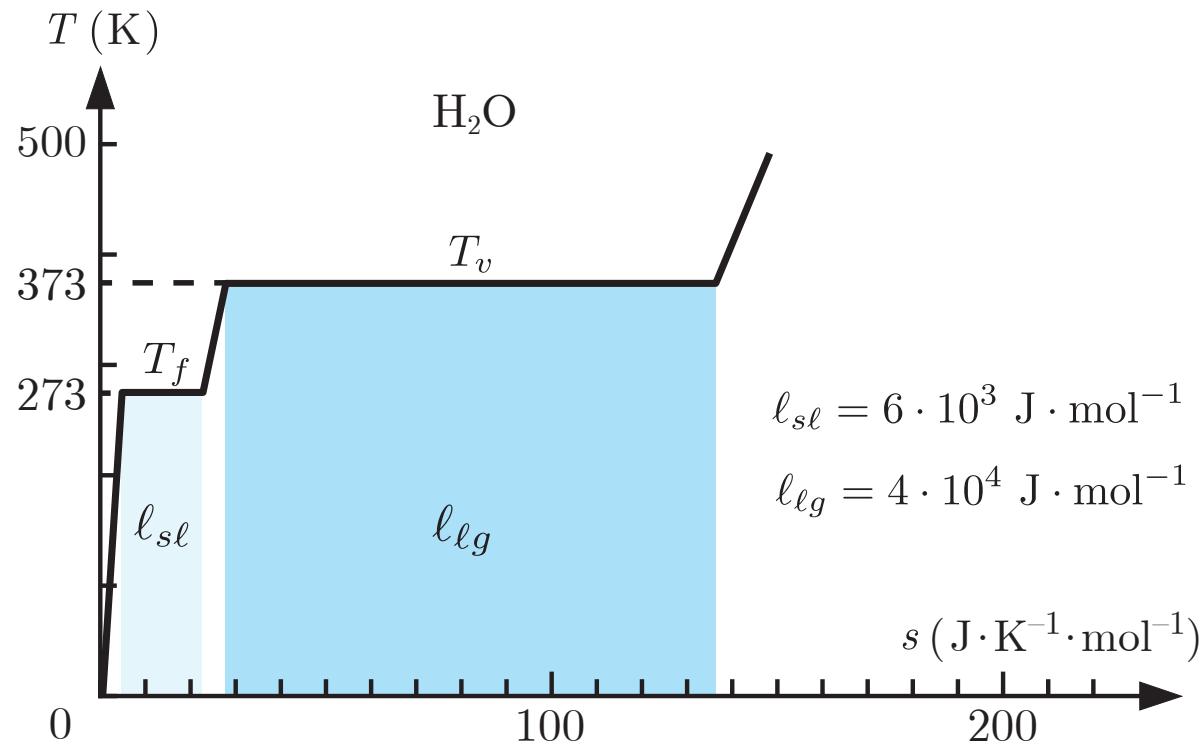
$$\ell_{\alpha \rightarrow \beta} = T (s_\beta - s_\alpha) \quad (6.67)$$

- **Notation** : lettres minuscules pour les grandeurs densitaires (molaires, volumiques, massiques).
- ① **Chaleur latente molaire de fusion** : chaleur fournie à une mole de substance lors de la fusion à température T_f .

$$\ell_{s \rightarrow \ell} = T_f (s_\ell - s_s) \quad (6.68)$$

- ② **Chaleur latente molaire de vaporisation** : chaleur fournie à une mole de substance lors de la vaporisation à température T_v .

$$\ell_{\ell \rightarrow g} = T_v (s_g - s_\ell) \quad (6.68)$$



- ① **Chaleur latente molaire de fusion de la glace** : surface rectangulaire bleu clair à température de fusion $T_f = 273 \text{ K}$

$$(\ell_{s \rightarrow \ell})_{\text{H}_2\text{O}} = T_f (s_\ell - s_s) = 6 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- ② **Chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau** : surface rectangulaire bleu foncé à température de vaporisation $T_v = 373 \text{ K}$

$$(\ell_{\ell \rightarrow g})_{\text{H}_2\text{O}} = T_v (s_g - s_\ell) = 4 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.8 Relation de Clausius-Clapeyron

6.8.1 Relation de Clausius-Clapeyron

- **Coexistence de phase** : équilibre chimique entre les phases α et β

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \quad (6.75)$$

- **Déférentielle du potentiel chimique** : courbe de coexistence de phase

$$d\mu_\alpha(T, p) = d\mu_\beta(T, p) \quad (6.76)$$

- **Relations de Gibbs-Duhem** : phases α et β

$$\begin{aligned} S_\alpha dT - V_\alpha dp + N_\alpha d\mu_\alpha &= 0 \\ S_\beta dT - V_\beta dp + N_\beta d\mu_\beta &= 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

- **Entropie et volume molaires** : grandeurs densitaires

$$s_\alpha = \frac{S_\alpha}{N_\alpha} \quad \text{et} \quad s_\beta = \frac{S_\beta}{N_\beta} \quad \text{et} \quad v_\alpha = \frac{V_\alpha}{N_\alpha} \quad \text{et} \quad v_\beta = \frac{V_\beta}{N_\beta}$$

- **Relations de Gibbs-Duhem molaires** : phases α et β

$$\begin{aligned} d\mu_\alpha(T, p) &= -s_\alpha dT + v_\alpha dp \\ d\mu_\beta(T, p) &= -s_\beta dT + v_\beta dp \end{aligned} \quad (6.77)$$

- Différentielle du potentiel chimique : courbe de coexistence de phase

$$d\mu_\alpha(T, p) = d\mu_\beta(T, p) \quad (6.76)$$

- Relations de Gibbs-Duhem molaires : phases α et β

$$\begin{aligned} d\mu_\alpha(T, p) &= -s_\alpha dT + v_\alpha dp \\ d\mu_\beta(T, p) &= -s_\beta dT + v_\beta dp \end{aligned} \quad (6.77)$$

- Courbe de coexistence de phase : (6.77) dans (6.76)

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dp = -s_\beta dT + v_\beta dp \quad (6.78)$$

- Courbe de coexistence de phase : (6.78) remise en forme

$$-(s_\beta - s_\alpha) dT + (v_\beta - v_\alpha) dp = 0 \quad (6.79)$$

- Courbe de coexistence de phase : pente diagramme (p, T)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad (6.80)$$

- Courbe de coexistence de phase : pente diagramme (p, T)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad (6.80)$$

- Chaleurs latentes molaires de transition de phase : (6.67)

$$\ell_{\alpha \rightarrow \beta} = T(s_\beta - s_\alpha) \quad (6.81)$$

- Relation de Clausius-Clapeyron : (6.81) dans (6.80)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(v_\beta - v_\alpha)} \quad (6.82)$$

- Relations de Clausius-Clapeyron : fusion et vaporisation

$$\frac{dp_f}{dT_f} = \frac{\ell_{s \rightarrow \ell}}{T_f(v_\ell - v_s)} \quad \text{et} \quad \frac{dp_v}{dT_v} = \frac{\ell_{\ell \rightarrow g}}{T_v(v_g - v_\ell)} \quad (6.83)$$

6.9 Règle des phases de Gibbs

6.9.1 Règle des phases de Gibbs

- **Système** : constitué de r substances chimiques réparties dans m phases en absence de réaction chimique entre les substances.
- **Équilibre** : entre les phases
 - ① **Thermique** : à température T
 - ② **Mécanique** : à pression p
 - ③ **Chimique** : pour toute substance A dans chaque phase α
- **Phase** : chaque phase α peut être modélisée comme un sous-système simple décrit par les variables d'état T , p et $\{c_A^\alpha\}$.
- **Nombre de moles** : dans la phase α

$$N_\alpha = \sum_{A=1}^r N_A^\alpha \quad (6.85)$$

- **Concentration molaire** : substance A dans la phase α

$$c_A^\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N_\alpha} \quad (6.90)$$

- **Somme des concentrations** : dans la phase α (6.85) et (6.90)

$$\sum_{A=1}^r c_A^\alpha = \sum_{A=1}^r \frac{N_A^\alpha}{N_\alpha} = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{A=1}^r N_A^\alpha = 1 \quad \forall \alpha = 1, \dots, m \quad (6.94)$$

L'équation (6.94) impose une condition sur les concentrations c_A^α des substances dans chaque phase α . Ainsi, il y a $r - 1$ variables indépendantes c_A^α dans chaque phase α . Comme il y a m phases, il y a donc $m(r - 1)$ variables indépendantes c_A^α dans le système.

