

Thermodynamique et transitions de phase

Introduction générale

- La thermodynamique est la science des transformation d'énergie
- Elle est omniprésente dans toute modélisation physique
- Phénomènes de transition de phase dans la vie courante :
 - glaçons dans notre appétitif,
 - l'eau bouillante pour faire cuire nos pâtes ou
 - notre montre à cristaux liquides.
- Changement de phase liquide-vapeur important dans les industries mettant en jeu de grands systèmes énergétiques, dont l'industrie nucléaire
- Exemple du lac de Ladoga en 1942
- **Pourquoi une phase se met-elle à se transformer si radicalement** : pourquoi un liquide se met-il à bouillir par exemple ?

Buts de ce cours

- Rappels généraux de **thermodynamique**
- Donner les conditions de **stabilité thermodynamique** d'une phase
- Donner les **conditions d'équilibre liquide-vapeur**
- Expliquer **pourquoi un fluide se met sous forme diphasique liquide-vapeur**
- Donner les **éléments essentiels** à la compréhension de ce qu'est une transition de phase en général

Rappels généraux de thermodynamique

Définitions

- **Thermodynamique** : science des **transformations de l'énergie**. Elle fournit les méthodes indispensables pour préciser les **conditions d'existence d'états physiques et de leurs transformations** (stabilité d'une phase, transition d'une phase à une autre, *etc.*).
- **Etat** caractérisé par un ensemble de propriétés physiques auxquelles on associe des grandeurs macroscopiques : volume V , masse m , l'aimantation M , *etc.*
- **Phase** Un système est **monophasique** s'il est **homogène**. Un système est dit **polyphasique** s'il est **hétérogène**
- **Variable d'état** : grandeur macroscopique observable qui **caractérise un système**. Dans le cas des fluides : volume, pression, température ou masse.
- **Fonction d'état** : **fonction des variables d'état**, en particulier fonction permettant de décrire les propriétés énergétiques du système, telle l'énergie interne

Conséquences

ψ fonction d'état des variables d'état X et Y

$$d\psi = \psi_X dX + \psi_Y dY \quad (1)$$

$$\psi_X = \left(\frac{\partial \psi}{\partial X} \right)_Y$$

$$\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial \psi_Y}{\partial X} \right)_Y \quad (2)$$

Relations de Maxwell

Il existe deux grandes catégories de variables et de fonctions d'état :

- **Intensives** qui sont invariantes lorsque l'on change les dimensions du système, comme la température ou la pression
- **Extensives** celles qui dépendent des dimensions du système, comme le volume, la masse ou l'énergie interne

Les potentiels thermodynamiques

Certaines variables thermodynamiques sont plus pratiques que d'autres. Comment décrire le système thermodynamiquement ?

Premier principe

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3)$$

Ni Q ni W ne sont des fonctions d'état (on note δQ et non pas dQ)

Pour une transformation *réversible* avec seulement le *travail de pression*

$$\begin{aligned} \delta Q &= T dS \\ \delta W &= -P dV \end{aligned}$$

D'où

$$dU = T dS - P dV \quad (4)$$

Les variables d'état "naturelles" associées à U sont S et V .

Comment changer de variables d'état ?

Exemple d'une fonction d'une seule variable $Y(X)$

$$dY = Z dX \quad (5)$$

On souhaite travailler plutôt avec la variable d'état Z

Première méthode

Inverser la relation $Z(X) \Rightarrow Y(Z) = Y(X(Z))$.

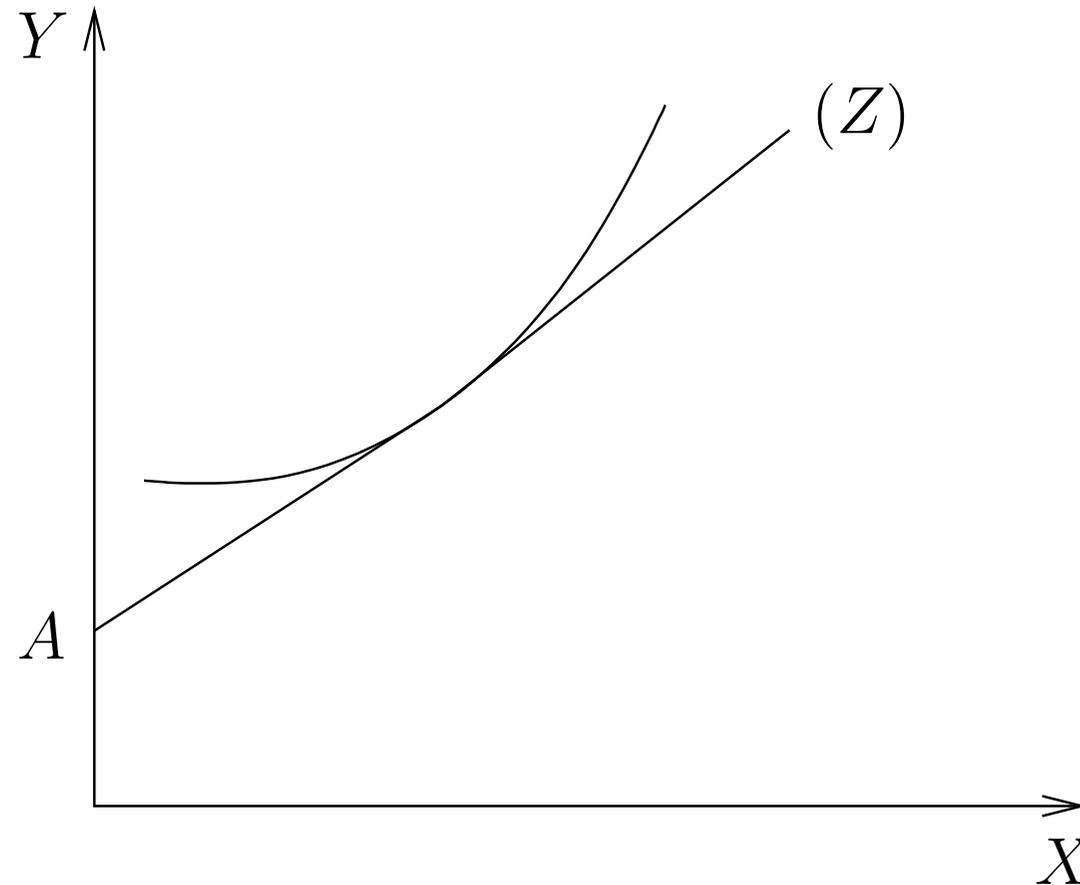
Inconvénient : si l'on connaît $Y(Z)$ et que l'on souhaite connaître X , il faut résoudre l'équation différentielle

$$Y = Y \left(\frac{dY}{dX} \right)$$

dont la solution ne peut être connue qu'à **une constante C près** : $Y = Y(X, C)$.

Seconde méthode : *transformation de Legendre*

$$A = Y - Z X \Rightarrow dA = -X dZ \quad (6)$$



$(X, Y) \leftrightarrow (Z, A) : Y(X)$ est la courbe enveloppe des tangentes définies par l'ensemble des couples (Z, A)

Principaux potentiels thermodynamiques

Potentiels thermodynamiques : fonctions d'état pouvant être obtenues par transformations de Legendre.

Le choix des variables d'état conditionne celui du potentiel thermodynamique.

Variables S et V : *Energie interne U*

$$dU = T dS - P dV \quad (7)$$

Variables S et P : *Enthalpie H*

$$H = U + P V \quad (8)$$

$$dH = T dS + V dP \quad (9)$$

Variables T et V : *Energie libre F*

$$F = U - T S \quad (10)$$

$$dF = -S dT - P dV \quad (11)$$

Variables T et P : *Enthalpie libre G*

$$G = U - T S + P V \quad (12)$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (13)$$

Relations de cohérence thermodynamique

Relations de Maxwell

ψ fonction d'état des variables d'état X_i :

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial X_i \partial X_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j \partial X_i} \right)$$

Exemple sur l'énergie libre F :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (14)$$

Les deux fonctions $S(T, V)$ et $P(T, V)$ ne peuvent pas être indépendantes

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right] dV$$

$$Cv = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (15)$$

En dérivant (14) par rapport à T , on obtient

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

D'après (15), cette relation s'écrit

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial Cv}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (16)$$

Les variations de Cv en V dépendent des variations de P en T

Chercher à déterminer le potentiel thermodynamique correspondant au choix des variables d'état

Une autre relation utile

Soit une fonction d'état ψ de deux variables d'état X et Y

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_\psi \left(\frac{\partial Y}{\partial\psi}\right)_X = -1$$

Application :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}$$

Fermeture thermodynamiquement cohérente

Equations de la mécanique des fluides monophasique

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{V})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} \otimes \mathbf{V}) = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T)] \quad (18)$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \alpha T \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla P \right) + \mu (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T) : \nabla \mathbf{V} \quad (19)$$

α coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

3 équations de bilan (17)-(19) pour 8 inconnues : $(\mathbf{V}, \rho, P, T, C_p, \alpha, \mu, k)$.

