



DIRECTION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE
DEPARTEMENT DE THERMOHYDRAULIQUE ET DE PHYSIQUE
SERVICE D'ETUDES ET DE MODELISATION EN THERMOHYDRAULIQUE
LABORATOIRE DE DEVELOPPEMENT EN THERMOHYDRAULIQUE AVANCEES

THERMODYNAMIQUE ET TRANSITIONS DE PHASE

Didier JAMET

DEN/DTP/SMTH/LDTA 2003-043

Août 2003

**DEN/DTP
SMTH/LDTA**

IDENTIFICATION

DEN/DTP/SMTH/LDTA 2003-043

ETAT/DATE

Août 2003

TITRE

Thermodynamique et transitions de phase

AUTEUR

Didier JAMET

RESUME

Cette note présente quelques résultats importants concernant la thermodynamique classique d'un corps pur sous forme monophasique et diphasique. L'accent est plus particulièrement mis sur la notion de potentiel thermodynamique, sur les critères de stabilité thermodynamique et sur les propriétés d'équilibre liquide-vapeur. On montre en particulier en quoi les propriétés thermodynamiques doivent être cohérentes entre elles. En outre, la notion de métastabilité thermodynamique est introduite.

ABSTRACT

This report presents some important results about the thermodynamic description of a one-phase and two-phase pure substance. In particular, we introduce the thermodynamic potentials, we derive thermodynamic stability criteria and we describe the liquid-vapor equilibrium properties. It is shown in particular how the thermodynamic properties of a system have to be consistent. Moreover, the concept of thermodynamic metastability is introduced.

MOTS CLES

thermodynamique, transition de phase, équilibre, stabilité thermodynamique, métastabilité

FA/CONTRAT

L'utilisation à l'extérieur du CEA des informations que contient ce document est limitée aux conditions prévues dans l'accord ou le contrat mentionné ci-dessus.

	NOM	VISA	Pages	CLASSIFICATION					
REDACTION	D. Jamet		41	Lib	C	CC	CD	SD	DR
VERIFICATION	H. Lemonnier			X					

Tél : 04 38 78 45 42

Fax : 04 38 78 50 36

E-mail : didier.jamet@cea.fr

Table des matières

1	Introduction générale	7
2	Rappels généraux de thermodynamique	9
2.1	Définitions	9
2.2	Les potentiels thermodynamiques	10
2.2.1	Cas illustratif d'une fonction d'une seule variable	10
2.2.2	Principaux potentiels thermodynamiques	11
2.3	Relations de cohérence thermodynamique	12
3	Stabilité thermodynamique d'une phase	15
3.1	Différentes catégories d'équilibre	15
3.2	Critères de stabilité de l'équilibre	16
3.3	Critères de stabilité de Gibbs-Duhem	16
3.4	Conditions de stabilité d'une phase fluide	18
3.5	Interprétations du critère de stabilité thermodynamique	20
3.5.1	Pression	20
3.5.2	Energie libre massique	21
3.5.3	Enthalpie libre massique	21
4	Caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur	25
4.1	Interprétation en énergie libre massique	26
4.2	Interprétation en enthalpie libre massique	28
4.3	Interprétation en pression	30
4.4	Relation de Clapeyron et courbes binodale et spinodale	32
4.4.1	Relation de Clapeyron	32
4.4.2	Courbes binodale et spinodale	33
5	Quelques conclusions	37
A	Conditions de stabilité thermodynamique	39
A.1	Expression de $(\partial^2 U / \partial S^2)$	39
A.2	Expression de $(\partial^2 U / \partial S \partial V)$	39
A.3	Expression de $(\partial^2 U / \partial V^2)$	40
A.4	Forme quadratique	40

Chapitre 1

Introduction générale

Les phénomènes de transition de phase se rencontrent dans la vie de tous les jours, sans que l'on n'y prête forcément beaucoup d'attention : les glaçons dans notre apéritif, l'eau bouillante pour faire cuire nos pâtes ou notre montre à cristaux liquides. Ils peuvent aussi se manifester de manière plus inattendue comme se fut le cas en 1942 sur le lac Ladoga situé à une centaine de kilomètres au sud de Saint Petersburg. En effet, au cours de l'hiver 1942, pour échapper à un feu de forêt provoqué par des bombardements aériens, un millier de chevaux se précipitent dans le lac. Malgré la vague de froid récemment arrivée (-30°C), l'eau est encore liquide. Pendant que les chevaux nagent, on entend un grand bruit ; l'eau a gelé subitement, emprisonnant les animaux dans la glace. Pourquoi l'eau n'a-t-elle pas gelé avant que les chevaux ne soient entrés dans le lac ? De manière plus générale, pourquoi une phase se met-elle à se transformer si radicalement : pourquoi un liquide se met-il à bouillir par exemple ?

Les phénomènes de transition de phase jouent un rôle important en science et dans l'industrie et plus particulièrement dans les industries mettant en jeu de grands systèmes énergétiques, dont l'industrie nucléaire. Le but de ce cours est de donner les éléments essentiels à la compréhension de ce qu'est une transition de phase. La thermodynamique étant la science des transformations d'énergie, quelques rappels généraux de thermodynamique ont paru indispensables. Ils servent de base à l'étude de la transition de phase liquide-vapeur qui suit et sont également nécessaires à la compréhension des modèles de thermohydraulique. Bien qu'il existe de nombreux types de transition de phase, on s'intéresse dans ce cours uniquement à la transition de phase liquide-vapeur, cette dernière étant la seule mise en jeu en thermohydraulique. Cependant, beaucoup de résultats obtenus peuvent être transposés à d'autres types de transition de phase, comme par exemple la transition liquide-solide, solide-vapeur ou encore les phénomènes de démixion mettant en jeu des mélanges de plusieurs constituants sous forme fluide. En outre, les raisonnements et outils (notamment thermodynamiques) utilisés dans ce cours peuvent être transposés à d'autres types de transition de phase, de type magnétique par exemple. Notons enfin que les transitions de phase jouent également un rôle important en science des matériaux et que les éléments de thermodynamique développés dans ce cours peuvent être utiles à leur compréhension.

Chapitre 2

Rappels généraux de thermodynamique

2.1 Définitions

La **thermodynamique** est la science des **transformations de l'énergie**. Elle permet notamment de calculer les principales grandeurs thermodynamiques qui caractérisent des états (liquide, vapeur, *etc.*) et 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.*).

Un **état** de la matière est caractérisé par un ensemble de propriétés physiques auxquelles on associe des grandeurs macroscopiques : le volume V , la masse m , l'aimantation M , *etc.* On peut alors distinguer différents états de manière évidente : gaz, liquide et solide par exemple. Dans cet exemple, ce sont essentiellement les propriétés mécaniques de la matière qui permettent de distinguer ses états. Il peut exister d'autres distinctions d'états en fonction d'autres paramètres.