- **Équilibre chimique** : substance A dans les m phases

$$\mu_A^1 = \mu_A^2 = \dots = \mu_A^m \quad \forall A = 1, \dots, r \quad (6.95)$$

- La condition d'équilibre chimique (6.62) impose $m - 1$ contraintes sur les potentiels chimiques μ_A^α de chaque substance A . Comme, il y a r substances, il y a donc $r(m - 1)$ contraintes imposées sur le système.

- **Variables d'état** : T , p et $\{c_A^\alpha\}$: nombre : $2 + m(r - 1)$
- **Contraintes** : nombre : $r(m - 1)$
- **Règle des phases de Gibbs** : degrés de liberté : diagramme (p, T)

$$f = 2 + m(r - 1) - r(m - 1) = r - m + 2 \quad (6.96)$$

① **Une substance dans une phase** : 2 degrés de liberté : (p, T)

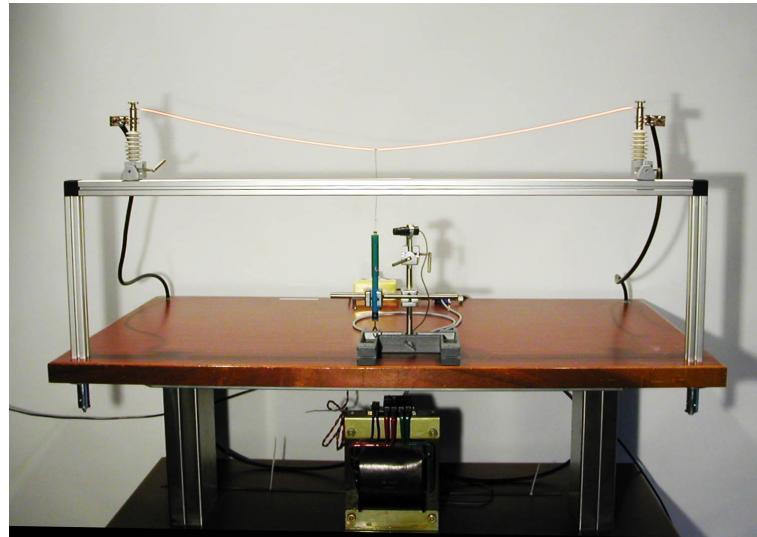
$$r = 1 \quad \text{et} \quad m = 1 \quad \text{ainsi} \quad f = 2$$

② **Une substance dans deux phases** : 1 degré de lib. (coexistence) : $p(T)$

$$r = 1 \quad \text{et} \quad m = 2 \quad \text{ainsi} \quad f = 1$$

③ **Une substance dans trois phases** : 0 degré de liberté (point triple)

$$r = 1 \quad \text{et} \quad m = 3 \quad \text{ainsi} \quad f = 0$$



- Phases du fer :

- ① Solide : cubique centré (cc) : température $T < 910^{\circ}\text{C}$
 - ② Solide : cubique face centré (fcf) : température $910^{\circ}\text{C} < T < 1535^{\circ}\text{C}$
 - ③ Liquide : $T > 1535^{\circ}\text{C}$
- ① On chauffe un fil de fer à l'aide d'un courant électrique. Le fil se contracte lors de la transition de la phase (cc) à la phase (fcf). Le poids suspendu au centre du fil de fer monte.
- ② On laisse le fil se refroidir et il se dilate lors de la transition de phase de la phase (fcf) à la phase (cc). Le poids suspendu au centre du fil de fer descend.

6.10 Gaz de van der Waals

- 6.10.1 Equation d'état du gaz de van der Waals
- 6.10.2 Transition de phase du gaz de van der Waals
- 6.10.3 Construction de Maxwell
- 6.10.4 Gaz réel

- **Gaz parfait** : modèle de gaz idéalisé

Interaction moléculaire : chocs élastiques de points matériels

$$p^*V^* = NRT \quad (5.66)$$

- ① On néglige les forces d'attraction entre les atomes et molécules.
- ② On néglige le volume propre occupé par les atomes et molécules.
- ③ On ne peut pas décrire de transition de phase.

- **Gaz de van der Waals** : modèle de gaz réel

Interaction moléculaire : forces attractives entre des sphères dures

$$\left(p + \frac{a N^2}{V^2} \right) (V - N b) = NRT \quad (6.102)$$

- ① On rend compte des forces d'attraction entre les atomes et molécules décrites par le paramètre $a > 0$.
- ② On rend compte du volume propre occupé par les atomes et molécules décrit par le paramètre $b > 0$.
- ③ On peut décrire une transition de phase.

- **Energie interne** : l'énergie interne du gaz de van der Waals est la somme de l'énergie interne du gaz parfait U^* et de l'énergie potentielle d'interaction moléculaire $-aNn$. L'énergie potentielle d'interaction moléculaire est proportionnelle au nombre N de moles de substance et au nombre de moles de molécules voisines qui est proportionnel à la densité volumique n de molécules.

$$U = U^* - aNn = U^* - \frac{aN^2}{V} \quad (6.97)$$

où l'énergie potentielle d'interaction moléculaire est négative car les forces sont attractives, i.e. $a > 0$.

- **Dérivées partielle** : énergie interne

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U^*}{\partial V} + \frac{aN^2}{V^2} \quad (6.98)$$

- **Pression** :

$$p = p^* - \frac{aN^2}{V^2} \quad \text{ainsi} \quad p^* = p + \frac{aN^2}{V^2} \quad (6.99)$$

où les forces moléculaires attractives réduisent la pression, i.e. $p < p^*$.

- **Pression** : la pression du gaz de van der Waals est la différence entre la pression du gaz parfait p^* et la chute de pression due aux forces attractives.

$$p = p^* - \frac{a N^2}{V^2} \quad \text{ainsi} \quad p^* = p + \frac{a N^2}{V^2} \quad (6.99)$$

- **Volume** : le volume du gaz de van der Waals est la somme du volume du gaz parfait V^* et du volume $N b$ occupé par N moles de sphères dures.

$$V = V^* + N b \quad \text{ainsi} \quad V^* = V - N b \quad (6.100)$$

- **Equation d'état** : gaz parfait

$$p^* V^* = N R T \quad (5.66)$$

- **Equation d'état** : gaz de van der Waals : (6.99) et (6.100) dans (5.66)

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - N b) = N R T \quad (6.102)$$

- **Equation d'état molaire :** (6.102) où le volume molaire $v = V/N$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

- **Pression :**

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (6.103)$$

- **Point critique :** point d'inflexion (p_c, v_c) du diagramme (p, v)

$$\frac{\partial p(v, T)}{\partial v} \Bigg|_{v_c, T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 p(v, T)}{\partial v^2} \Bigg|_{v_c, T_c} = 0 \quad (6.104)$$

- **Point critique :** condition d'inflexion (6.103) dans (6.104)

$$-\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (6.105)$$

- **Volume critique** : combinaison des équations (6.105)

$$v_c = 3b \quad (6.106)$$

- **Température critique** : (6.106) dans (6.105)

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (6.107)$$

- **Pression critique** : (6.106) et (6.107) dans (6.103)

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (6.108)$$

- **Grandeurs réduites** : sans dimension

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad \text{et} \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad \text{et} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6.109)$$