Deux types de *relations de fermeture* :

1. **Thermodynamique** : $(\rho, P, T, C_p, \alpha)$
2. **“Cinétique”** : (μ, k)

Choix des variables thermodynamiques principales :

- (ρ, T) → écoulements *compressibles*
- (P, T) → écoulements *incompressibles* ou faiblement compressibles

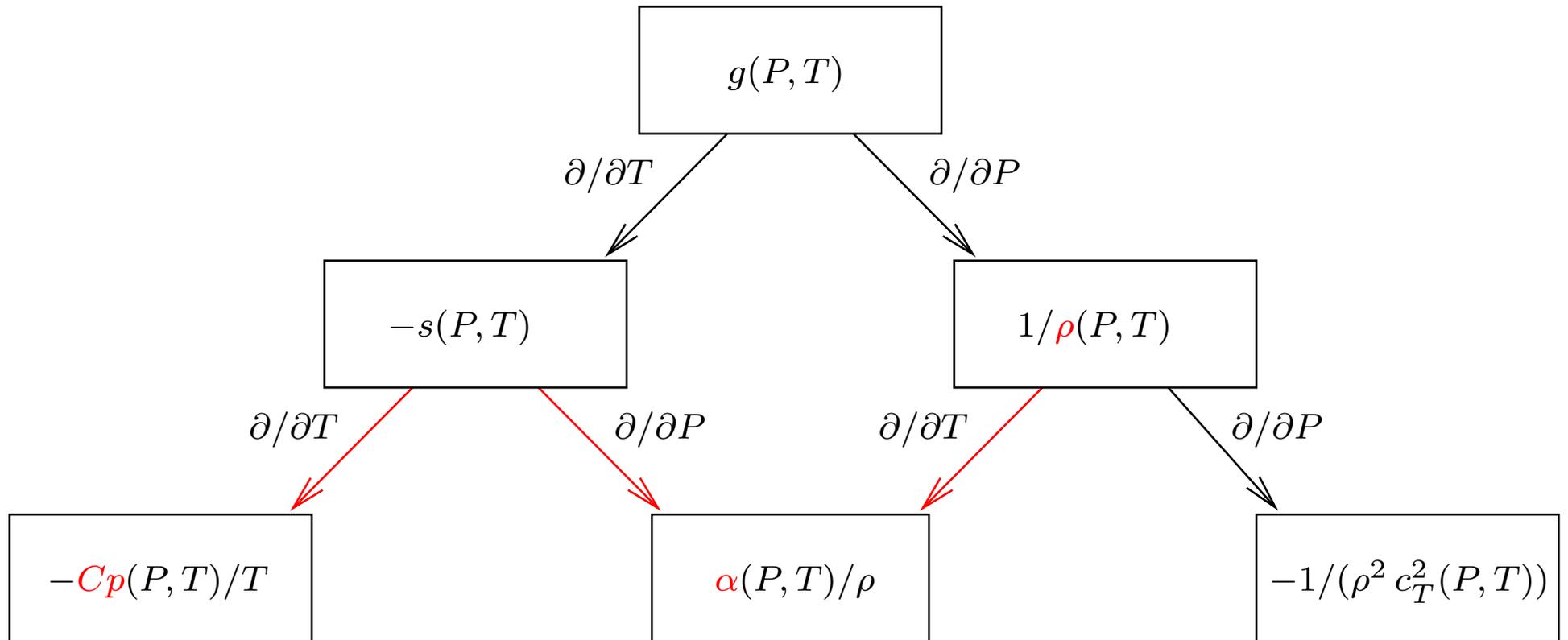
Une fois le choix fait, *e.g.* (P, T) :

1. Fermeture thermodynamique : $(\rho, C_p, \alpha)(P, T)$
2. Fermeture “cinétique” : $(\mu, k)(P, T)$

⇒ **5 relations de fermeture : le système est fermé**

Fermeture thermodynamique

On cherche à déterminer la fonction $g(P, T)$



$$c_T^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$$

Relation de Maxwell sur $(-s)$

$$\frac{\partial(-C_p/T)}{\partial P} = \frac{\partial(\alpha/\rho)}{\partial T}$$

Relation entre α et ρ

$$\alpha/\rho = \frac{\partial(1/\rho)}{\partial T}$$

D'où

$$\frac{\partial^2(1/\rho)}{\partial T^2} = -\frac{1}{T} \frac{\partial C_p}{\partial P}$$

La variation de ρ en T dépend de celle de C_p en P .

Exemple

- fluide incompressible : $(\partial\rho/\partial P) = 0$
- capacité calorifique constante : $Cp = Cp_0$
- coefficient de dilatation isobare tel que $(\alpha/\rho) = (\alpha_0/\rho_0)$

Par intégrations successives, on peut montrer :

$$g(P, T) = g_0 + \frac{1}{\rho_0} [1 + \alpha_0 (T - T_0)] (P - P_0) - s_0 (T - T_0) - Cp_0 \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]$$

Conséquences d'un modèle thermodynamiquement incohérent

1. Le second principe de la thermodynamique n'est pas respecté
2. L'énergie n'est pas conservée

Exemple

L'équation d'évolution de T n'est autre que le bilan d'entropie :

$$\begin{aligned}\rho C_p \frac{dT}{dt} - \alpha T \frac{dP}{dt} &= \rho \left(T \frac{\partial s}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} - \left(-\rho \frac{\partial s}{\partial P} \right) T \frac{dP}{dt} \\ &= \rho T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial s}{\partial P} \frac{dP}{dt} \right) \\ &= \rho T \frac{ds}{dt}\end{aligned}$$

Si la relation de Maxwell sur $(-s)$ n'est pas vérifiée, l'entropie s n'existe pas et le second principe ne peut donc pas être vérifié.

L'équation d'évolution de T peut aussi s'écrire comme un bilan d'enthalpie :

$$\begin{aligned}\rho C_p \frac{dT}{dt} - \alpha T \frac{dP}{dt} &= \rho C_p \frac{dT}{dt} + (1 - \alpha T) \frac{dP}{dt} - \frac{dP}{dt} \\ &= \rho \frac{\partial h}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial h}{\partial P} \frac{dP}{dt} - \frac{dP}{dt} \\ &= \rho \frac{dh}{dt} - \frac{dP}{dt}\end{aligned}$$

La relation de Maxwell sur h est la même que sur s .

Si elle n'est pas vérifiée, h ne peut pas être définie et le bilan d'énergie ne peut pas être vérifié.

Le modèle de Boussinesq

Le modèle thermodynamiquement incohérent le plus célèbre

C_p est constant et ρ est indépendant de P et varie linéairement en T :

$$\begin{aligned}C_p &= C_{p0} \\ \rho(P, T) &= \rho_0 (1 + \beta (T - T_0))\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_p}{\partial P} &= 0 \\ \frac{\partial^2 (1/\rho)}{\partial T^2} &\neq 0\end{aligned}$$

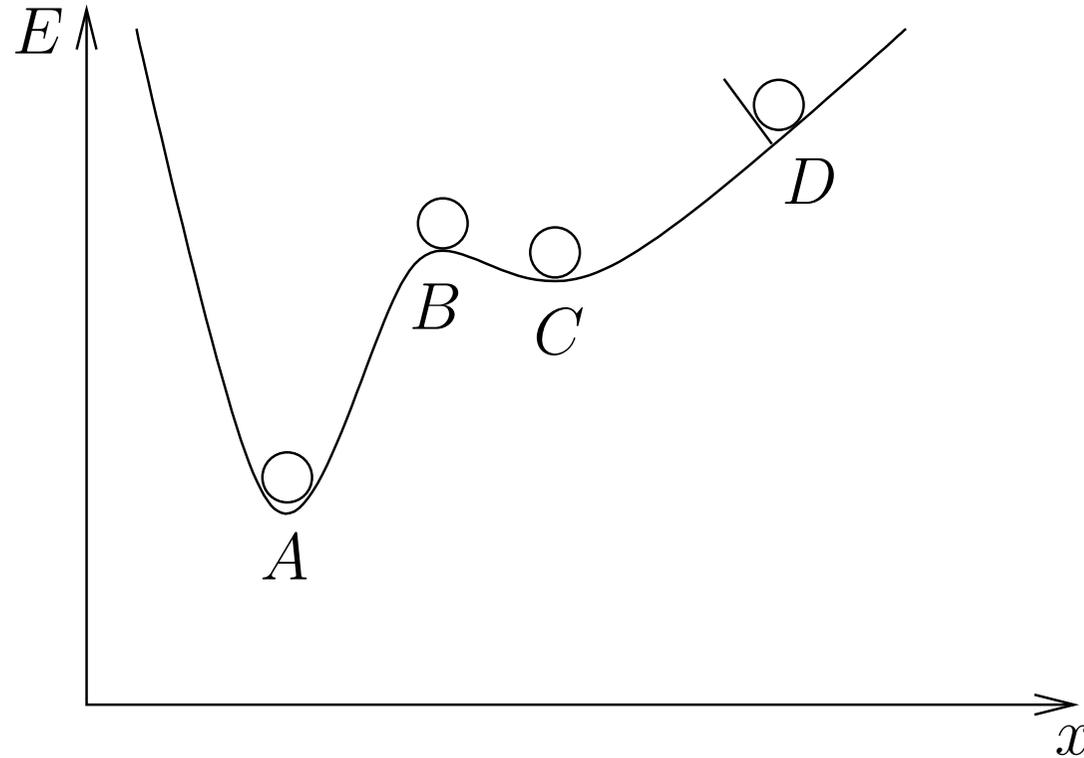
Stabilité thermodynamique d'une phase

Différentes catégories d'équilibre

Un système est dans un *état d'équilibre* s'il ne présente aucune tendance non compensée à un changement d'état.