Si le système est constitué d'une seule substance chimique (eau par exemple) et qu'il est **homogène** (sa densité est uniforme), on dit que l'état correspond à une **phase** et que le système est **monophasique**. Cette définition est étendue à des systèmes homogènes mais avec plusieurs constituants (un mélange alcool-eau par exemple). Un système peut être **hétérogène** (bulles de vapeur dans un liquide par exemple). Dans ce cas, le système est dit **polyphasique** et il ne peut pas être décrit par un état unique mais par une juxtaposition d'états monophasiques.

Une **variable d'état** est une grandeur macroscopique observable qui caractérise un système. Par exemple, dans le cas des fluides, le volume, la pression, la température ou encore la masse. On est conduit à introduire des fonctions de ces variables d'état qui permettent en particulier de décrire les propriétés énergétiques du système, comme par exemple l'énergie interne, l'enthalpie ou l'enthalpie libre. Ces fonctions sont des **fonctions d'état**.

Soit ψ une fonction d'état des variables d'état X et Y . Sa différentielle s'écrit alors

$$d\psi = \psi_X dX + \psi_Y dY \quad (2.1)$$

ψ étant une fonction d'état, on doit avoir

$$\left(\frac{\partial \psi_X}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial \psi_Y}{\partial X}\right)_Y \quad (2.2)$$

Cette condition traduit simplement le fait que la variation de ψ d'un état à un autre ne dépend pas du processus mis en oeuvre lors de la transformation.

La relation (2.2) correspond à ce que l'on appelle les **relations de Maxwell** qui traduisent simplement le fait que pour une fonction d'état ψ dépendant de n variables d'état X_i , on a

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

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

- celles qui sont invariantes lorsque l'on change les dimensions du système, que l'on qualifie d'**intensives**, telles que la température ou la pression
- celles qui dépendent des dimensions du système, que l'on qualifie d'**extensives**, telles que le volume, la masse ou l'énergie interne.

2.2 Les potentiels thermodynamiques

En général, il est plus pratique de travailler avec certaines variables d'état plutôt qu'avec d'autres. Par exemple, il est expérimentalement plus simple de maîtriser la température plutôt que l'entropie et l'on préfère donc travailler avec cette grandeur, à la fois d'un point de vue expérimental et du point de vue de la modélisation.

Le premier principe s'écrit

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.3)$$

où dU est la variation de l'énergie interne du système, δQ est la quantité de chaleur fournie au système et δW le travail des forces fourni au système.

On rappelle que ni Q ni W ne sont des fonctions d'état (raison pour laquelle on note δQ et non pas dQ).

Si l'on suppose que la transformation est réversible et que le travail des forces est dû uniquement aux forces de pression, alors on peut écrire

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

où S est l'entropie du système et V son volume.

On a par conséquent

$$dU = T dS - P dV \quad (2.4)$$

Remarquons que, puisque U est une fonction d'état (postulat), ainsi que S et V , la forme différentielle (2.4) est toujours valide, quelle que soit la transformation considérée. L'expression de la différentielle de U (2.4) fait apparaître que les variables d'état "naturelles" associées à U sont S et V .

Pour des raisons expérimentales ou de simplicité de modélisation¹, on peut préférer travailler avec d'autres variables d'état et remplacer par exemple l'entropie par la température. Ainsi, si l'on considère l'énergie interne U , on peut être amené à déterminer $U(T, V)$.

2.2.1 Cas illustratif d'une fonction d'une seule variable

Afin de simplifier l'analyse, on raisonne sur une fonction d'une seule variable $Y(X)$. On a alors

$$dY = Z dX \quad (2.5)$$

cette relation servant de définition à Z .

Si l'on souhaite travailler plutôt avec la variable d'état Z , on peut inverser la relation $Z(X)$ pour connaître $X(Z)$ et ainsi exprimer $Y(Z) = Y(X(Z))$. L'inconvénient de cette démarche provient du fait que si l'on connaît la fonction $Y(Z)$ et que l'on souhaite connaître la valeur de X , on doit résoudre l'équation différentielle

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

qui est une équation différentielle du premier ordre permettant de calculer $Y(X)$ et dont la solution ne peut être connue qu'à une constante C près : $Y = Y(X, C)$. Cette manière de procéder engendre par conséquent une certaine perte d'information. C'est la raison pour laquelle il est préférable de considérer la **transformation de Legendre**.

¹Il est en général plus simple d'avoir de l'intuition physique sur les variations de grandeurs physiques en fonction de la température plutôt qu'en fonction de l'entropie.

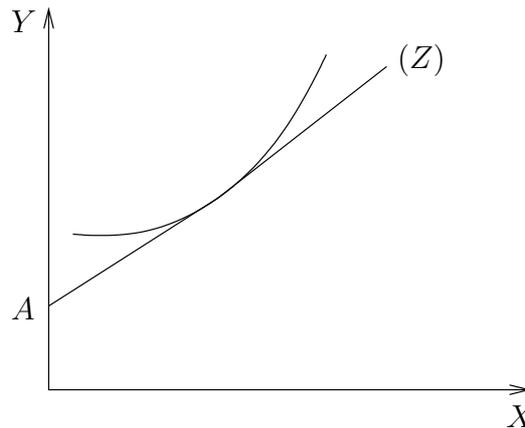


FIG. 2.1 – Transformation de Legendre

Soit A l'abscisse à l'origine de la tangente à la courbe $Y(X)$ en X (cf. figure 2.1) :

$$A = Y - Z X \quad (2.6)$$

La transformation de Legendre revient à remplacer le couple de variables (X, Y) par le couple (Z, A) , ce qui revient à décrire la courbe $Y(X)$ par la famille des tangentes en chacun de ses points ; autrement dit, $Y(X)$ est la courbe enveloppe des tangentes définies par l'ensemble des couples (Z, A) .

Par différentiation de la relation (2.6) et en tenant compte de la différentielle de Y (2.5), on obtient :

$$dA = dY - Z dX - X dZ = -X dZ \quad (2.7)$$

Ainsi, partant de la fonction d'état Y de la variable d'état X , on aboutit à la définition d'une autre fonction d'état A de la variable d'état Z , **variable conjuguée** de X .

2.2.2 Principaux potentiels thermodynamiques

D'une manière générale, les fonctions d'état que l'on peut obtenir par transformations de Legendre sont appelées **potentiels thermodynamiques**. Il faut remarquer que *le choix des variables d'état conditionne celui du potentiel thermodynamique*.