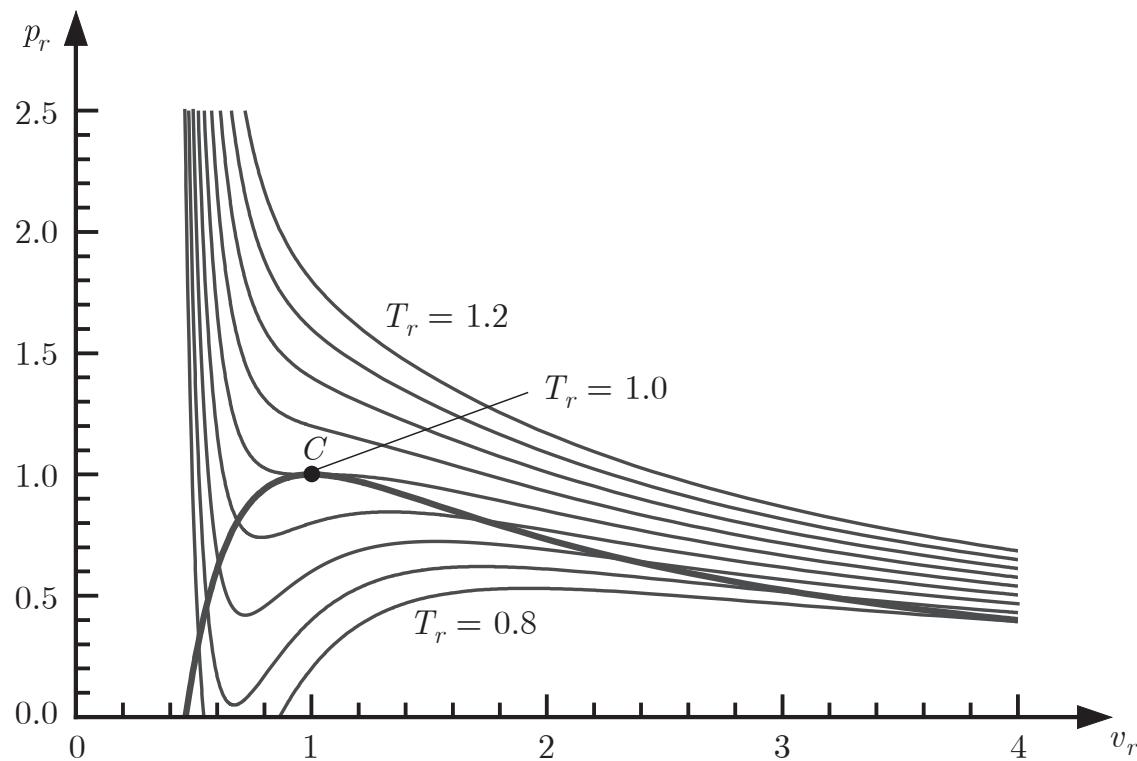
- **Equation d'état molaire** : (6.109) dans (6.103)

$$\frac{a p_r}{27 b^2} = \frac{8 a T_r}{27 b^2 (3 v_r - 1)} - \frac{a}{9 b^2 v_r^2} \quad (6.110)$$

- **Equation d'état molaire réduite : universelle** $(6.110) \cdot 27 b^2/a$

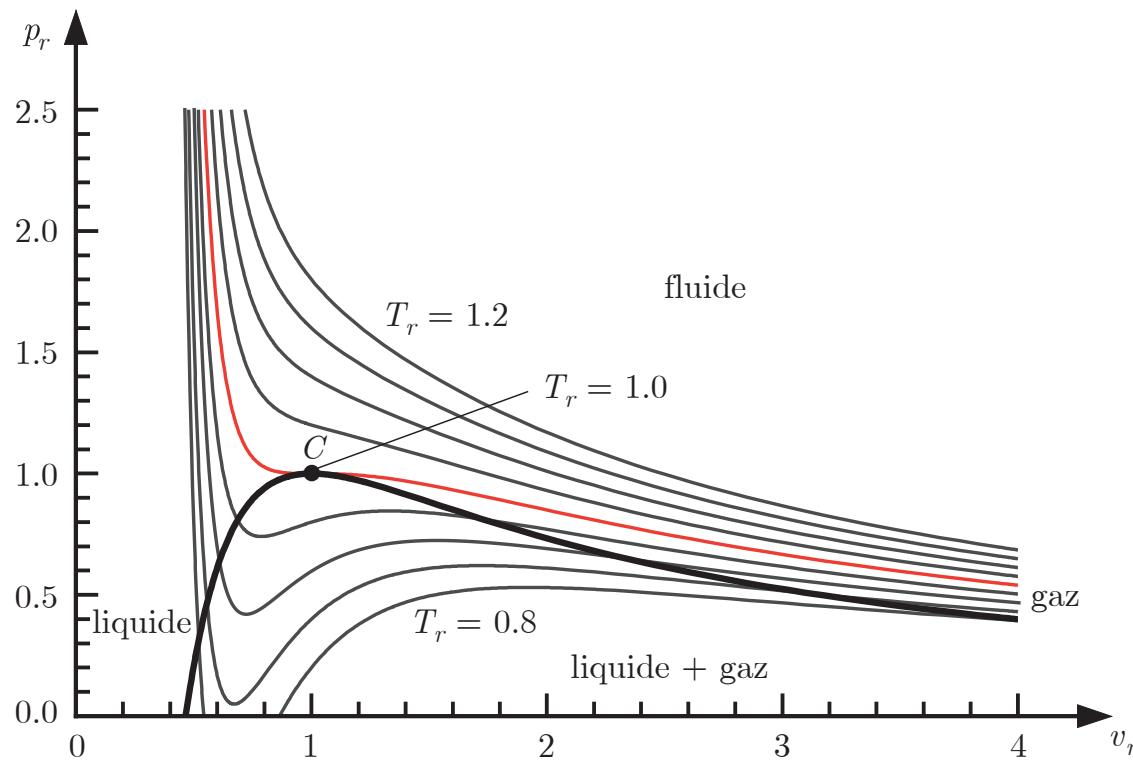
$$p_r = \frac{8 T_r}{3 v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \quad (6.111)$$

Cette équation est indépendante de la nature du gaz décrit par a et b .

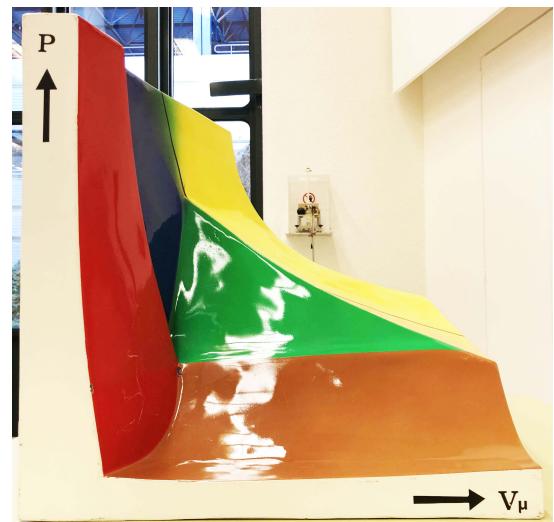
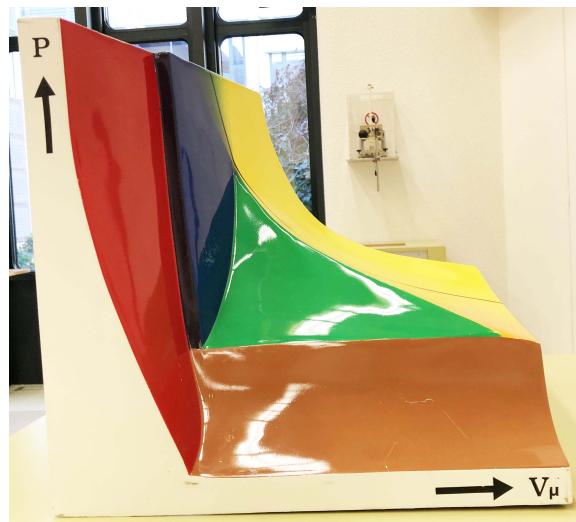
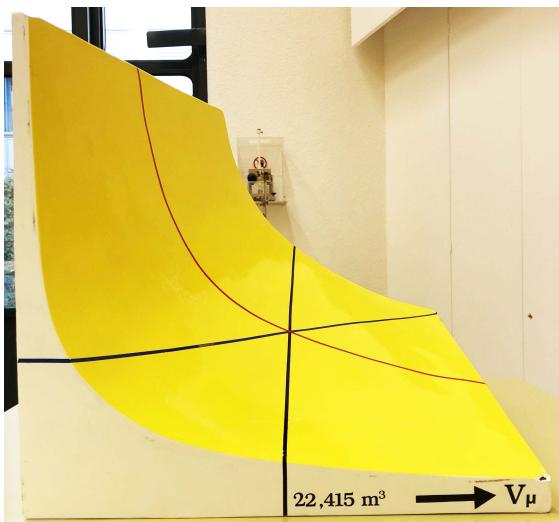


- **Point critique :** $(p_c, v_c, T_c) \equiv (p_r = 1, v_r = 1, T_r = 1)$

- **Processus isothermes** : à température constante : courbes fines
- **Coexistence de phases** : domaine sous la courbe épaisse