En thermodynamique, on étudie l'*équilibre* via des *considérations sur les potentiels thermodynamiques*.

Analogie avec la mécanique : la fonction énergie potentielle qui doit être minimum à l'équilibre.



Types d'équilibre :

- **stables**, correspondant à *minimum global* d'énergie (A)
- **instables**, *i.e.* tels que *toute* perturbation infinitésimale à tendance à éloigner le système de sa position d'équilibre (B)
- **métastables**, *i.e. localement stables mais globalement instables* (C)
- **stables contraints**, *i.e.* stables grâce à l'application d'une contrainte extérieure (D)

Critères de stabilité de l'équilibre

Second principe : *l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître*

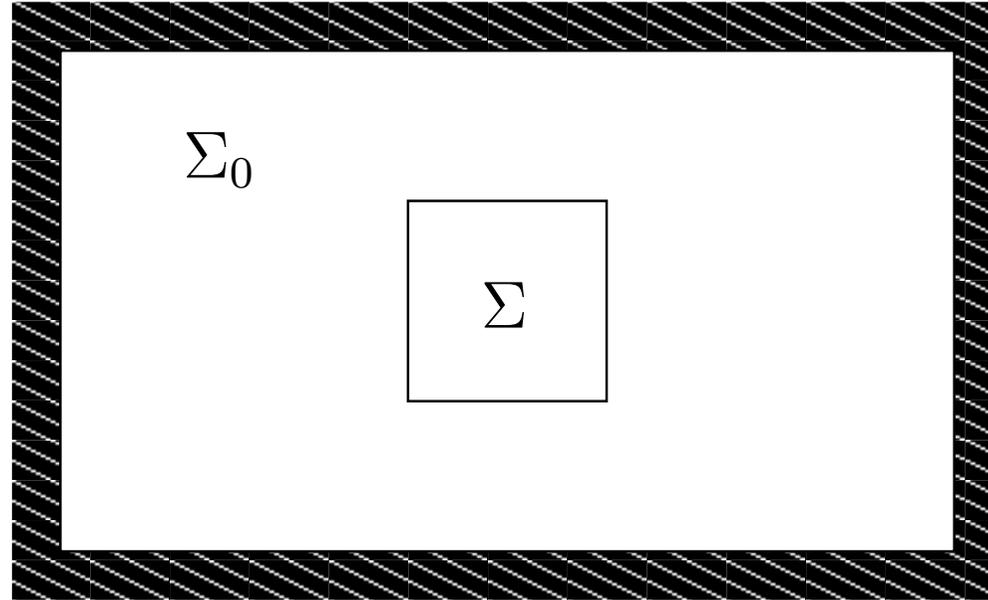
Tout système thermodynamique non contraint évolue à partir de son état initial vers un état dans lequel *l'entropie est maximum*

Si ΔS est la variation de l'entropie par rapport à l'équilibre, la *condition de stabilité* s'écrit :

$$\Delta S < 0 \quad (21)$$

Puisque, d'après le second principe, l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître, cette condition traduit l'impossibilité d'évolution thermodynamique du système, ce qui signifie bien que cet état d'équilibre est stable.

Critères de stabilité de Gibbs-Duhem



Σ peut échanger de la chaleur et du travail avec Σ_0 qui est beaucoup plus vaste. Le système $\Sigma \cup \Sigma_0$ est isolé et de volume constant.

Soient T_0 et P_0 la température et la pression du système Σ_0 .

On suppose que Σ est dans un état d'équilibre et l'on considère une transformation telle que son énergie interne varie de ΔU :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (22)$$

$$\Delta W = -P_0 \Delta V \quad (23)$$

ΔQ est la chaleur reçue par Σ qui n'est en communication qu'avec la source Σ_0 à température T_0

$$\Delta Q = T_0 \Delta S_e \quad (24)$$

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i \quad (25)$$

avec $\Delta S_i \geq 0$.

Par conséquent

$$\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \leq 0$$

C'est la condition pour que l'évolution spontanée du système soit *possible* entre l'état initial et l'état final considérés. Or, pour que l'état d'équilibre initial soit stable, il faut qu'il ne puisse pas évoluer spontanément vers un état final voisin.

$$\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \geq 0 \quad (26)$$

Critère de Gibbs-Duhem de la stabilité thermodynamique d'un système

Conditions particulières

On peut déduire des conditions particulières de stabilité thermodynamique dans le cas où l'évolution du système thermodynamique est soumis à certaines contraintes.

Système *fermé et isolé* : $\Delta V = 0$ et $\Delta U = 0$

$$\Delta S \leq 0 \quad (27)$$

Entropie maximum

Systeme à *volume constant et isotherme*

$$F = U - T_0 S$$

$$\Delta F \geq 0 \quad (28)$$

Energie libre minimum

Systeme à *entropie et pression constantes*

$$H = U + P_0 V$$

$$\Delta H \geq 0 \quad (29)$$

Enthalpie minimum

Systeme à *temperature et pression constantes*

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

$$\Delta G \geq 0 \quad (30)$$

Enthalpie libre minimum

Systeme à *volume et entropie constants*

$$\Delta U \geq 0 \quad (31)$$

Energie interne minimum

La condition de stabilité d'un équilibre dépend du type d'évolution considéré

Importance des potentiels thermodynamiques dans la détermination des conditions d'équilibre et de stabilité d'un système

Conditions de stabilité d'une phase fluide

Cas le plus général

$$\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \geq 0$$

Développement limité de ΔU autour de sa valeur à l'équilibre

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)^e \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)^e \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^e (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^e \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^e (\Delta V)^2$$

$$(T^e - T_0) \Delta S - (P^e - P_0) \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^e (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^e \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^e (\Delta V)^2 \geq 0$$

Par conséquent :

$$T^e = T_0$$

$$P^e = P_0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^e (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^e \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^e (\Delta V)^2 \geq 0$$

Forme quadratique définie positive :

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

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

Conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase

Autre forme

Changement de variables

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V^e (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^e \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^e \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^e \Delta P \right]^2 \geq 0$$

$$Cv^e \geq 0 \tag{32}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^e \leq 0 \tag{33}$$

Conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase "exploitables"

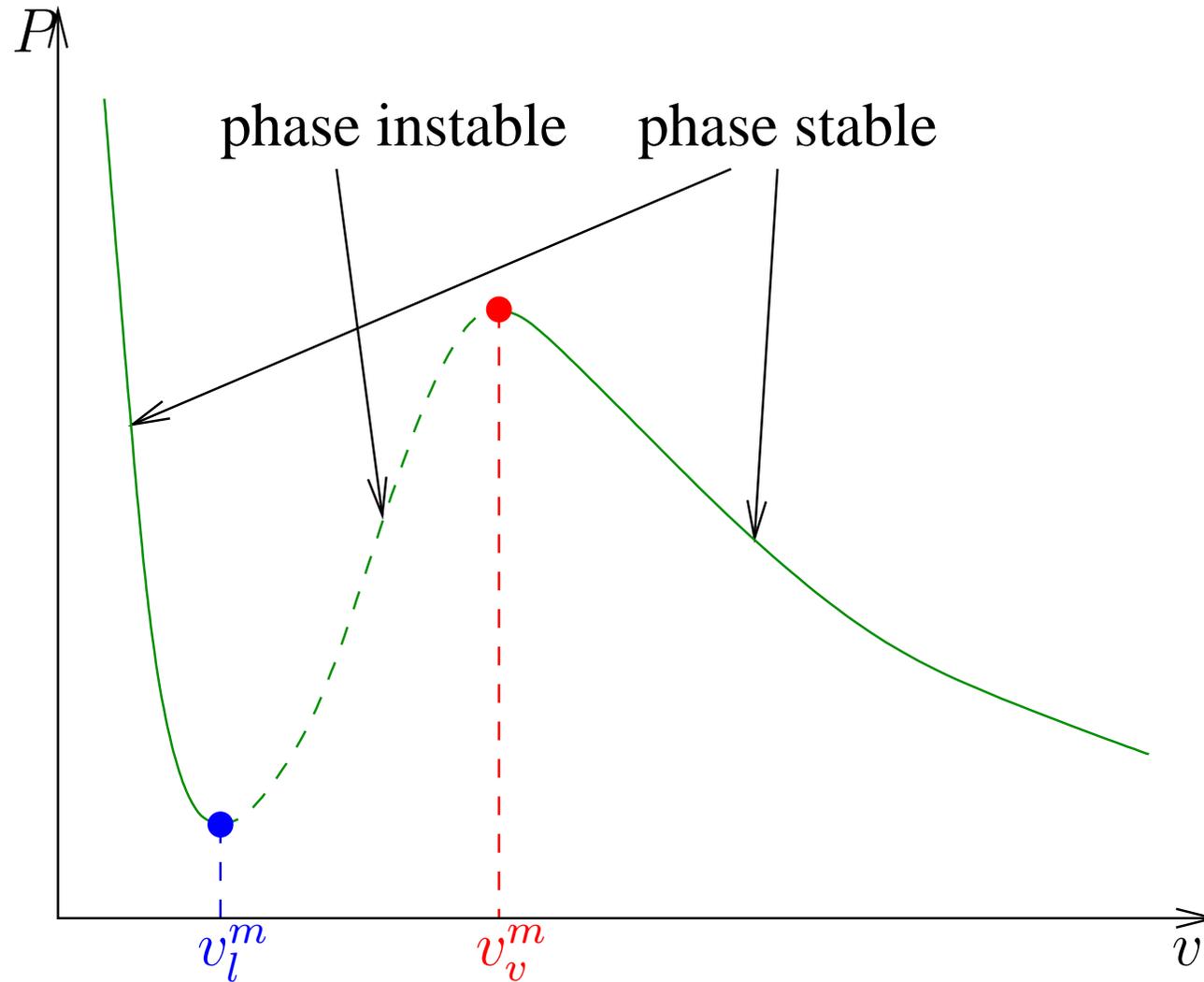
On ne connaît pas de corps qui ne vérifie pas $Cv^e \geq 0$ et ***seule la deuxième condition sert en pratique.***

Interprétations du critère de stabilité thermodynamique

Pression

Fluide de van der Waals

$$P(v, T) = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}$$



v_l^m et v_v^m caractéristiques de la limite de stabilité des phases liquide et vapeur respectivement dépendent de la température du système.