On a vu que la différentielle de U s'écrit naturellement sous la forme

$$dU = T dS - P dV \quad (2.8)$$

Ainsi, les variables "naturelles" associées à l'énergie interne U sont l'entropie S et le volume V . On peut souhaiter travailler avec la pression plutôt qu'avec le volume. On introduit alors la transformée de Legendre correspondante pour obtenir une nouvelle fonction d'état H , appelée **enthalpie**, définie par

$$H = U + PV \quad (2.9)$$

Sa différentielle s'écrit

$$dH = T dS + V dP \quad (2.10)$$

On peut également préférer travailler avec la température plutôt que l'entropie et l'on introduit alors la transformée de Legendre correspondante pour obtenir une nouvelle fonction d'état F , appelée **énergie libre**, définie par

$$F = U - TS \quad (2.11)$$

Sa différentielle s'écrit

$$dF = -S dT - P dV \quad (2.12)$$

Enfin, on peut souhaiter travailler sur les variables T et P et l'on introduit pour cela l'enthalpie libre G définie par

$$G = U - T S + P V \quad (2.13)$$

dont la différentielle s'écrit

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.14)$$

2.3 Relations de cohérence thermodynamique

On a montré que l'une des conséquences de l'existence de fonctions d'état est l'existence de relations de Maxwell qui relient les dérivées partielles de certaines grandeurs thermodynamiques. On rappelle que ces relations se mettent sous la forme générale (2.2) :

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

où ψ est une fonction d'état des variables d'état X_i .

On peut appliquer cette formule générale pour certains des potentiels thermodynamiques introduits au paragraphe précédent. A titre d'exemple, si l'on considère l'énergie libre F , on a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.15)$$

Ainsi, si l'on se donne les deux fonctions $S(T, V)$ et $P(T, V)$, cette relation montre que ces deux fonctions ne peuvent pas être indépendantes : les variations de S en fonction de V et les variations de P en fonction de T doivent être cohérentes entre elles, *via* la relation de Maxwell (2.15).

S'il est classique de se donner l'équation d'état $P(V, T)$, il est plus rare que des tables thermodynamiques donnent accès à la fonction $S(V, T)$. En revanche, il est probable que l'on puisse trouver une fonction donnant les variations de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de V et T . On peut *a priori* penser que ces deux fermetures sont indépendantes ; en fait, elles ne le sont pas.

Par définition, on a

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Or la différentielle de U est donnée par (2.8). Si l'on suppose que l'on connaît $S(T, V)$, cette différentielle se met sous la forme suivante :

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

Par conséquent

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.16)$$

En différenciant la relation de Maxwell (2.15) 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 l'expression (2.16) de C_v , cette relation s'écrit

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (2.17)$$

Cette relation montre clairement que **les variations de C_v en fonction de V ne sont pas indépendantes des variations de P en fonction de T** . Elle montre en particulier que si l'équation d'état $P(V, T)$

est linéaire en T , alors la capacité calorifique C_v ne peut pas dépendre du volume (soit du volume massique et donc de la masse volumique).

D'une manière générale **lorsque l'on s'intéresse aux fermetures thermodynamiques d'un modèle, il faut toujours chercher à déterminer le potentiel thermodynamique correspondant aux variables thermodynamiques principales choisies pour ce modèle.**

Il existe également une autre relation utile permettant de relier différentes dérivées partielles. Soit une fonction d'état ψ de deux variables d'état X et Y . On a alors la relation générale suivante

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

Si l'on prend l'exemple de l'équation d'état $P(V, T)$, on a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

Pour démontrer cette relation, il suffit d'écrire la différentielle de P

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

Si l'on suppose que la transformation se fait à pression constante, $dP = 0$ et la relation précédente implique

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}$$

Cette relation étant vraie uniquement pour une transformation à pression constante, on peut écrire

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

Chapitre 3

Stabilité thermodynamique d'une phase

3.1 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.

A contrario, un système n'est pas dans un état d'équilibre si un changement d'état peut survenir spontanément, soit par des perturbations finies ou infinitésimales imposées au système soit par des perturbations internes au système (fluctuations de la densité par exemple).

On peut faire une analogie avec la mécanique. En mécanique, on étudie la fonction énergie potentielle qui doit être minimum à l'équilibre (*cf.* figure 3.1) et en thermodynamique, on étudie l'équilibre *via* des considérations sur les potentiels thermodynamiques.

Si l'on poursuit cette analogie, on voit qu'il existe différents types d'équilibre :

- **stables**, c'est-à-dire correspondant à *minimum global* d'énergie (point *A* de la figure 3.1)
- **instables**, c'est-à-dire tels que pour toute perturbation infinitésimale autour de la position d'équilibre le système a tendance à s'éloigner de celle-ci (point *B* de la figure 3.1)
- **métastables**, c'est-à-dire localement stables mais globalement instables (point *C* de la figure 3.1), ce qui signifie que si la perturbation autour de la position d'équilibre n'est pas trop importante, le système retourne vers cet état d'équilibre, mais que si la perturbation est trop importante, le système évolue vers un autre état d'équilibre plus stable (point *A* de la figure 3.1)
- **stables contraints**, c'est-à-dire que le système est stable grâce à l'application d'une contrainte extérieure, mais qu'il devient instable si cette contrainte est relaxée (point *D* de la figure 3.1)

Les perturbations dont on parle pour écarter le système de son état d'équilibre initial peuvent correspondre soit à des forces extérieures (pression par exemple liée à des vibrations), soit à des variations locales

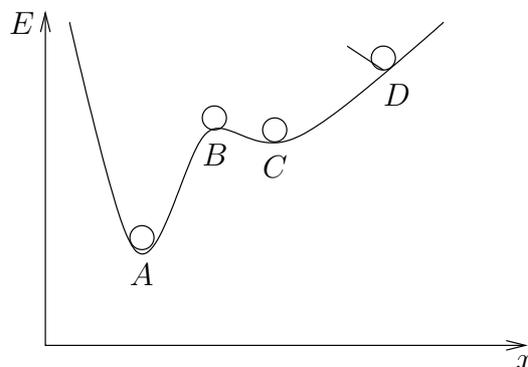


FIG. 3.1 – Différents états d'équilibre mécanique

spontanées d'une variable thermodynamique autour de sa valeur à l'équilibre (température par exemple).

3.2 Critères de stabilité de l'équilibre

En thermodynamique, le second principe stipule que l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître.

Ainsi, tout système thermodynamique non contraint évolue à partir de son état initial vers un état dans lequel l'entropie est maximum. Par conséquent, il n'existe pas de transformation qui puisse s'amorcer spontanément à partir d'un état d'équilibre non contraint : sinon, l'évolution serait telle que l'entropie augmenterait alors qu'elle est maximum initialement, puisque le système est à l'équilibre.

Soit ΔS la variation de l'entropie par rapport à l'équilibre. La condition de stabilité s'écrit :

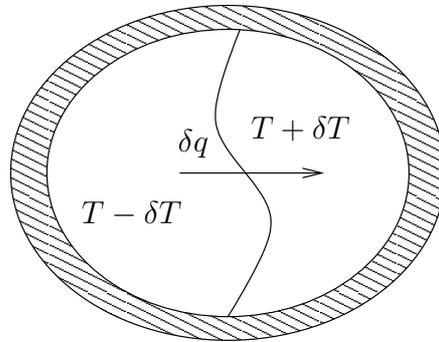
$$\Delta S < 0 \quad (3.1)$$

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.