- **Transition de phase** : diagramme (p_r, v_r) isothermes d'Andrews
 - ① **Premier ordre** : (température sous-critique) $T < T_c$ ainsi $T_r < 1$
 - ② **Deuxième ordre** : (température critique) $T = T_c$ ainsi $T_r = 1$
 - ③ **Aucune** : (température surcritique) $T > T_c$ ainsi $T_r > 1$

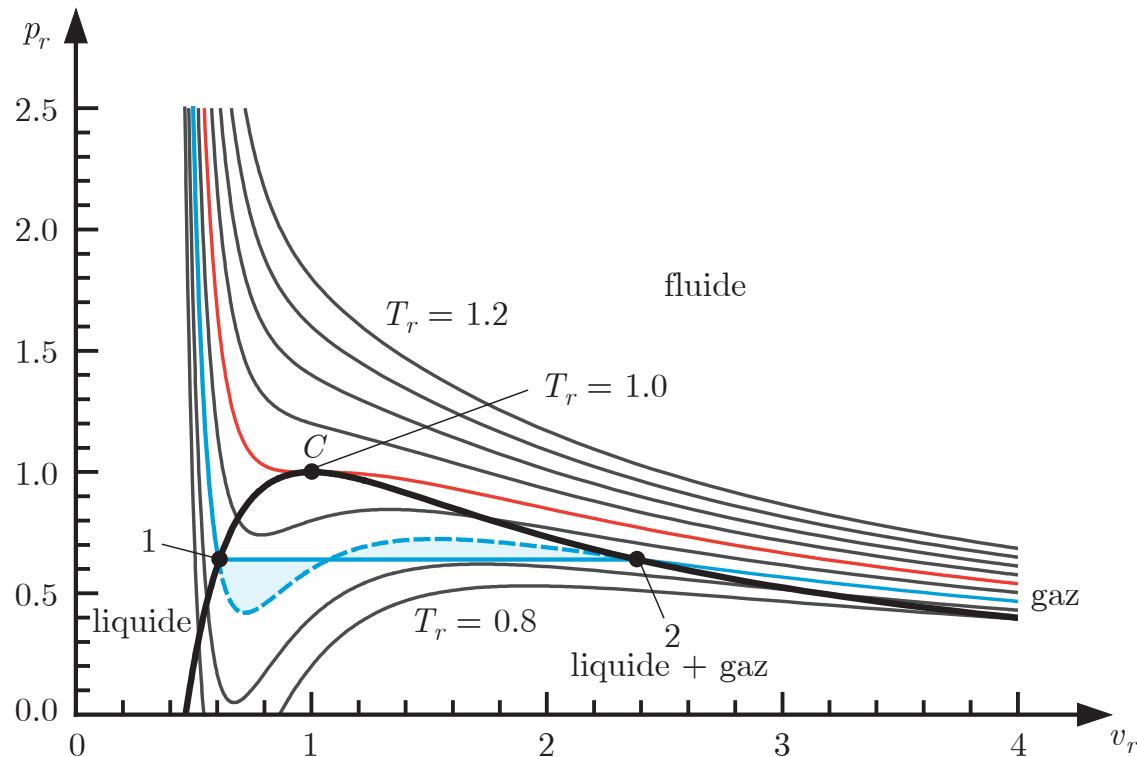


- **Diagramme de phase : (p, v)** - la phase solide est rouge, la phase liquide est bleue, la phase gazeuse est orange, la phase fluide est jaune. La coexistence de phases solide et gazeuse est brune, la coexistence de phases liquide et gazeuse est verte et la coexistence de phases solide et liquide est noire.
 - ① **Gaz parfait** : une phase gazeuse unique (le gaz est un fluide parfait).
 - ② **CO₂** : la surface de coexistence des phases solide et liquide est visible. L'isotherme à température critique est la courbe noire.
 - ③ **H₂O** : la surface de coexistence des phases solide et liquide n'est pas visible (anomalie). L'isotherme à température critique est la courbe noire.

- Condition locale de stabilité : diagramme (p, v) (6.32) où $N = \text{cste}$

$$\frac{\partial p_r}{\partial v_r} = \frac{v_c}{p_c} \frac{\partial p}{\partial v} = \frac{v_c}{p_c} N \frac{\partial p}{\partial V} = - \frac{v_c}{p_c} \frac{N}{\chi_T V} = - \frac{v_c}{p_c} \frac{1}{\chi_T v} \leqslant 0 \quad (6.112)$$

- Processus isotherme sous-critique : la courbe bleue entre les points 1 et 2 (traitillé) ne satisfait pas la condition locale de stabilité. Entre ces points, la courbe doit être remplacée par une ligne de pente nulle (trait plein) qui sature l'inégalité (6.112) où $T_r = \text{cste}$ et $p_r = \text{cste}$. Cette ligne décrit une transition entre les phases liquide et gazeuse.

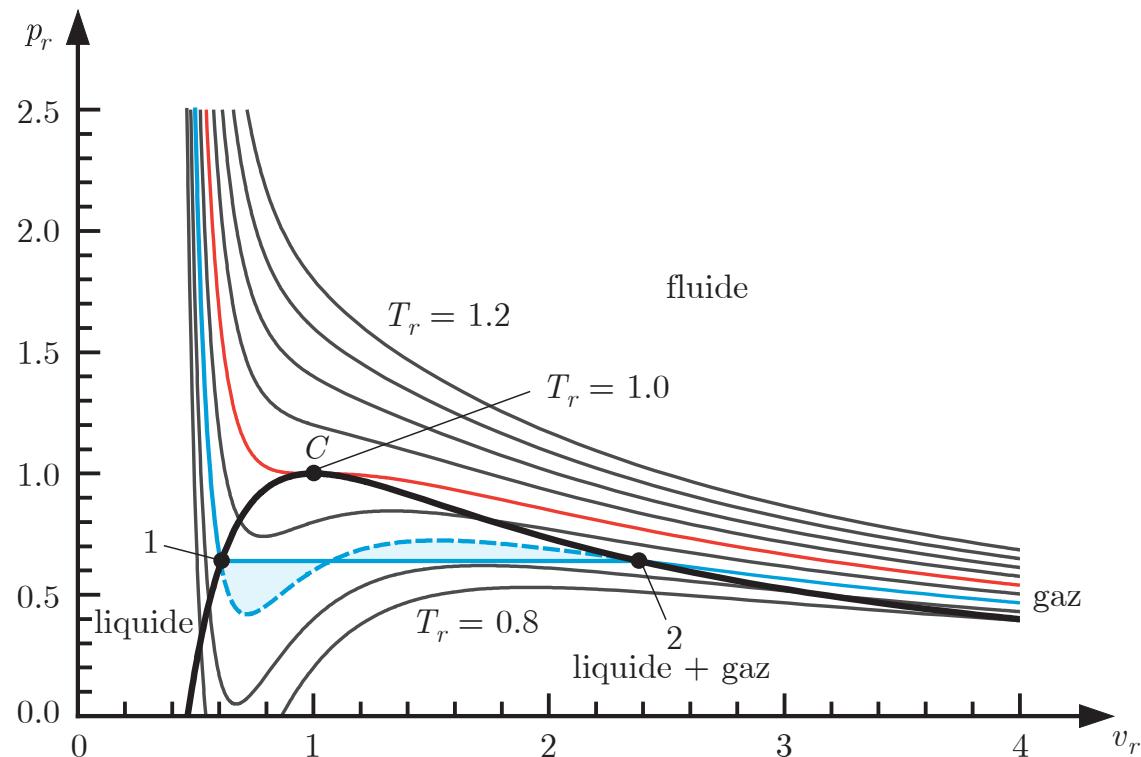


- Variation de l'énergie libre molaire : processus isotherme (4.77)