Energie libre massique

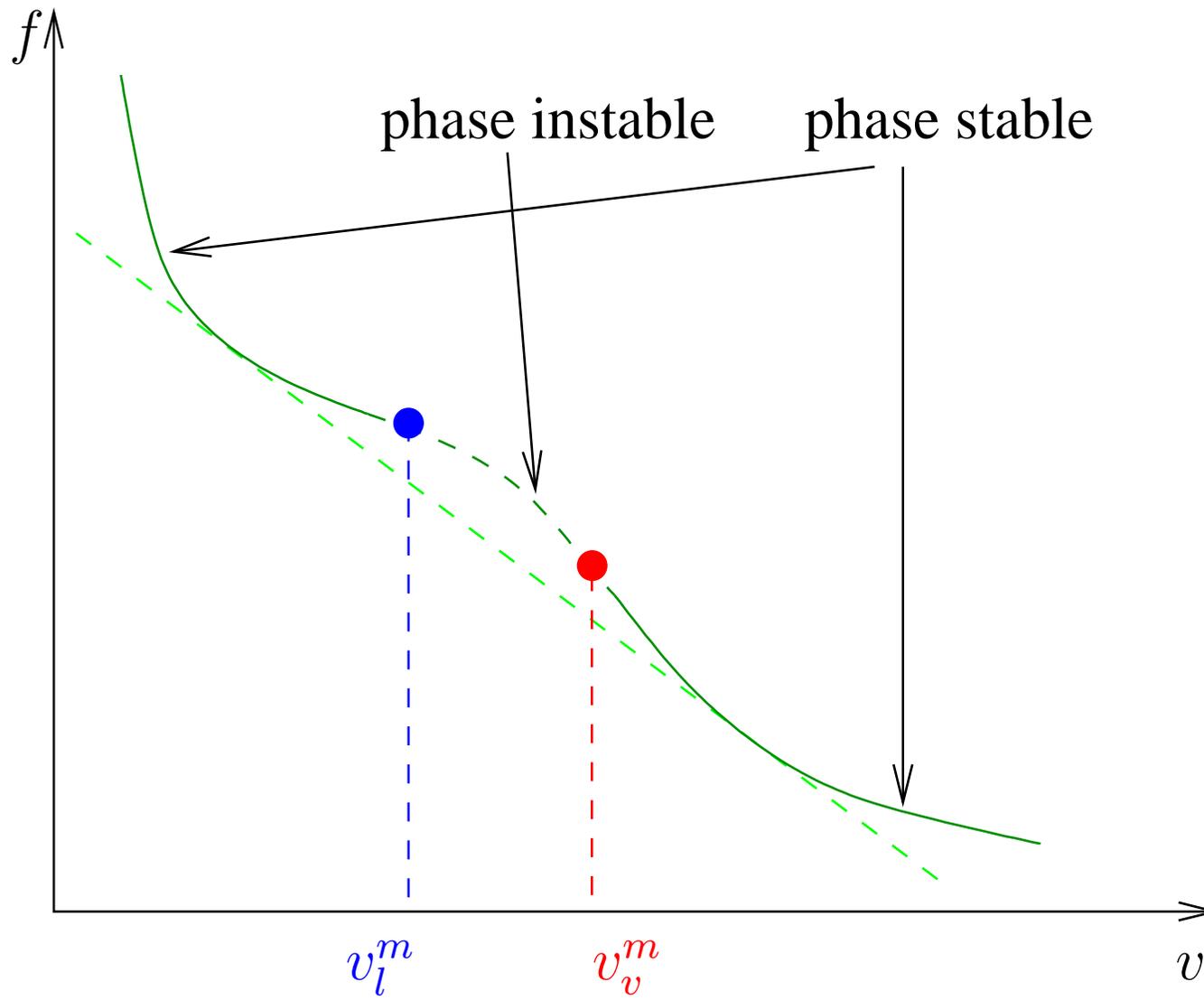
$$f = \frac{F}{M} \quad (34)$$

$$df = -s dT - P dv \quad (35)$$

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (36)$$

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \geq 0 \quad (37)$$



Enthalpie libre massique

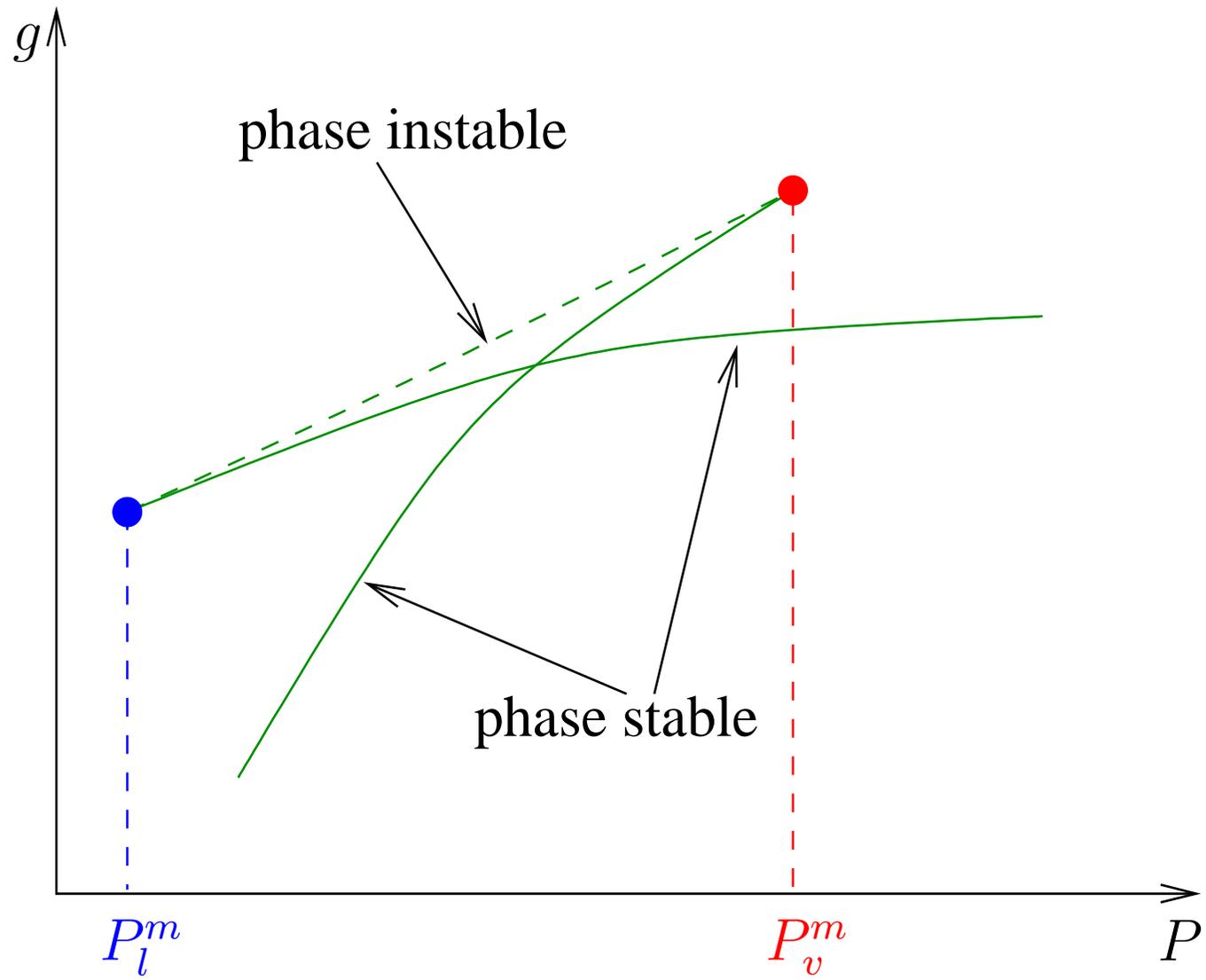
$$g = \frac{G}{M} \quad (38)$$

$$dg = -s dT + v dP \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \quad (40)$$

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \leq 0 \quad (41)$$



Caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur

On suppose que le fluide peut exister sous forme **liquide et vapeur**

Chaque phase prise séparément est alors un **système ouvert** et les variables extensives varient.