Exemple On considère un récipient rempli de gaz initialement à l'équilibre à la température T . On suppose que le système est isolé. On imagine une transformation vers un état tel qu'une partie du gaz perd une quantité d'énergie infinitésimale δq et se trouve à une température $T - \delta T$ et que l'autre partie du gaz gagne cette même quantité d'énergie (système isolé) et se trouve à une température $T + \delta T$. La variation d'entropie correspondant à cette transformation est

$$\delta S = \frac{\delta q}{T + \delta T} - \frac{\delta q}{T - \delta T} < 0$$

Cette transformation est donc impossible et l'équilibre initial est donc stable.



3.3 Critères de stabilité de Gibbs-Duhem

On considère le cas le plus général d'un système Σ pouvant échanger à la fois de la chaleur et du travail (on ne considère pas le cas où le système peut échanger de la masse). On considère donc que Σ est en contact avec un système Σ_0 beaucoup plus vaste et l'on considère que 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 le système Σ est dans un état d'équilibre et l'on considère une transformation telle que son énergie interne varie de ΔU . On a alors

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (3.2)$$

Le travail ΔW reçu par Σ est fourni par Σ_0 et si ΔV est l'augmentation du volume de Σ , on a

$$\Delta W = -P_0 \Delta V \quad (3.3)$$

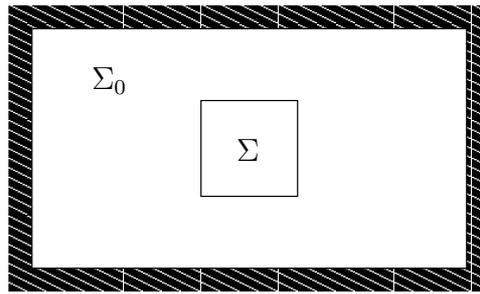


FIG. 3.2 – Système thermodynamique

puisque Σ_0 travaille à pression constante.

ΔQ est la chaleur reçue par Σ qui n'est en communication qu'avec la source Σ_0 à température T_0 et par application du second principe, on a

$$\Delta Q = T_0 \Delta S_e \quad (3.4)$$

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i \quad (3.5)$$

où ΔS_e et ΔS_i représentent les variations d'entropie respectivement réversible et irréversible de telle sorte que $\Delta S_i \geq 0$.

En tenant compte des relations (3.3), (3.4) et (3.5), la relation (3.2) se met sous la forme suivante :

$$\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V = -T_0 \Delta S_i$$

D'après le second principe, $\Delta S_i \geq 0$ et par conséquent

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

Cette condition correspond à une 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. Ainsi, la condition de stabilité d'un état d'équilibre est telle que l'inégalité précédente est violée, ce qui s'écrit

$$\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \geq 0 \quad (3.6)$$

Cette condition est le **critère de Gibbs-Duhem de la stabilité thermodynamique d'un système**.

Cette condition est la plus générale possible puisque l'on a considéré que le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur sous forme de travail et sous forme de chaleur. On peut déduire de cette condition de stabilité thermodynamique des conditions particulières dans le cas où l'évolution du système thermodynamique est soumis à certaines contraintes.

Ainsi, dans le cas d'un système **fermé et isolé**, *i.e.* tel que son volume et son énergie interne sont constants ($\Delta V = 0$ et $\Delta U = 0$), le critère de stabilité de Gibbs-Duhem (3.6) se met sous la forme particulière

$$\Delta S \leq 0 \quad (3.7)$$

On retrouve bien la condition selon laquelle l'entropie d'un système fermé à l'équilibre doit être maximum.

Si l'on considère un système à **volume constant et isotherme**, on introduit l'énergie libre F définie par

$$F = U - T_0 S$$

et la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (3.6) se met sous la forme particulière

$$\Delta F \geq 0 \quad (3.8)$$

Cette condition montre que l'énergie libre d'un système isotherme à volume constant doit être minimum à l'équilibre.

Si l'on considère un système à **entropie et pression constantes**, on introduit l'enthalpie H définie par

$$H = U + P_0 V$$

et la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (3.6) se met sous la forme particulière

$$\Delta H \geq 0 \quad (3.9)$$

Ainsi, l'enthalpie d'un système à entropie et pression constantes doit être minimum à l'équilibre.

Si l'on considère un système à **volume et pression constants**, on introduit l'enthalpie libre G définie par

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

et la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (3.6) se met sous la forme particulière

$$\Delta G \geq 0 \quad (3.10)$$

Ainsi, l'enthalpie libre d'un système isotherme et isobare doit être minimum à l'équilibre.

Enfin, si l'on contraint l'évolution du système thermodynamique à être à **volume et entropie constants**, la condition de stabilité de Gibbs-Duhem (3.6) implique directement

$$\Delta U \geq 0 \quad (3.11)$$

Dans ce cas, c'est l'énergie interne qui doit être minimum à l'équilibre.

L'ensemble de ces exemples montre que la condition de stabilité d'un équilibre dépend du type d'évolution considéré. On voit notamment l'importance que jouent les potentiels thermodynamiques dans la détermination des conditions d'équilibre d'un système et de stabilité de celui-ci.

Il est clair que si l'on considère un système autre que fluide, par exemple un solide, les variables d'état du système sont différentes et les conditions de stabilité de l'équilibre seront également différentes, impliquant d'autres potentiels thermodynamiques.

3.4 Conditions de stabilité d'une phase fluide

On considère le cas le plus général pour lequel le système thermodynamique considéré (une phase fluide) peut échanger de l'énergie sous forme de travail et de chaleur avec l'extérieur. On a montré que la condition de stabilité de l'équilibre est dans ce cas

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

Si l'on choisit comme variables d'état du système l'entropie S et le volume V , on peut faire un développement limité de la variation d'énergie interne ΔU autour de sa valeur à l'équilibre, que l'on note avec un exposant e . On a ainsi

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

Si l'on tient compte des définitions de la température et de la pression, la condition de stabilité de l'équilibre de la phase se met sous la forme

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

Les termes linéaires en ΔS et ΔV , qui changent de signe avec ΔS et ΔV , ne peuvent être que nuls pour que cette condition soit vérifiée quelle que soit l'évolution considérée. On a par conséquent :

$$T^e = T_0$$

$$P^e = P_0$$

Ces deux conditions sont les conditions d'équilibre classiques qui traduisent seulement le fait que la fonction étudiée atteint un extremum. Pour s'assurer que cet extremum est bien un minimum, il faut étudier les variations secondes et étudier sous quelles conditions l'inégalité suivante est satisfaite :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^e (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^e \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^e (\Delta V)^2 \geq 0 \quad (3.12)$$

Le membre de gauche de cette inégalité est une forme quadratique et l'inégalité traduit le fait que cette forme quadratique doit être définie positive. Les conditions devant être vérifiées sont donc les suivantes :

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

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

Ces conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase ne sont pas très explicites physiquement. Afin de rendre ces conditions plus compréhensibles d'un point de vue physique, il est nécessaire de transformer la forme quadratique. Cette transformation étant un peu longue et technique, on donne ici uniquement le résultat final, les détails du calcul pouvant être trouvés en annexe A. On peut ainsi montrer que la condition de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase se met sous la forme suivante :

$$\left(\frac{Cv}{T} \right)^e (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^e (\Delta V)^2 \geq 0$$