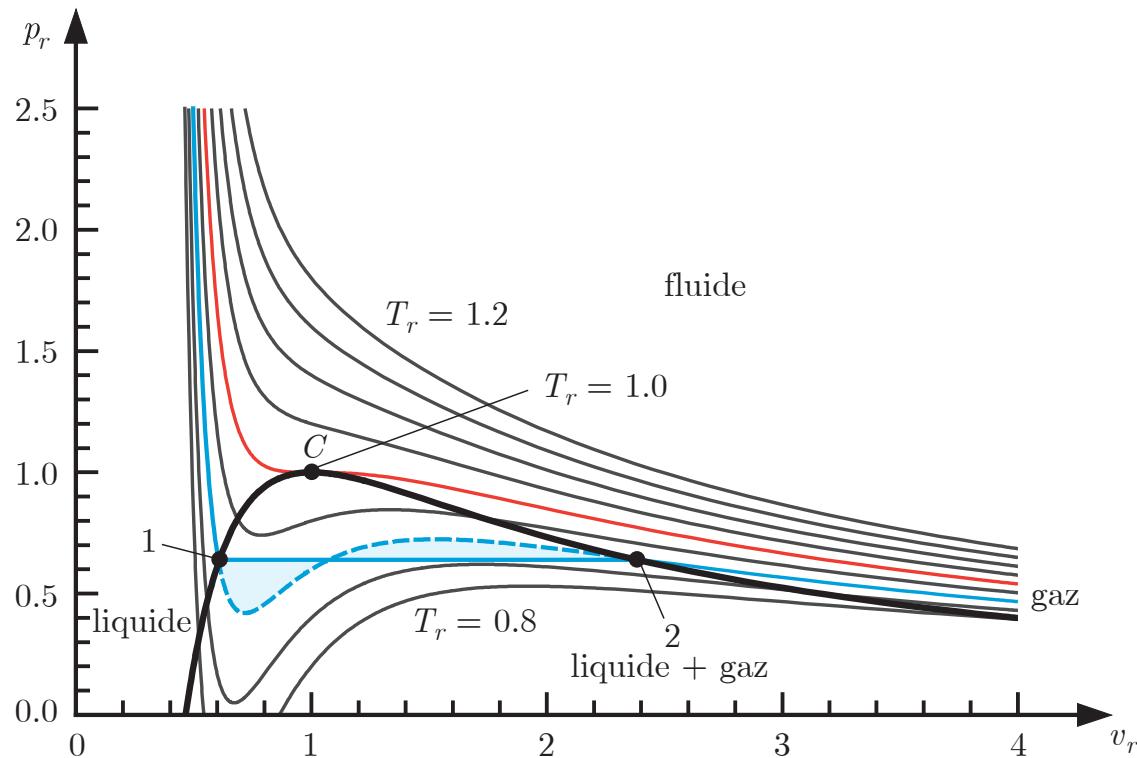
$$\frac{\Delta F_{1 \rightarrow 2}}{N_{1 \rightarrow 2}} = \frac{W_{1 \rightarrow 2}}{N_{1 \rightarrow 2}} = -\frac{1}{N_{1 \rightarrow 2}} \int_1^2 p dV = - \int_1^2 p dv \quad (6.114)$$

- Construction de Maxwell : (6.114) divisé par p_c et v_c

$$\int_1^2 p_r dv_r = p_{r1} (v_{r2} - v_{r1}) \quad (6.115)$$

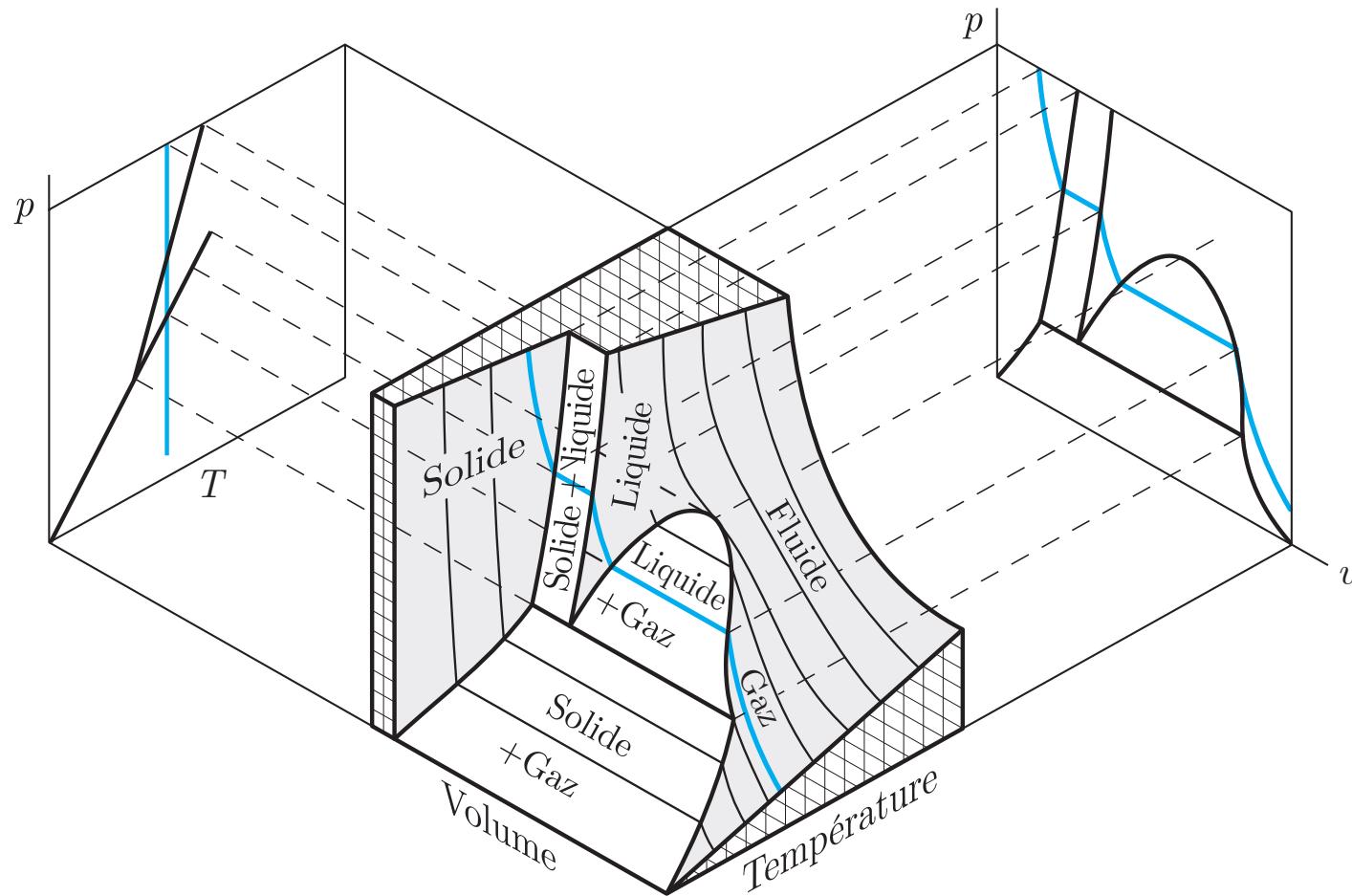


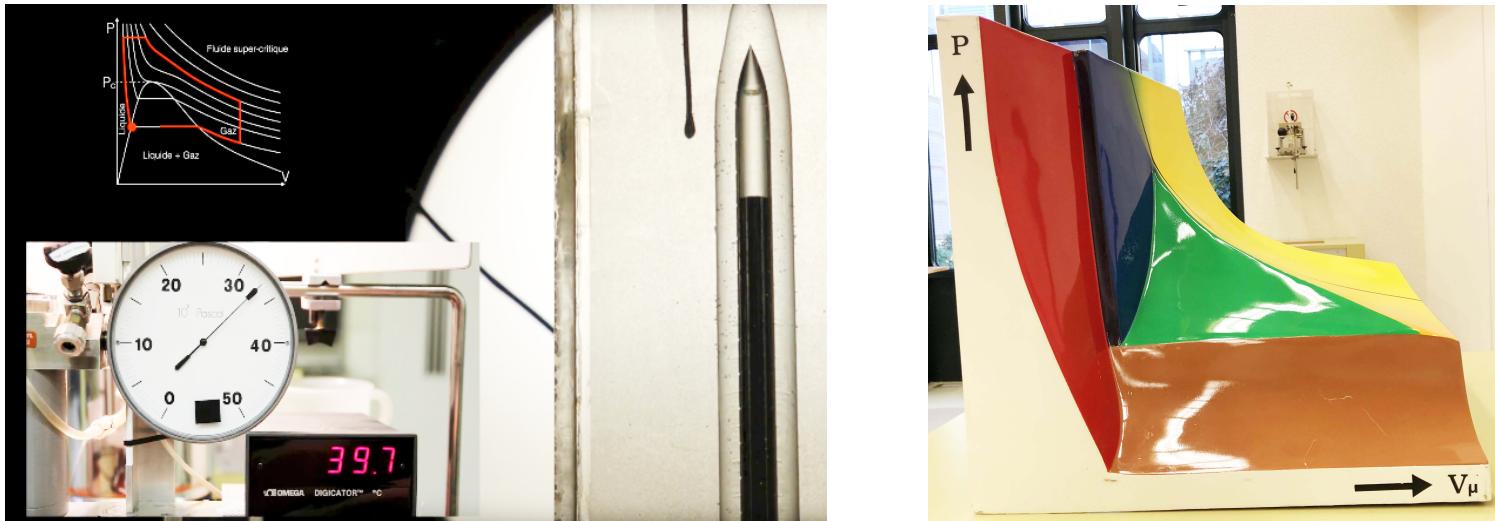
- **Construction de Maxwell** : pour que l'intégrale qui représente l'aire sous la courbe $p_r(v_r)$ soit égale à la surface rectangulaire sous la droite 1-2, il faut que les aires (bleues) au-dessus et au-dessous de la droite soient égales.
- **Courbe de saturation** : la construction de Maxwell permet de déterminer les points de coexistence de phases 1 et 2 sur une isotherme sous-critique. L'ensemble de ces points forme la courbe de saturation (trait épais).