On travaille donc en enthalpie libre G , fonction de P et T

M masse totale du système

$$dG = -S dT + V dP + g dM$$

g : *enthalpie libre massique*

$$M = M_1 + M_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$dV_1 + dV_2 = 0$$

$$dM_1 + dM_2 = 0$$

$$dU_1 + dU_2 = 0$$

$$dU_i = T_i dS_i - P_i dV_i + g_i dM_i, i \in \{1; 2\}$$

Entropie maximum à l'équilibre

$$dS = 0$$

Par conséquent

$$(T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 + (g_1 - g_2) dM_1 = 0$$

Cette relation devant être vérifiée *quelle que soit l'évolution considérée*

$$T_1 = T_2 \tag{42}$$

$$P_1 = P_2 \tag{43}$$

$$g_1 = g_2 \tag{44}$$

Conditions d'équilibre des phases liquide et vapeur

La condition sur g est due au fait que les systèmes sont *ouverts*

Interprétation en énergie libre massique

Température T donnée

L'énergie libre F du système

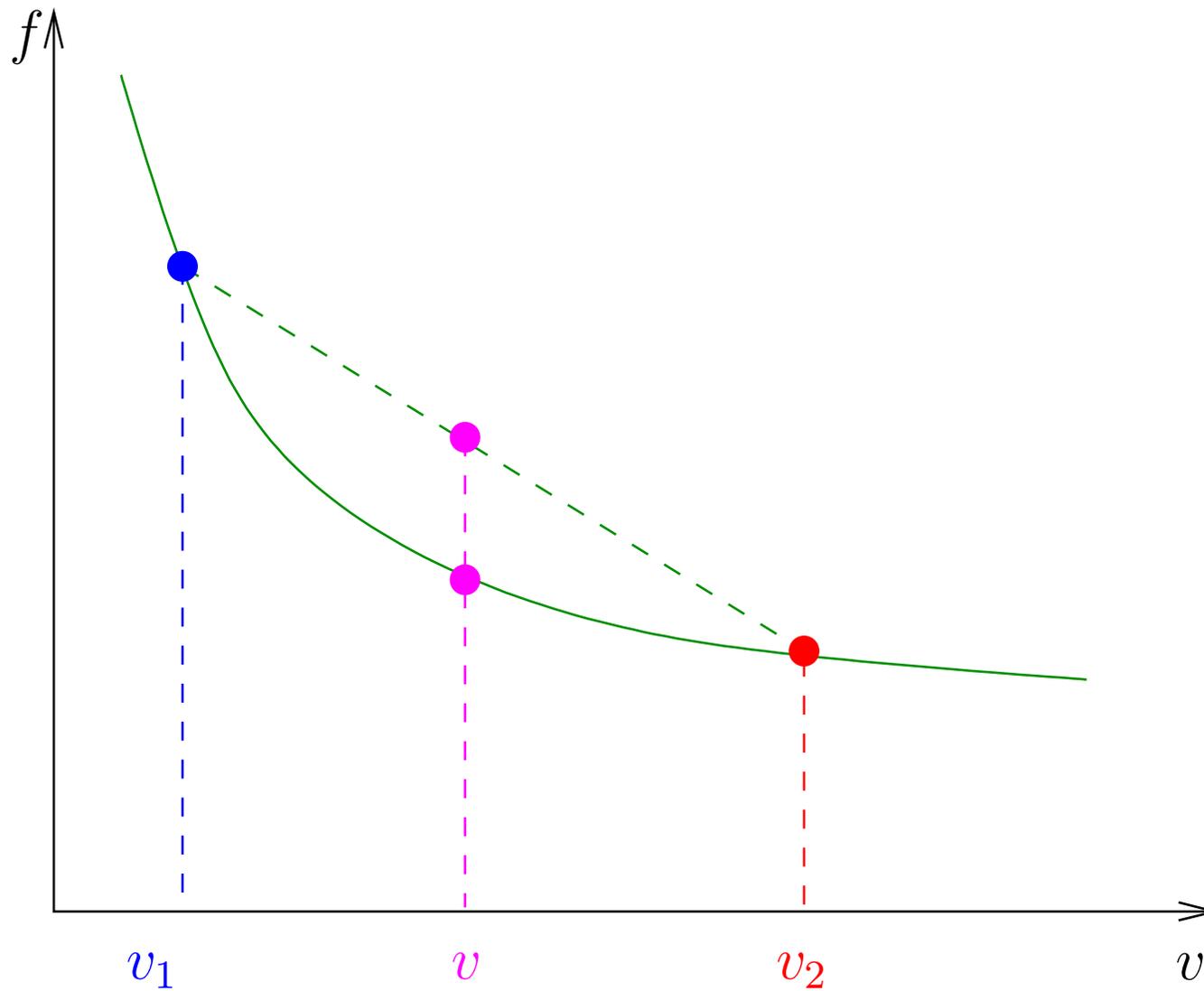
$$F = M_1 f_1 + M_2 f_2$$

Energie libre massique f du système :

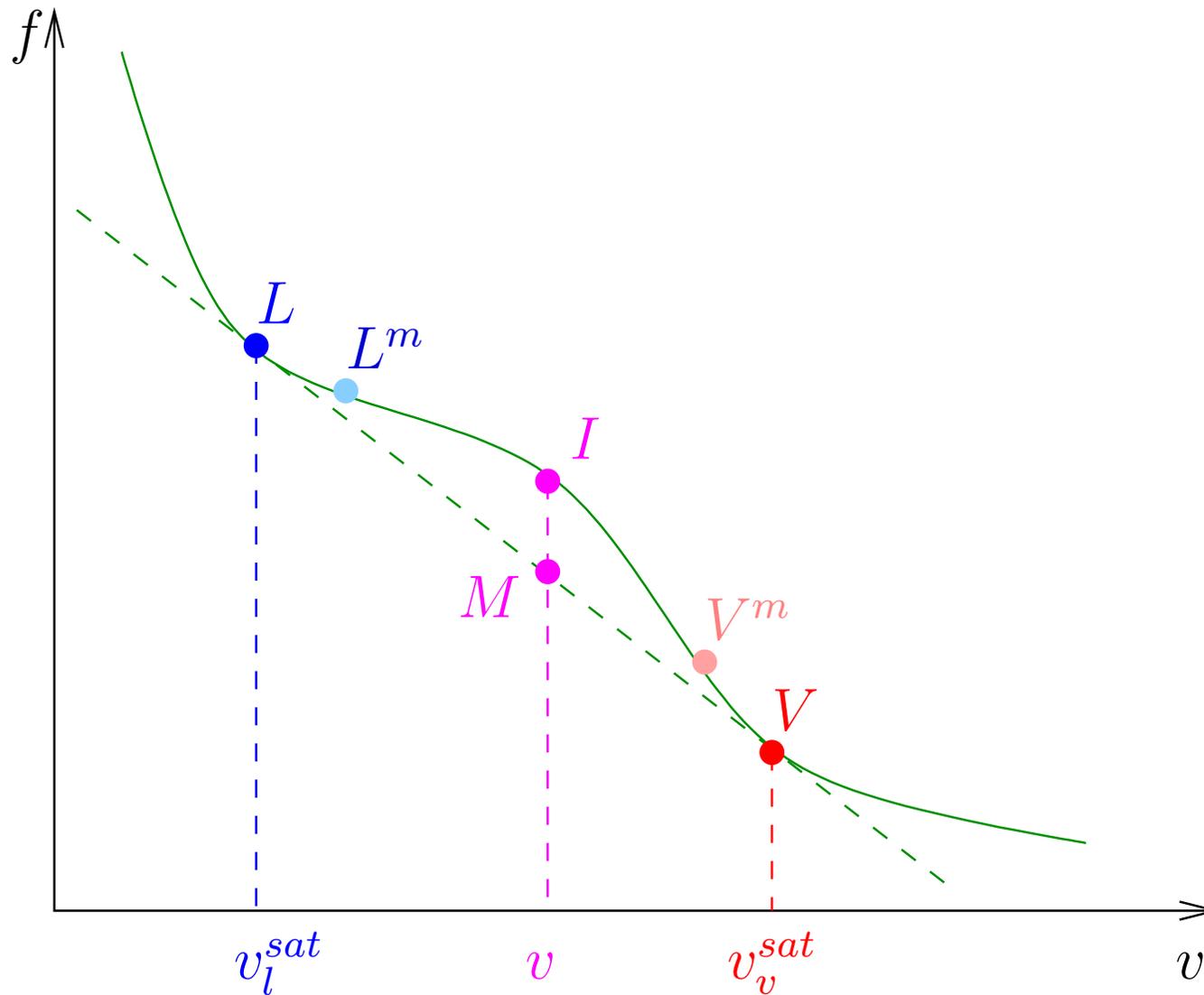
$$f = \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{M_1 + M_2}$$

$$v = \frac{V_1 + V_2}{M_1 + M_2}$$

$$f = \frac{(v - v_1) f_1 - (v - v_2) f_2}{v_1 - v_2}$$



Interprétation de la condition de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase



Les points de bitangence de la courbe $f(v)$ sont les points représentatifs des phases liquide et vapeur à saturation