La condition précédente se traduit par les deux conditions suivantes

$$Cv^e \geq 0 \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^e \leq 0 \quad (3.14)$$

Si l'on introduit le coefficient de compressibilité isotherme χ défini par

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

la condition (3.14) est équivalente à

$$\chi^e \geq 0 \quad (3.15)$$

Ainsi, si l'on considère un volume V contenant une phase fluide à une température (uniforme) T^e et à une pression (uniforme) P^e , **cette phase est thermodynamiquement stable si sa capacité calorifique à volume constant et son coefficient de compressibilité isotherme sont positifs.**

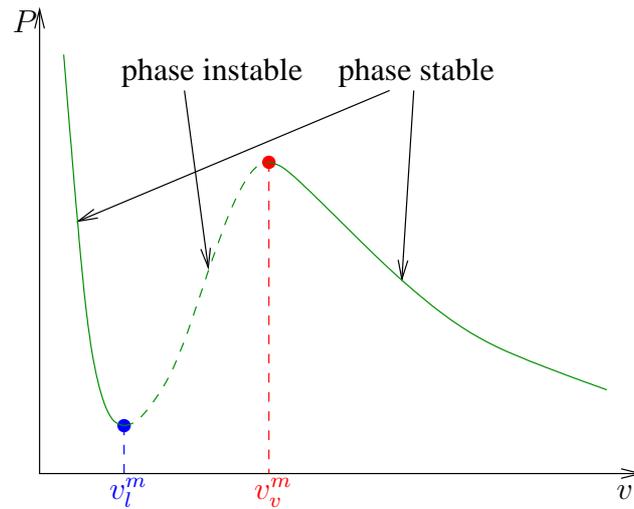


FIG. 3.3 – Zone de stabilité thermodynamique d'un fluide de van der Waals

3.5 Interprétations du critère de stabilité thermodynamique

On a montré au paragraphe précédent que, pour qu'une phase fluide soit thermodynamiquement stable, il faut qu'elle soit dans un état tel que sa capacité calorifique à volume constant et son coefficient de compressibilité isotherme soient positifs. Il se trouve que l'on ne connaît pas de corps dont la capacité calorifique à volume constant soit négative et cette première condition de stabilité thermodynamique n'est par conséquent pas limitante. Il faut toutefois remarquer que ceci n'est qu'une constatation et que rien ne peut *a priori* empêcher une phase d'être instable à cause de ce critère thermique.

En pratique, c'est donc la deuxième condition relative à la compressibilité isotherme d'un fluide qui gère sa stabilité thermodynamique. On étudie dans ce paragraphe différentes interprétations de cette condition.

3.5.1 Pression

Si l'on considère par exemple le cas d'un fluide de van der Waals, son équation d'état se met sous la forme suivante

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

où v est le volume massique¹ (inverse de la masse volumique), R est la constante universelle des gaz parfaits divisée par la masse molaire du fluide et a et b sont deux coefficients positifs caractéristiques du fluide.

Si l'on se place à une température suffisamment faible (*i.e.* en dessous de la température critique), l'allure de la variation de P en fonction de v est donnée sur la figure 3.3. On remarque en particulier que la courbe $P(v)$ (à T donnée) n'est pas monotone : elle présente deux portions pour lesquelles $(\partial P/\partial v)_T \leq 0$ et une portion pour laquelle $(\partial P/\partial v)_T \geq 0$. D'après la condition (3.14) cette dernière portion de courbe est telle qu'une phase est thermodynamiquement instable. Cela signifie que si l'on considère une unité de masse que l'on place dans un volume tel que le volume massique moyen v est compris entre v_l^m et v_v^m (*cf.* figure 3.3), le système ne peut pas exister sous forme monophasique puisque la condition de stabilité thermodynamique (3.14) n'est pas vérifiée. Ce système thermodynamique va par conséquent spontanément évoluer vers un autre état thermodynamique qui sera stable, cet état thermodynamique restant à déterminer.

¹On peut remplacer le volume V par le volume massique v dans l'étude précédente : il suffit de considérer une unité de masse de fluide.

Remarquons que la portion de la courbe $P(v)$ telle que $v < v_l^m$ correspond à une phase **liquide** du fluide (faible volume massique) et que la portion de la courbe $P(v)$ telle que $v > v_v^m$ correspond à une phase **vapeur** du fluide (grand volume massique).

Il faut remarquer que, dans l'analyse précédente, on a supposé que la température du système est donnée et cette dernière doit par conséquent être vue comme un paramètre des résultats obtenus. En particulier *les volumes massiques 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.*

L'étude précédente se base sur l'équation d'état de van der Waals dont la forme est très simple. Si cette équation d'état n'est pas forcément suffisamment précise pour décrire le comportement thermodynamique de tous les fluides, elle présente l'avantage de posséder toutes les propriétés générales qui expliquent le fait qu'un fluide ne peut pas exister sous la même phase dans toutes les conditions thermodynamiques. Ainsi, toute équation d'état prétendant pouvoir décrire les limites de stabilité thermodynamique des phases liquide et vapeur doit avoir la forme générale décrite sur la figure 3.3.

Enfin, rappelons que l'on a supposé jusqu'à présent que le système thermodynamique étudié était sous forme monophasique, ce qui signifie en particulier que toutes ses variables d'état sont uniformes. On a montré que, sous cette hypothèse, une phase fluide ne peut thermodynamiquement pas exister si son volume massique v (uniforme) est compris entre deux valeurs caractéristiques v_l^m et v_v^m . C'est la raison pour laquelle il est souvent dit que cette portion de la courbe $P(v)$ n'est physiquement pas accessible. En fait, cette portion de la courbe est accessible à condition que v ne soit pas uniforme, ce qui est le cas au sein même des interfaces séparant les phases liquide et vapeur.

3.5.2 Energie libre massique

On rappelle que l'énergie libre F est reliée à l'énergie interne U par (2.11) et que sa différentielle est donnée par (2.12). Si l'on introduit l'énergie libre massique f définie par

$$f = \frac{F}{M} \quad (3.16)$$

sa différentielle est alors

$$df = -s dT - P dv \quad (3.17)$$

où s est l'entropie massique et v le volume massique.

Ainsi

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (3.18)$$

Notons dès à présent que la pression est l'opposée de la pente à la courbe $f(v)$.

La condition de stabilité thermodynamique (3.14) peut par conséquent s'écrire sous la forme suivante

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \geq 0 \quad (3.19)$$

La forme de la courbe $f(v)$ à une température donnée ainsi que les limites de stabilité des phases liquide et vapeur sont données sur la figure 3.4.