- **Région de coexistence de phase** : au-dessous de la courbe de saturation, on ne peut pas attribuer un volume molaire réduit unique v_r à la substance qui est constituée d'une phase liquide et d'une phase gazeuse de volumes molaires différents. Lors d'un processus isotherme et isobare (à température et pression constantes) entre les points 1 et 2, l'état de la substance est une combinaison linéaire des deux phases dans une proportion donnée par la règle du levier.
- **Vaporisation** : ($1 \rightarrow 2$) lors d'une vaporisation (processus isotherme et isobare), lorsque le liquide est au point 1, la phase gazeuse apparaît. Sa proportion augmente ensuite de manière linéaire jusqu'à ce que la phase liquide ait entièrement disparue lorsque le gaz est au point 2.
- **Condensation** : ($2 \rightarrow 1$) lors d'une condensation (processus isotherme et isobare), lorsque le gaz est au point de coexistence 2, la phase liquide apparaît. Sa proportion augmente ensuite de manière linéaire jusqu'à ce que la phase gazeuse ait entièrement disparue lorsque le liquide est au point 1.

- **Gaz réel** : pour décrire des transitions de phase entre les phases solide, liquide et gazeuse, il faut améliorer le modèle du gaz de van der Waals afin d'obtenir un modèle plus général. Un processus isotherme sous-critique est représenté par une courbe bleue.





- **Cycle de van der Waals** : une substance effectue un cycle sur un diagramme de phase (p, v). Le cycle est constitué de 6 processus qui contournent le point critique de la substance dans le sens trigonométrique.
 - ➊ **Vaporisation** : processus isochore et isobare : $T < T_c$ et $p < p_c$
 - ➋ **Détente isotherme** : processus isotherme : $T < T_c$
 - ➌ **Compression isochore** : processus isochore : $V > V_c$
 - ➍ **Compression isotherme** : processus isotherme : $T > T_c$
 - ➎ **Contraction isobare** : processus isochore : $p > p_c$
 - ➏ **Détente isotherme** : processus isotherme : $T < T_c$

6.11 Applications

- 6.11.1 Energie interne et enthalpie du gaz de van der Waals
- 6.11.2 Concavité de l'entropie
- 6.11.3 Convexité de l'énergie interne

- **Energie interne** : gaz de van der Waals (6.97)

$$U = U^* - \frac{aN^2}{V} = cNR T - \frac{aN^2}{V} \quad (6.116)$$

- **Capacité thermique** : isochore (6.117)

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = cNR \quad (6.117)$$

- **Energie interne** : (6.117) dans (6.116)

$$U = C_V T - \frac{aN^2}{V} \quad (6.118)$$

- **Déférentielle de l'énergie interne** : (6.118) système fermé

$$dU = C_V dT + aN^2 \frac{dV}{V^2} \quad (6.119)$$

- **Variation de l'énergie interne** : état initial $i \rightarrow$ état final f

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = C_V (T_f - T_i) - aN^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \quad (6.120)$$

- **Détente de Joule** : on analyse la détente de Joule gaz de van der Waals en se basant sur son énergie interne (6.118).
- **Variation de l'énergie interne** : système isolé

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = C_V (T_f - T_i) - a N^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = 0 \quad (6.120)$$

- **Variation de température** : détente de Joule (6.120)

$$T_f - T_i = - \frac{a N^2}{C_V} \left(\frac{V_f - V_i}{V_i V_f} \right) \quad (6.121)$$

- **Coefficient de Joule** : détente de Joule (6.121)

$$\frac{\Delta T_{i \rightarrow f}}{\Delta V_{i \rightarrow f}} = \frac{T_f - T_i}{V_f - V_i} = - \frac{1}{C_V} \frac{a N^2}{V_i V_f} < 0 \quad (6.122)$$

Lors de la détente de Joule, le volume augmente, i.e. $V_f > V_i$, ce qui implique que la température diminue, i.e. $T_f < T_i$. On constate que l'introduction d'une force d'attraction, caractérisée par le paramètre $a > 0$, rend compte d'un léger refroidissement.

- Différentielle de l'enthalpie : système fermé : $N = \text{cste}$

$$dH(S(T, p), p) = T dS(T, p) + V(T, p) dp \quad (6.123)$$

- Différentielle de l'entropie :

$$dS(T, p) = \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T, p)}{\partial p} dp \quad (5.96)$$

- Relation de Maxwell : énergie libre de Gibbs $G(T, p)$

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = - \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (4.91)$$

- Capacité thermique isobare et coefficient de dilatation isobare :

$$C_p = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \quad \text{et} \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = - \frac{1}{V} \frac{\partial S(T, p)}{\partial p}$$

- Différentielle de l'enthalpie : (5.96) dans (6.123)

$$dH(S(T, p), p) = T \left(C_p \frac{dT}{T} - \alpha_p V(T, p) dp \right) + V(T, p) dp \quad (6.124)$$

- Différentielle de l'enthalpie : (6.124) remis en forme

$$dH(S(T, p), p) = C_p dT + (1 - \alpha_p T) V(T, p) dp \quad (6.125)$$

- Coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (5.11)$$

- Différentielle de l'enthalpie : (5.11) dans (6.125)

$$dH(S(T, p), p) = C_p dT + \left(V(T, p) - T \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right) dp \quad (6.126)$$

- Identité cyclique de dérivées partielles : $V(T, p)$, $T(V, p)$ et $p(T, V)$

$$\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \frac{\partial T(V, p)}{\partial p} \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} = -1 \quad (6.127)$$

- Dérivée partielle du volume : (6.127)

$$\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = - \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)^{-1} \quad (6.128)$$

- Différentielle de l'enthalpie : (6.128) dans (6.126) donne (6.129)

$$dH\left(S(T,p), p\right) = C_p dT + \left(V(T,p) + T \frac{\partial p(T,V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T,V)}{\partial V}\right)^{-1}\right) dp$$

- Equation d'état : gaz de van der Waals (6.102)

$$p(T,V) = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (6.130)$$

- Dérivées partielles : pression

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(T,V)}{\partial T} &= \frac{NR}{V - Nb} \\ \frac{\partial p(T,V)}{\partial V} &= -\frac{NRT}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3} \end{aligned} \quad (6.131)$$

- Produit de dérivées partielles : (6.131)

$$T \frac{\partial p(T,V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T,V)}{\partial V}\right)^{-1} = \frac{NRT(V - Nb)}{\frac{2aN^2(V - Nb)^2}{V^3} - NRT} \quad (6.132)$$

- **Equation d'état : gaz de van der Waals**

$$p(T, V) = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (6.130)$$

- **Produit de dérivées partielles :**

$$T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)^{-1} = \frac{NRT(V - Nb)}{\frac{2aN^2(V - Nb)^2}{V^3} - NRT} \quad (6.132)$$

- **Gaz dilué :** les paramètres a et b d'un gaz dilué sont suffisamment petits pour qu'on puisse négliger les termes en ab au premier ordre en a et b , et sa pression p est très voisine de celle d'un gaz parfait : (6.134)

$$T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)^{-1} \simeq \frac{V - Nb}{\frac{2aN}{RTV} - 1} = (Nb - V) \left(1 - \frac{2aN}{RTV} \right)^{-1}$$

$$p \simeq \frac{NRT}{V - Nb} \gg \frac{N^2 a}{V^2} \quad \text{ainsi} \quad \frac{Na}{RTV} \ll \frac{V}{V - Nb} \simeq 1 \quad (6.136)$$