Retour sur les conditions d'équilibre

Egalité des pressions

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_2$$

Même pente

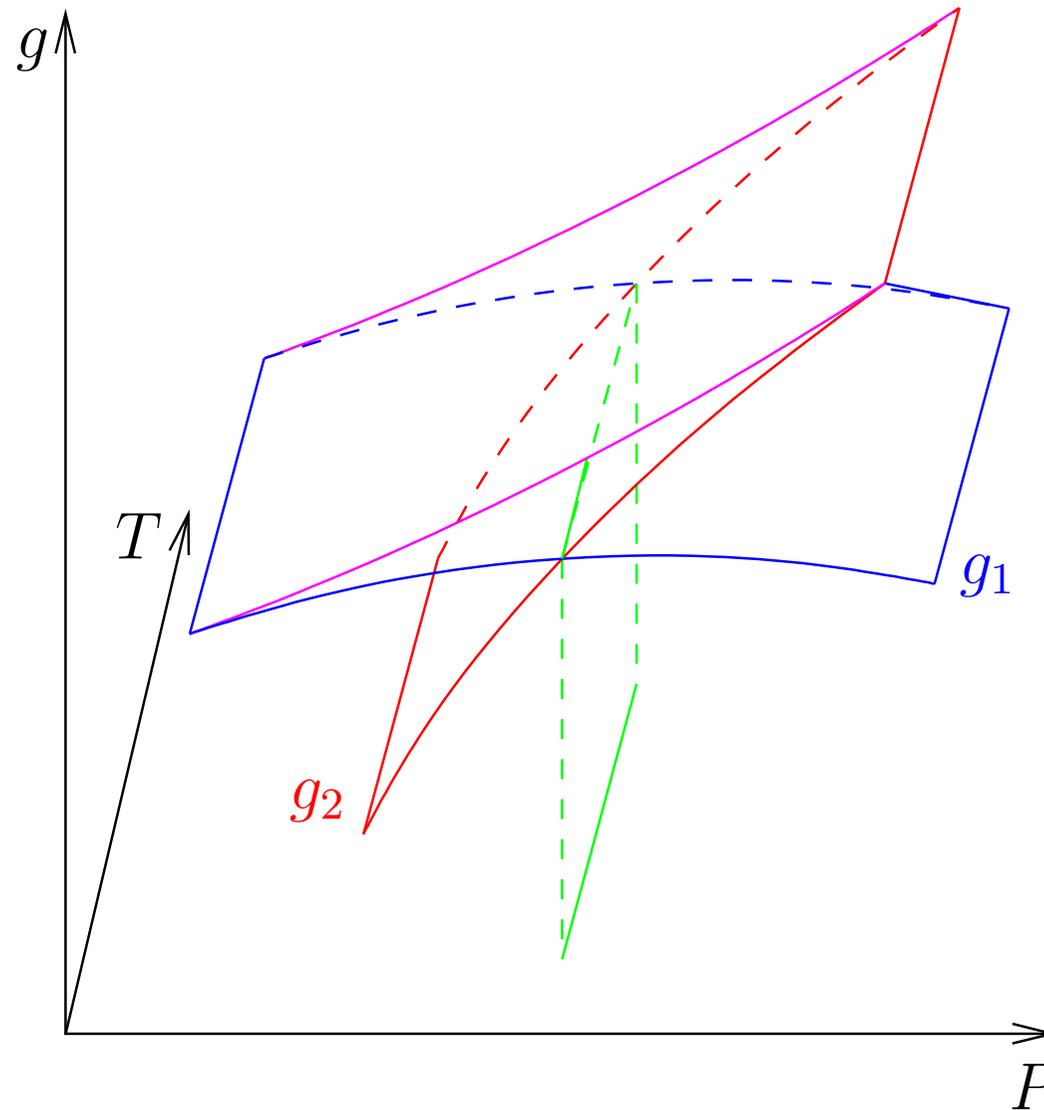
Egalité des enthalpies libres massiques

$$f_1 - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_1 v_1 = f_2 - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_2 v_2$$

Même ordonnée à l'origine de la tangente

Les tangentes sont confondues et les points représentatifs des phases à saturation sont les points d'intersection de la courbe $f(v)$ et de sa bitangente

Interprétation en enthalpie libre massique



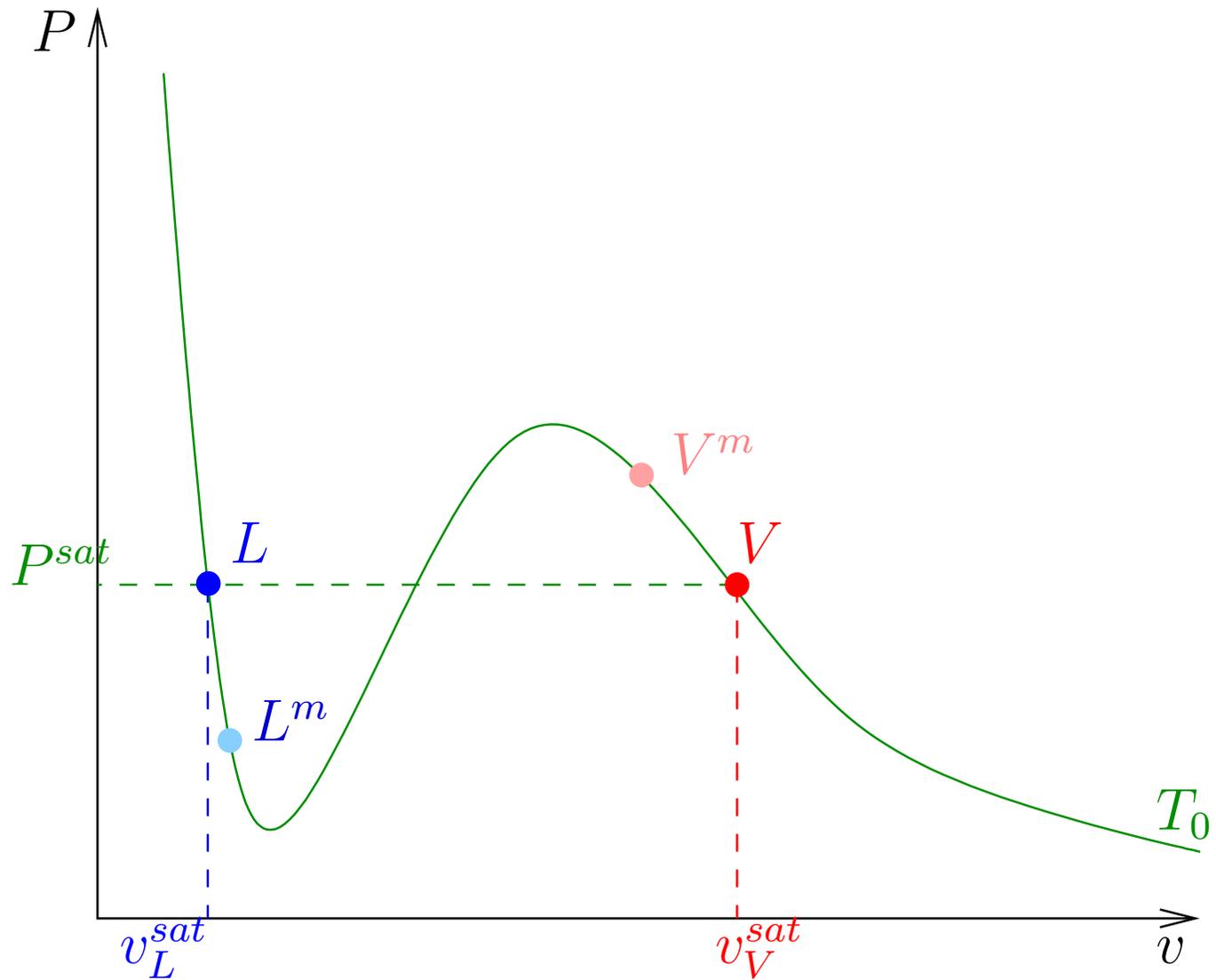
courbe de saturation $P^{sat}(T)$

Interprétation en pression

Température T donnée

Règle des aires de Maxwell

$$\int_{v_1}^{v_2} (P(v) - P^{sat}) dv = 0 \quad (45)$$



Zones métastables : *liquide surchauffé* et *vapeur sous-refroidie*

Relation de Clapeyron et courbes binodale et spinodale

Relation de Clapeyron

Le long de la courbe de saturation

$$g_l(P^{sat}(T), T) = g_v(P^{sat}(T), T)$$

$$g_l(P^{sat}(T) + dP^{sat}, T + dT) = g_v(P^{sat}(T) + dP^{sat}, T + dT)$$

Développement limité à l'ordre 1 en dT

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} \quad (46)$$

$s_{v,l}$ et $v_{v,l}$ sont les entropies massiques et les volumes massiques des phases liquide et vapeur à saturation et dépendent par conséquent de T .