3.5.3 Enthalpie libre massique

On rappelle que l'enthalpie libre G est reliée à l'énergie interne U par (2.13) et que sa différentielle est donnée par (2.14). Si l'on introduit l'enthalpie libre massique g définie par

$$g = \frac{G}{M} \quad (3.20)$$

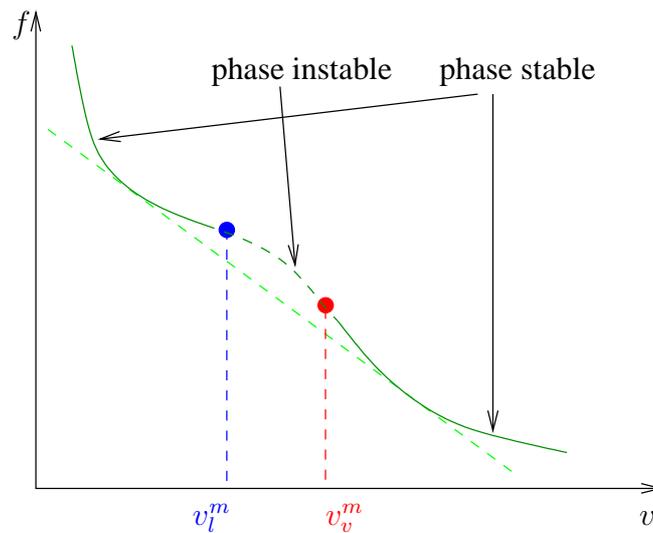


FIG. 3.4 – Allure de la fonction $f(v)$ et zone de stabilité des phases

sa différentielle est alors

$$dg = -s dT + v dP \quad (3.21)$$

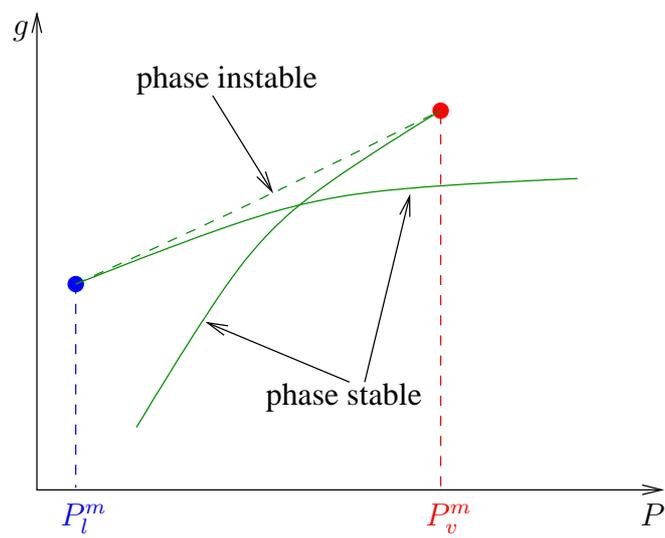
Par conséquent

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \quad (3.22)$$

La condition de stabilité thermodynamique (3.14) peut par conséquent s'écrire sous la forme suivante

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \leq 0 \quad (3.23)$$

Pour un fluide de van der Waals, il est possible de connaître la fonction $g(P)$ dont l'allure est donnée sur la figure 3.5.

FIG. 3.5 – Allure de la fonction $g(P)$ et zone de stabilité des phases

Chapitre 4

Caractéristiques de l'équilibre liquide-vapeur

On suppose dans ce chapitre que le fluide peut exister sous forme liquide et vapeur. Chaque phase prise séparément est alors un système ouvert puisque de la matière et de l'énergie peuvent être échangées entre les deux phases. Les variables extensives des deux sous-systèmes sont par conséquent susceptibles de varier. C'est la raison pour laquelle on utilise l'enthalpie libre G qui est fonction des variables intensives P et T .

Soit M la masse totale du système. Puisque G est une grandeur extensive au même titre que M , on a la relation suivante

$$G(P, T, \lambda M) = \lambda G(P, T, M) \forall \lambda$$

Si l'on dérive cette relation par rapport à λ , on obtient

$$M \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right) (P, T, \lambda M) = G(P, T, M)$$

Cette relation montre, d'une part, que $(\partial G / \partial M)_{T,P}$ est l'**enthalpie libre massique** que l'on note g et, d'autre part, que g ne dépend pas de M (puisque $(\partial G / \partial M)_{T,P}$ ne dépend pas de λ) mais uniquement de P et T .

Or la différentielle de G se met sous la forme suivante

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,M} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,M} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{P,T} dM$$

que l'on peut par conséquent écrire

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

On a montré que l'équilibre thermodynamique d'un système fermé isolé correspond à un maximum d'entropie. On calcule la variation d'entropie de ce système fermé isolé.

Soient M la masse totale du système diphasique liquide-vapeur, M_1 la masse de la phase liquide et M_2 celle de la phase vapeur. On a alors

$$M = M_1 + M_2$$

De même, si l'on considère le volume V , l'énergie interne U et l'entropie S , on a

$$V = V_1 + V_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

Puisque l'on a supposé que le système est fermé et isolé, V , M et U ne peuvent pas varier. On a par conséquent

$$dV_1 + dV_2 = 0$$

$$dM_1 + dM_2 = 0$$

$$dU_1 + dU_2 = 0$$

En outre, d'après la relation entre G et U (2.13), on a

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

L'entropie étant maximum à l'équilibre, une condition nécessaire est

$$dS = 0$$

On a 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, on doit avoir

$$T_1 = T_2 \tag{4.1}$$

$$P_1 = P_2 \tag{4.2}$$

$$g_1 = g_2 \tag{4.3}$$

Ces conditions correspondent aux **conditions d'équilibre des phases liquide et vapeur**. Il faut remarquer que l'on retrouve le fait que la température et la pression des deux phases sont égales, ce qui est un résultat classique si l'on considère deux systèmes thermodynamiques qui peuvent échanger du travail et de la chaleur. Dans le cas de l'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur d'un corps pur apparaît une condition supplémentaire qui est l'égalité entre les enthalpies libres massiques de ces phases. Cette condition supplémentaire apparaît du fait que de la masse peut également être échangée entre ces deux phases. On retrouve cette propriété dans le cas de systèmes quelconques pouvant échanger de la matière : les potentiels chimiques (dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à l'unité de quantité de matière –mole, masse, concentration–) des systèmes échangeant de la matière sont égaux à l'équilibre.