- **Gaz dilué :**

$$\frac{2aN}{RTV} \ll 1 \quad (6.136)$$

- **Produit de dérivées partielles :** dévelop. limité au premier ordre (6.134)

$$T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)^{-1} \simeq (Nb - V) \left(1 + \frac{2aN}{RTV} \right) \quad (6.137)$$

- **Produit de dérivées partielles : gaz dilué :** produit ab négligeable

$$T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)^{-1} \simeq Nb - V - \frac{2aN}{RT} \quad (6.138)$$

- **Différentielle de l'enthalpie :** (6.129)

$$dH(S(T, p), p) = C_p dT + \left(V(T, p) + T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)^{-1} \right) dp$$

- **Différentielle de l'enthalpie :** (6.138) dans (6.129)

$$dH(S(T, p), p) = C_p dT - \left(\frac{2aN}{RT} - Nb \right) dp \quad (6.139)$$

- **Théorème de Schwarz** : enthalpie $H\left(S(T,p), p\right)$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dH}{dp} \Big|_T \right) \quad (6.140)$$

- **Relation de Maxwell** : enthalpie $H\left(S(T,p), p\right)$

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-N \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \right) = \frac{2Na}{RT^2} = \frac{V}{T} \frac{2aN}{RTV} \quad (6.141)$$

- **Gaz dilué** :

$$\frac{2aN}{RTV} \ll 1 \quad (6.136)$$

- **Relation de Maxwell** : (6.136) dans (6.141)

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} \simeq 0 \quad (6.142)$$

- **Capacité thermique isobare** : indépendante de la pression

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} \simeq 0 \quad (6.142)$$

Pour un gaz dilué, la capacité thermique isobare C_p est indépendante de la pression. Comme le gaz de van der Waals se réduit au gaz parfait lorsque la pression du système est suffisamment petite, la capacité thermique isobare du gaz dilué de van der Waals, qui est indépendante de la pression, doit être égale à celle du gaz parfait.

- **Capacité thermique isobare** : (5.83)

$$C_p = (c + 1) NR \quad (6.143)$$

- **Déférentielle de l'enthalpie** : (6.143) dans (6.139)

$$dH = (c + 1) NR dT - \left(\frac{2aN}{RT} - Nb \right) dp$$

- **Enthalpie** : gaz dilué

$$H(S(T, p), p) = C_p T - \left(\frac{2aN}{RT} - Nb \right) p \quad (6.144)$$

- **Enthalpie** : gaz dilué

$$H\left(S(T,p), p\right) = C_p T - \left(\frac{2aN}{RT} - Nb\right)p \quad (6.144)$$

- **Détente de Joule-Thomson** : on analyse la détente isenthalpique de Joule-Thomson d'un gaz dilué de van der Waals en se basant sur son enthalpie (6.144) qui est constante.
- **Variation d'enthalpie** : état initial $i \rightarrow$ état final f : (6.145)

$$\Delta H_{i \rightarrow f} = C_p (T_f - T_i) - \left(\frac{2aN}{RT_f} - Nb\right)p_f + \left(\frac{2aN}{RT_i} - Nb\right)p_i = 0$$

- **Variation de température** : (6.145)

$$T_f - T_i = \frac{1}{C_p} \left(\left(\frac{2aN}{RT_f} - Nb\right)p_f - \left(\frac{2aN}{RT_i} - Nb\right)p_i \right) \quad (6.146)$$

- **Approximation** : température moyenne $(T_i + T_f)/2$

$$\frac{p_f}{T_f} - \frac{p_i}{T_i} \simeq \frac{2}{T_i + T_f} (p_f - p_i) \quad (6.147)$$

- **Variation de température :**

$$T_f - T_i = \frac{1}{C_p} \left(\left(\frac{2aN}{RT_f} - Nb \right) p_f - \left(\frac{2aN}{RT_i} - Nb \right) p_i \right) \quad (6.146)$$

- **Approximation :** température moyenne $(T_i + T_f) / 2$

$$\frac{p_f}{T_f} - \frac{p_i}{T_i} \simeq \frac{2}{T_i + T_f} (p_f - p_i) \quad (6.147)$$

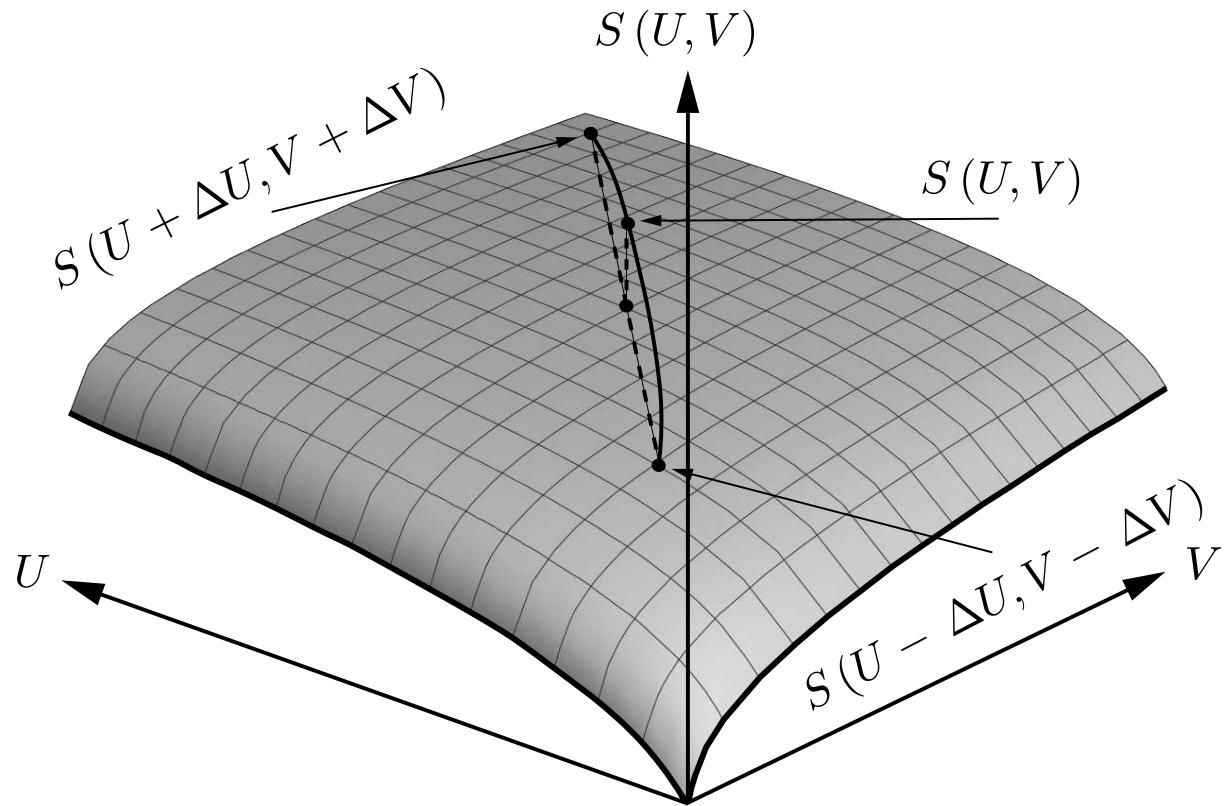
- **Variation de température :** (6.147) dans (6.146)

$$T_f - T_i = \frac{1}{C_p} \left(\frac{4aN}{R(T_i + T_f)} - Nb \right) (p_f - p_i) \quad (6.148)$$

- **Coefficient de Joule-Thomson :** (6.129) dans (6.136)

$$\frac{\Delta T_{i \rightarrow f}}{\Delta p_{i \rightarrow f}} = \frac{T_f - T_i}{p_f - p_i} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{4Na}{R(T_i + T_f)} - Nb \right) \quad (6.147)$$

Le signe du coefficient dépend du gaz et de la température. Il est négatif pour l'air et positif pour l'hélium à température ambiante.