Si l'on introduit la *chaleur latente de changement de phase* \mathcal{L} définie par

$$\mathcal{L}(T) = T (s_v - s_l) \quad (47)$$

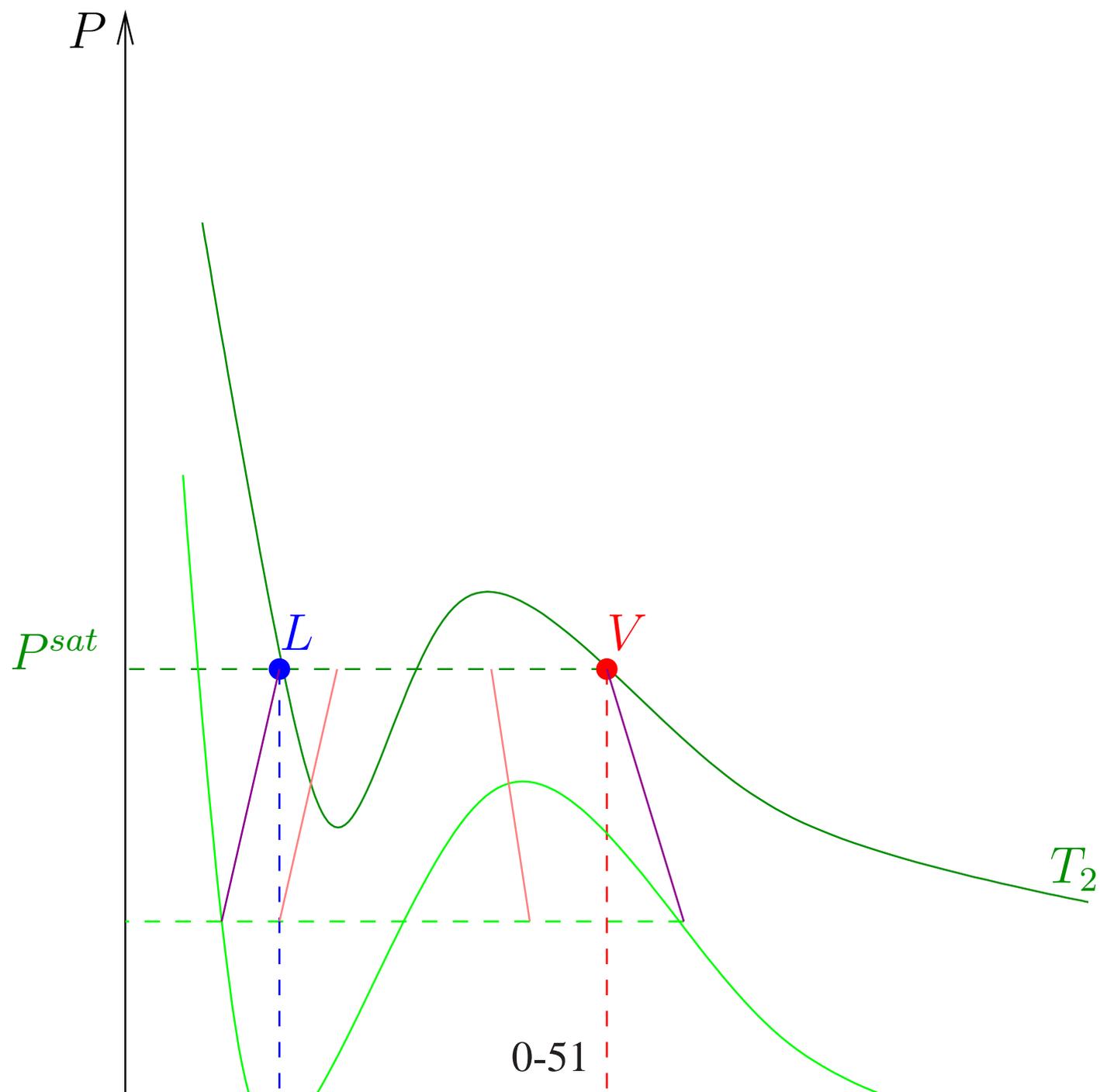
$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{T (v_v - v_l)} \quad (48)$$

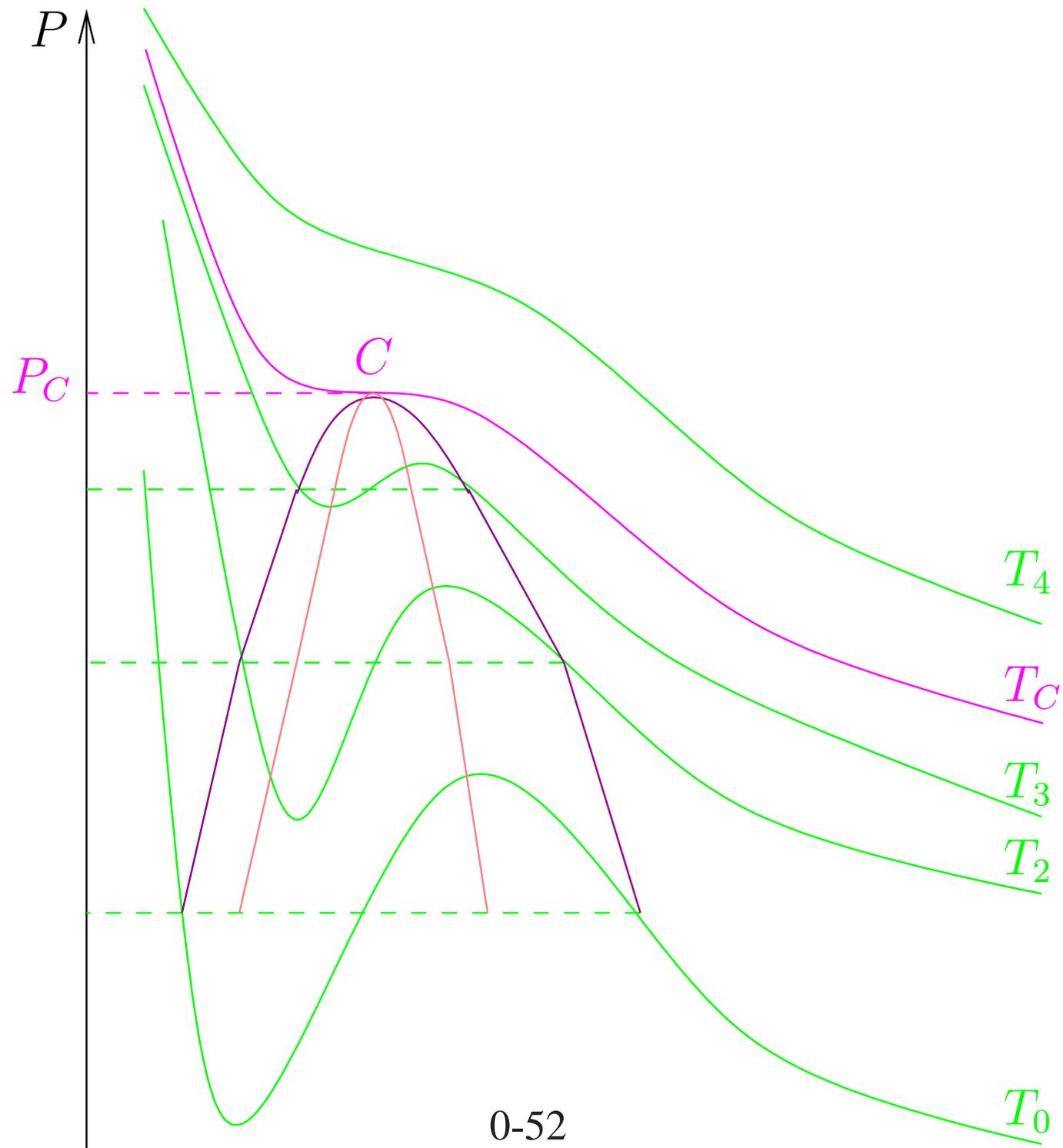
Relation de Clapeyron permettant de décrire la courbe de saturation $P^{sat}(T)$

Remarque

\mathcal{L} est la chaleur qu'il faut fournir à une unité de masse liquide à saturation pour la transformer entièrement en vapeur à saturation à la même pression.