4.1 Interprétation en énergie libre massique

On considère un système diphasique liquide-vapeur à une température T donnée. Soient M_1 et M_2 les masses des deux phases. L'énergie libre F du système peut alors se mettre sous la forme

$$F = M_1 f_1 + M_2 f_2$$

Par conséquent, l'expression de l'énergie libre massique f du système est la suivante :

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

Si l'on introduit les volumes V , V_1 et V_2 et les volumes massiques correspondant, on montre aisément que

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

Cette relation montre que, dans un diagramme (v, f) , le point représentatif d'un système constitué de deux phases, dont les points représentatifs de chaque phase sont (v_1, f_1) et (v_2, f_2) , se situe sur la droite joignant ces deux points et dont l'abscisse v représente le volume massique moyen du système, à savoir

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

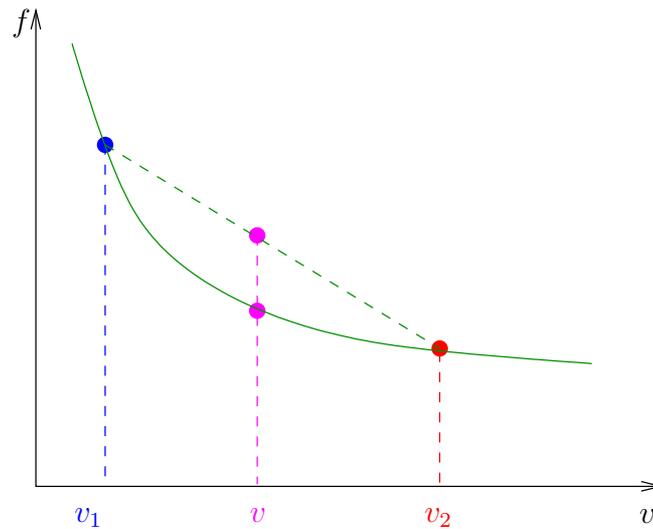


FIG. 4.1 – Énergie libre massique d'un système diphasique

Une illustration est donnée sur la figure 4.1. Cette figure illustre également pourquoi la condition de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase fait intervenir la dérivée seconde de la fonction $f(v)$ (cf. relation (3.19)). En effet, si une phase caractérisée par un volume massique (uniforme) v doit transitionner, le système doit se mettre sous la forme de deux phases dont les volumes massiques doivent, au moins au début de la transition, être voisins de v . Si $(\partial^2 f / \partial v^2) \geq 0$, comme c'est le cas sur la figure 4.1, l'énergie du système sous forme diphasique est supérieure à l'énergie du système sous forme monophasique et le système monophasique n'a donc pas "intérêt" à transitionner. En revanche, si $(\partial^2 f / \partial v^2) \leq 0$, tout système sous forme diphasique dont les points caractéristiques des phases sont voisins du point caractéristique du système monophasique initial a une énergie inférieure et le système monophasique a par conséquent "intérêt" à transitionner et à devenir diphasique. Vers quel système diphasique le système évolue-t-il ?

Pour répondre à cette question, on considère un système monophasique initialement instable représenté par le point I sur la figure 4.2. Le point représentatif de tout système diphasique se situe à la verticale de ce point (point M sur la figure 4.2) et les points représentatifs des deux phases constituant ce système diphasique sont les points d'intersection de la courbe représentative de $f(v)$ et d'une droite passant par le point M . Puisque le système tend à minimiser son énergie, il est aisé de se convaincre que le minimum d'énergie du système diphasique est atteint si cette droite est la **bitangente à la courbe $f(v)$** . Ainsi, **les points de bitangence de la courbe représentative de $f(v)$ (L et V sur la figure 4.2) sont les points représentatifs des phases liquide et vapeur à saturation.**

Remarquons que la portion de la courbe $f(v)$ telle que $v \in [v_l^{sat}; v_v^{sat}]$ et $(\partial^2 f / \partial v^2) \geq 0$ est particulière. En effet, si le volume massique d'une phase est tel que son point représentatif se situe sur cette portion de courbe (points L^m et V^m sur la figure 4.2), le critère de stabilité thermodynamique (3.19) est vérifié et cette phase est donc thermodynamiquement stable. Pourtant, un système diphasique constitué des phases liquide et vapeur à saturation a une énergie plus faible. C'est la raison pour laquelle une telle phase est dite **métastable** : elle est *localement stable* puisque le critère de stabilité thermodynamique (basé sur un développement limité) est vérifié, mais elle est *globalement instable* puisqu'il existe un système diphasique dont l'énergie est inférieure. Une telle phase peut donc exister, à condition qu'elle ne soit pas trop perturbée. Pour faire le lien avec la représentation graphique de la métastabilité donnée sur la figure 3.1, la phase est effectivement métastable car, dans les premiers instants de sa transition, elle doit passer par des états diphasiques intermédiaires dont l'énergie est supérieure à celle du système monophasique initial (cf. figure 4.1).

Revenons à présent sur les conditions d'équilibre d'un système diphasique liquide-vapeur (4.1)-(4.3).

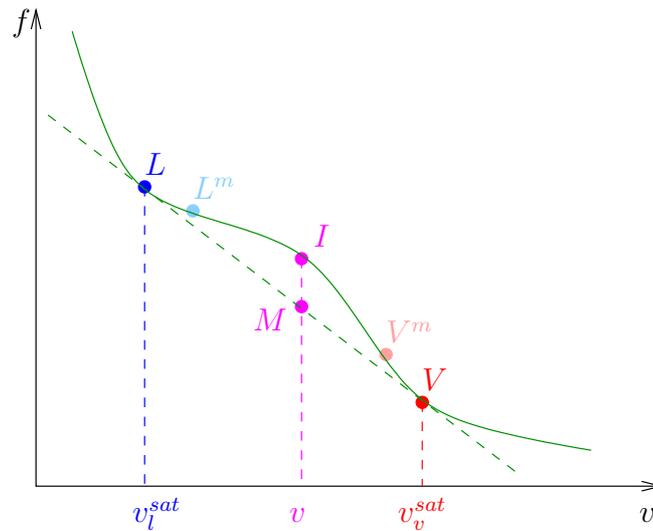


FIG. 4.2 – Energie libre massique et équilibre liquide-vapeur

Puisque l'on a supposé jusqu'à présent que la température du système est fixée, on s'intéresse à l'interprétation des conditions (4.2) et (4.3). D'après la relation (3.18), la première condition s'interprète comme le fait que les pentes des tangentes à la courbe $f(v)$ aux points représentatifs des deux phases à l'équilibre sont les mêmes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_2 \quad (4.4)$$

D'après les définitions de f et g , la deuxième condition d'équilibre (4.3) s'interprète comme le fait que les deux tangentes à la courbe $f(v)$ aux points représentatifs des deux phases à l'équilibre ont même ordonnée à l'origine :

$$f_1 - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_1 v_1 = f_2 - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_2 v_2 \quad (4.5)$$

Les conditions (4.4) et (4.5) signifient que les deux tangentes sont confondues; il s'agit donc de la bitangente à la courbe $f(v)$. Par conséquent, on retrouve le fait que **les points représentatifs des phases à saturation sont les points d'intersection de la courbe $f(v)$ et de sa bitangente.**

4.2 Interprétation en enthalpie libre massique

Puisque la pression et la température des phases liquide et vapeur sont égales à l'équilibre, on note P et T la pression et la température du système diphasique. On a montré que l'enthalpie libre massique g ne dépend que de P et de T . La condition d'équilibre (4.3) se met donc sous la forme

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \quad (4.6)$$

Cette équation définit une relation entre P et T que l'on peut interpréter comme une courbe dans le plan (P, T) le long de laquelle l'équilibre entre un liquide et sa vapeur est possible. Cette courbe est illustrée sur la figure 4.3.