- Concavité de l'entropie : $S(U, V)$

$$\frac{1}{2} \left(S(U - \Delta U, V - \Delta V) + S(U + \Delta U, V + \Delta V) \right) \leq S(U, V) \quad (6.152)$$

- **Concavité de l'entropie :** $S(U, V)$

$$\frac{1}{2} \left(S(U - \Delta U, V - \Delta V) + S(U + \Delta U, V + \Delta V) \right) \leq S(U, V) \quad (6.152)$$

- **Développement limité :** au 2^e ordre de $S(U + \Delta U, V + \Delta V)$ (6.153)

$$\begin{aligned} S(U + \Delta U, V + \Delta V) &\simeq S(U, V) + \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \Delta U + \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} \Delta V \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) \end{aligned}$$

- **Développement limité :** au 2^e ordre de $S(U - \Delta U, V - \Delta V)$ (6.154)

$$\begin{aligned} S(U - \Delta U, V - \Delta V) &\simeq S(U, V) - \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \Delta U - \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} \Delta V \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) \end{aligned}$$

- **Condition de concavité :** (6.153) et (6.154) dans (6.152)

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \leq 0 \quad (6.155)$$

- Condition de concavité :

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \leq 0 \quad (6.155)$$

- Variation du deuxième ordre : de l'entropie (6.156)

$$\Delta^2 S(U, V) \equiv \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \Delta U^2 + 2 \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \Delta V^2$$

- Variation du deuxième ordre : (6.156) dans (6.155) : (6.157)

$$\Delta^2 S(U, V) = (\Delta U, \Delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U \\ \Delta V \end{pmatrix} \leq 0$$

- Matrice hessienne de l'entropie : $H(S)$ est symétrique et semi-définie négative (6.157). Ainsi, elle est diagonalisable avec deux valeurs propres négatives ou nulles.

- **Variation du deuxième ordre :** (6.156) dans (6.155) : (6.157)

$$\Delta^2 S(U, V) = (\Delta U, \Delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U \\ \Delta V \end{pmatrix} \leq 0$$

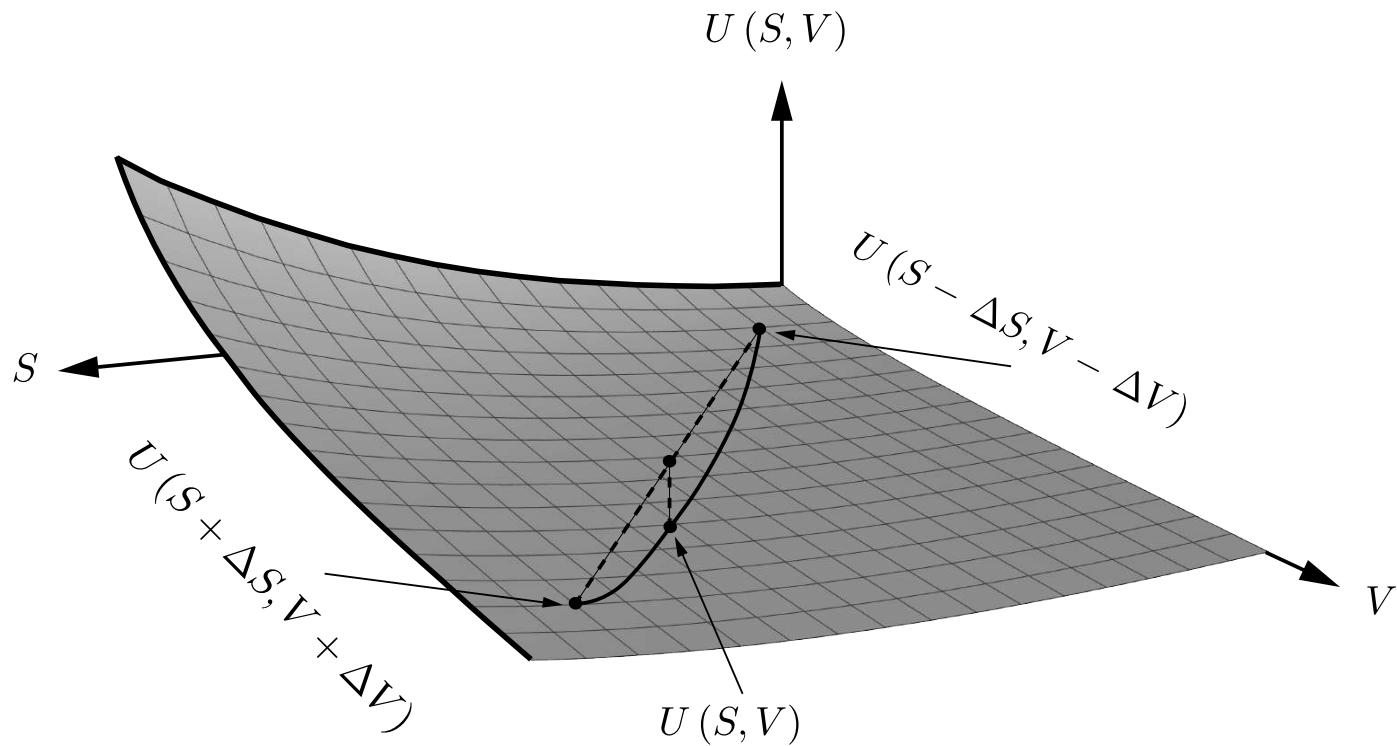
- **Matrice hessienne de l'entropie :** $H(S)$ est symétrique et semi-définie négative (6.157). Ainsi, elle est diagonalisable avec deux valeurs propres négatives ou nulles :

$$\lambda_{S_1} \leq 0 \quad \text{et} \quad \lambda_{S_2} \leq 0$$

- **Déterminant de la matrice hessienne :** (6.159)

$$\det(H(S)) = \lambda_{S_1} \lambda_{S_2} = \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0$$

La condition locale de concavité (6.159) signifie que la fonction entropie $S(U, V)$ est une surface de courbure de Gauss positive dans l'espace des états (U, S, V) .



- Convexité de l'énergie interne : $U(S, V)$ entre $U(S_1, V_1)$ et $U(S_2, V_2)$

$$\frac{1}{2} \left(U(S - \Delta S, V - \Delta V) + U(S + \Delta S, V + \Delta V) \right) \geq U(S, V) \quad (6.161)$$

- Convexité de l'énergie interne : $U(S, V)$

$$\frac{1}{2} \left(U(S - \Delta S, V - \Delta V) + U(S + \Delta S, V + \Delta V) \right) \geq U(S, V) \quad (6.161)$$

- Développement limité : au 2^e ordre de $U(S + \Delta S, V + \Delta V)$ (6.162)

$$\begin{aligned} U(S + \Delta S, V + \Delta V) &\simeq U(S, V) + \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \Delta V \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) \end{aligned}$$

- Développement limité : au 2^e ordre de $U(S - \Delta S, V - \Delta V)$ (6.163)

$$\begin{aligned} U(S - \Delta S, V - \Delta V) &\simeq U(S, V) - \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \Delta S - \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \Delta V \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) \end{aligned}$$

- Condition de convexité : (6.162) et (6.163) dans (6.161)

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \geq 0 \quad (6.164)$$

- Condition de convexité : (6.162) et (6.163) dans (6.161)

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2 \geqslant 0 \quad (6.164)$$

- Variation du deuxième ordre : de l'énergie interne (6.165)

$$\Delta^2 U(S, V) \equiv \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \Delta V^2$$

- Variation du deuxième ordre : (6.165) dans (6.164) : (6.166)

$$\Delta^2 U(S, V) = (\Delta S, \Delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta S \\ \Delta V \end{pmatrix} \geqslant 0$$

- Matrice hessienne de l'énergie interne : $H(U)$ est symétrique et semi-définie positive (6.166). Ainsi, elle est diagonalisable avec deux valeurs propres positives ou nulles.

- Variation du deuxième ordre : (6.165) dans (6.164) : (6.166)

$$\Delta^2 U(S, V) = (\Delta S, \Delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta S \\ \Delta V \end{pmatrix} \geqslant 0$$

- Matrice hessienne de l'énergie interne : $H(U)$ est symétrique et semi-définie positive (6.166). Ainsi, elle est diagonalisable avec deux valeurs propres positives ou nulles :

$$\lambda_{U_1} \geqslant 0 \quad \text{et} \quad \lambda_{U_2} \geqslant 0$$

- Déterminant de la matrice hessienne : (6.167)

$$\det(H(U)) = \lambda_{U_1} \lambda_{U_2} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 \geqslant 0$$

La condition locale de convexité (6.167) signifie que la fonction énergie interne $U(S, V)$ est une surface de courbure de Gauss positive dans l'espace des états (U, S, V) .