Courbes binodale et spinodale

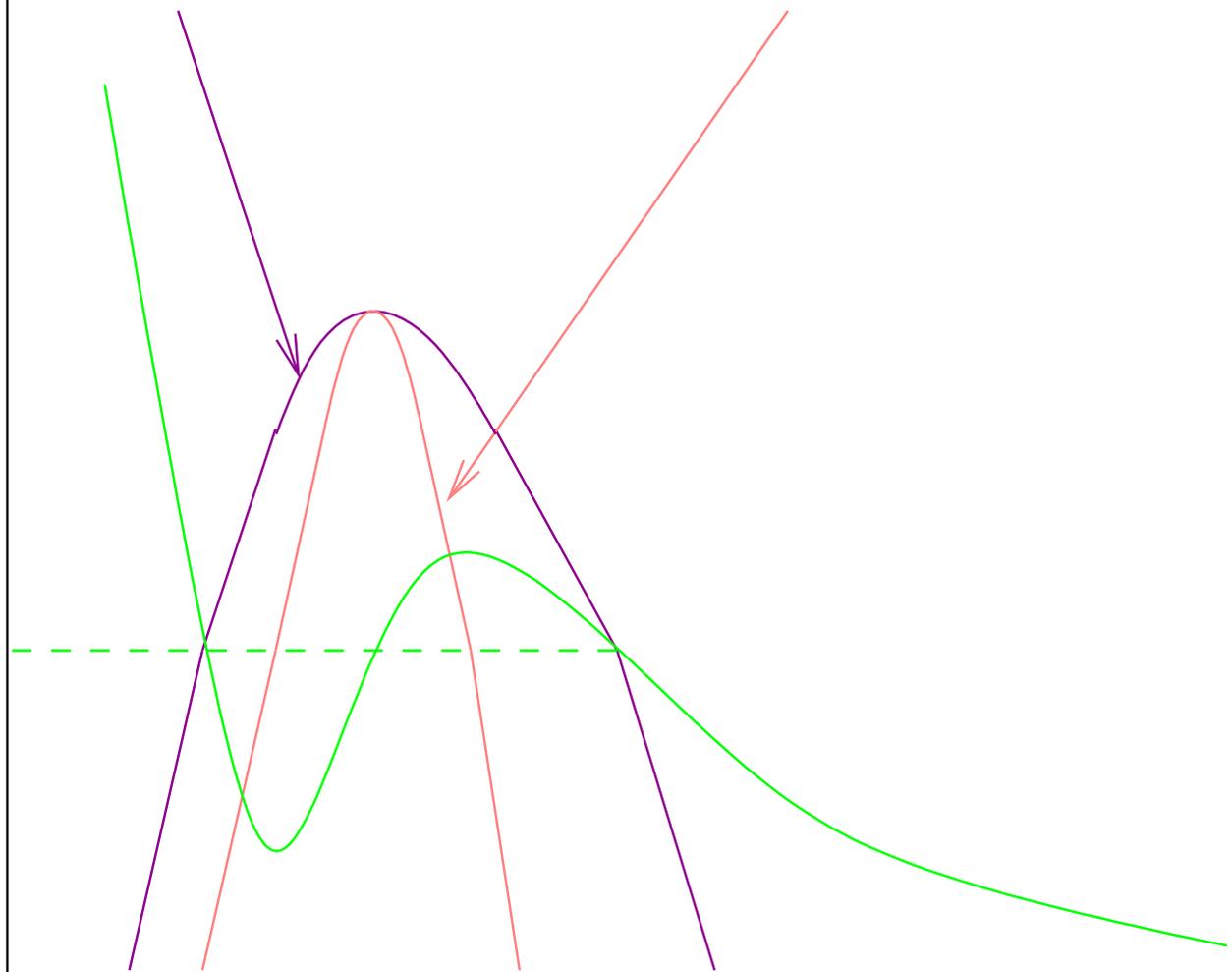




P

Courbe binodale

Courbe spinodale



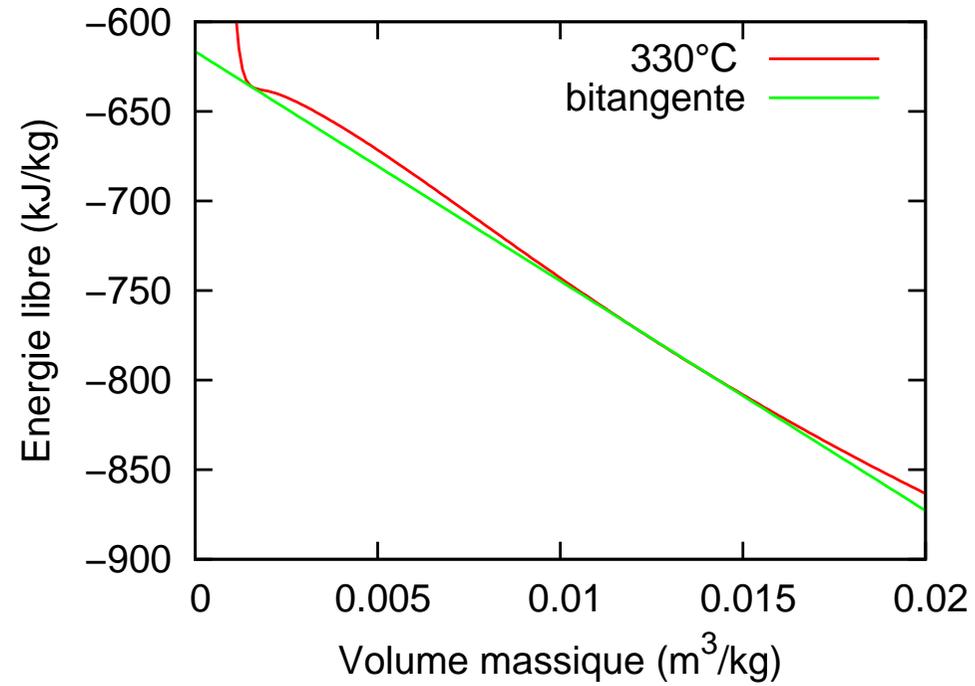
On considère un système monophasique qui possède un point représentatif dans le diagramme (P, v) . Trois cas sont à considérer :

- si ce point est situé à l'*intérieur de la courbe spinodale*, il est thermodynamiquement *instable* et transitionne spontanément vers un système liquide-vapeur
- s'il est situé à l'*extérieur de la courbe binodale*, il est thermodynamiquement *stable*
- s'il est situé *entre la courbe binodale et la courbe spinodale*, il est thermodynamiquement *métastable* et est susceptible de transitionner vers un système liquide-vapeur s'il est soumis à des perturbations suffisamment importantes.

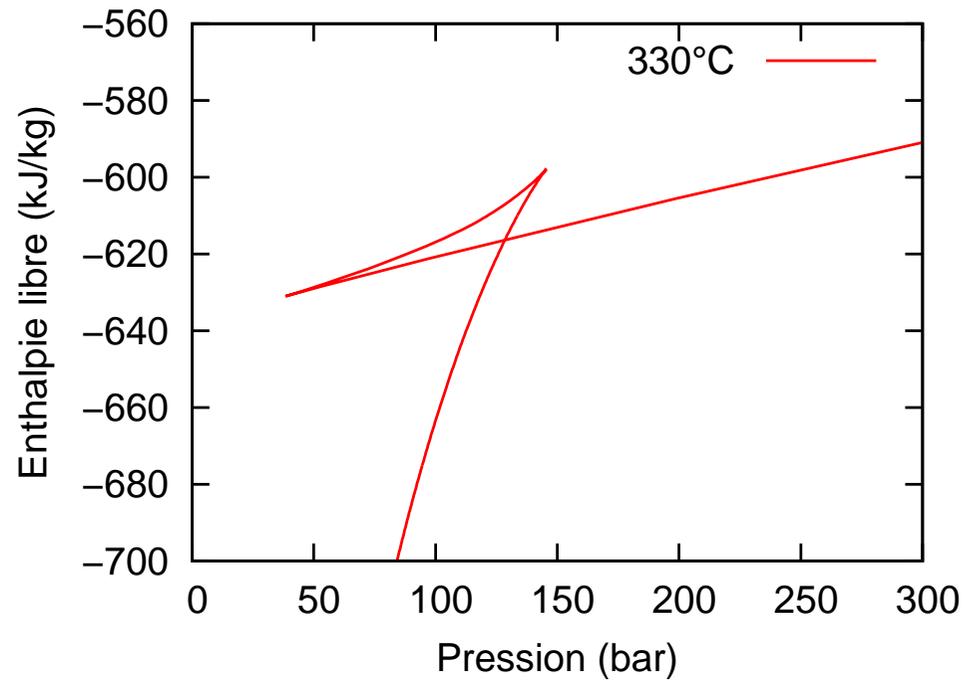
Les états métastables ne sont pas si rares...

Exemple de l'eau

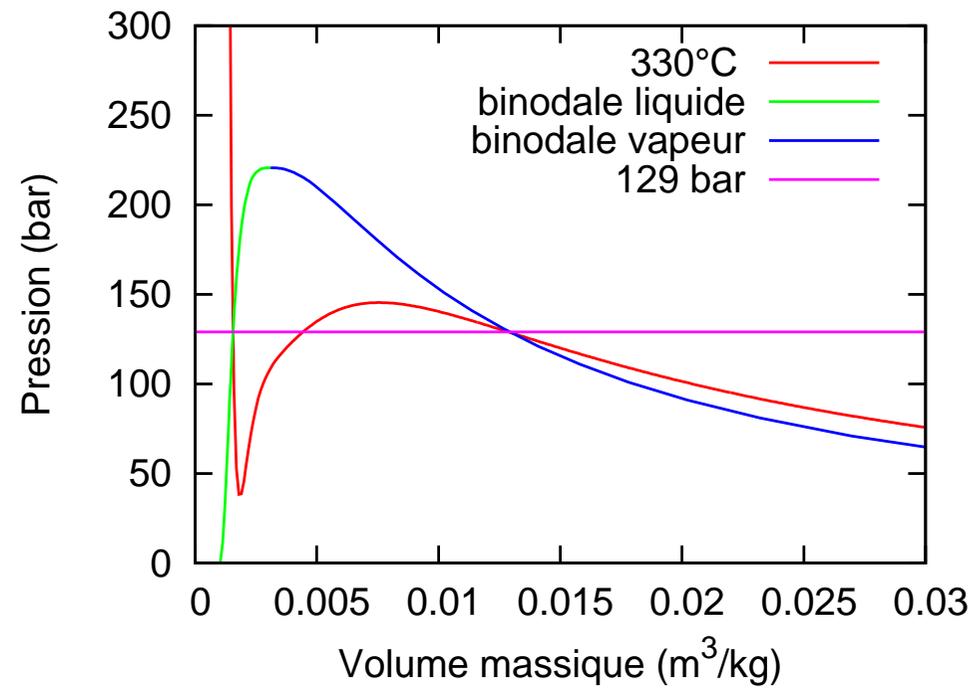
Energie libre massique $f(v)$



Enthalpie libre massique $g(P)$



Pression $P(v)$ et courbe binodale



Quelques conclusions

- Le choix des variables d'état impose celui du potentiel thermodynamique
- Garder la cohérence thermodynamique de la description d'un système
- L'écriture des conditions de stabilité dépend des contraintes appliquées au système
- Conditions de stabilité thermodynamique avec trois états possibles : stable, instable et métastable
- L'équilibre liquide-vapeur ne peut exister que si P et T sont sur la courbe de saturation
- Cet équilibre minimise l'énergie du système
- Et le lac de Ladoga ?...