Dans un diagramme à trois dimensions (P, T, g) la relation $g_1(P, T)$ caractéristique de la phase liquide se représente sous la forme d'une surface. De même pour la relation $g_2(P, T)$ caractéristique de la phase vapeur. Remarquons que l'on peut obtenir une seule surface si l'on possède un modèle pouvant décrire le comportement thermodynamique du fluide quelles que soient les conditions thermodynamiques, ce qui est le cas du modèle de van der Waals par exemple. Les deux surfaces g_1 et g_2 se coupent suivant une courbe. La condition d'équilibre (4.3) montre que le long de cette courbe, les phases liquide et vapeur sont

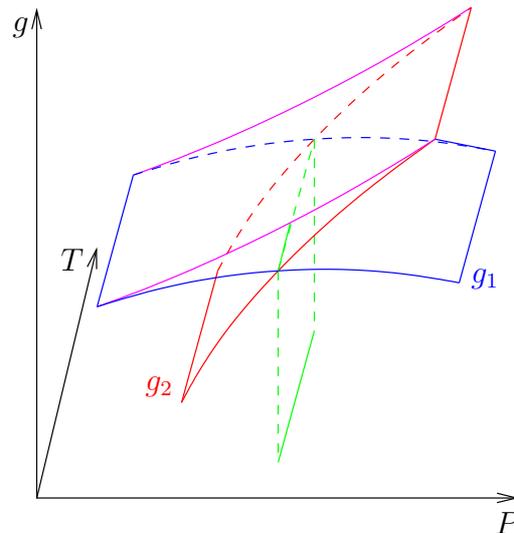


FIG. 4.3 – Relation entre P et T à l'équilibre entre les phases liquide et vapeur

en équilibre. La projection de cette courbe dans le plan $g = 0$ définit une courbe $P(T)$. **Cette courbe définit les conditions thermodynamiques pour lesquelles un fluide peut exister sous forme diphasique liquide-vapeur et est appelée courbe de saturation.** Elle traduit le fait que, pour une pression donnée, l'équilibre diphasique liquide-vapeur ne peut exister qu'à une certaine température. C'est la raison pour laquelle, à pression atmosphérique, l'eau commence à bouillir à une température bien précise, *i.e.* 100°C . Si l'on change la pression, en montant en altitude par exemple, on change la température à laquelle l'équilibre liquide-vapeur peut avoir lieu. La courbe $P(T)$ étant croissante, la température d'ébullition de l'eau est plus faible en altitude (et le thé moins bon...).

On a montré que, pour qu'un fluide existe sous deux phases liquide et vapeur en équilibre, il faut se situer sur une courbe particulière dans le plan (P, T) . Mais que se passe-t-il lorsque l'on ne se situe pas le long de cette courbe ?

Pour répondre à cette question, on se donne P et T quelconques et on suppose que le système est diphasique liquide-vapeur¹. Soient M_1 et M_2 les masses des deux phases. L'enthalpie libre G du système peut alors se mettre sous la forme

$$G = M_1 g_1(P, T) + M_2 g_2(P, T)$$

Or on a montré que, à P et T donnés, l'équilibre est stable à condition que G soit minimum (*cf.* (3.10)). Puisque les enthalpies libres massiques ne dépendent que de P et de T , leurs valeurs sont fixées. Si l'on a par exemple $g_1 < g_2$ (*cf.* figure 4.4), le minimum de G est obtenu pour M_1 maximum et M_2 minimum, c'est-à-dire pour $M_1 = M$ et $M_2 = 0$, c'est-à-dire si la phase vapeur (indiquée 2) *n'existe pas*.

De manière équivalente, si l'on choisit un couple (P, T) situé de l'autre côté de la courbe de saturation, *i.e.* telle que $g_2 < g_1$, le minimum d'enthalpie libre correspond à la non existence de la phase liquide.

Remarquons que, sur la figure 4.4, pour le couple (P, T) choisi, il existe un point sur la surface g_2 (V sur la figure 4.4) dont l'énergie est supérieure à celle du point correspondant sur la surface g_1 (L sur la figure 4.4) et qui correspond à l'état le plus stable thermodynamiquement, comme on vient de le montrer. Pourtant, au point V , la condition de stabilité thermodynamique (3.23) est vérifiée. En fait, cette phase vapeur est **métastable** puisqu'elle est localement stable et qu'il existe un autre état du système, liquide, également localement stable et dont l'énergie est inférieure. Ainsi, si cette phase vapeur est suffisamment

¹On peut se donner une seule valeur de P et T pour tout le système diphasique car on a montré qu'à l'équilibre la pression et la température des deux phases sont égales.

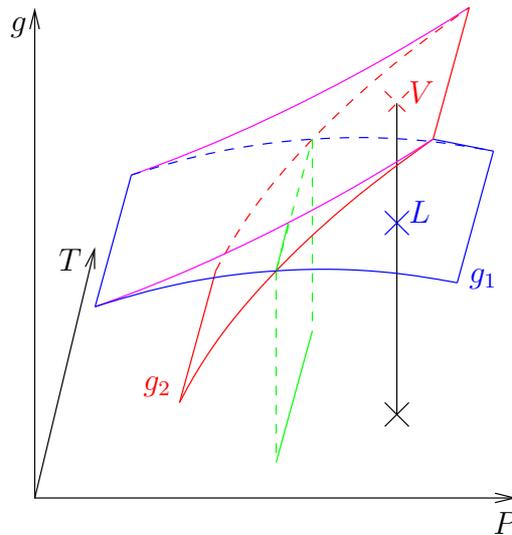


FIG. 4.4 – Illustration de la stabilité de la phase liquide

perturbée (variations locales de pression ou de température), elle va transitionner vers l'état thermodynamique le plus stable qui est l'état liquide.

Par rapport au cas du paragraphe précédent, on voit que, partant d'un même état métastable vapeur, l'état thermodynamique le plus stable correspond à un état monophasique liquide et non pas à un état diphasique liquide-vapeur. Cette différence provient du fait que les contraintes imposées au système thermodynamique ne sont pas les mêmes : à une température donnée, on impose ici au système de rester à pression constante (son volume pouvant varier), alors que, au paragraphe précédent, on imposait au système de rester à volume constant (sa pression pouvant varier). Ceci illustre l'importance du choix des potentiels thermodynamiques à utiliser en fonction des contraintes imposées au système.

4.3 Interprétation en pression

Plaçons-nous à une température T . On a montré dans le paragraphe précédent qu'un fluide ne peut exister sous forme diphasique liquide-vapeur que si sa pression a une valeur particulière, que l'on nomme **pression de saturation** $P^{sat}(T)$.

On a montré au chapitre précédent que l'allure de la courbe représentative de la fonction $P(v)$ est celle donnée sur la figure 3.3. On cherche à déterminer les conditions qui définissent les phases à saturation à partir de la donnée de cette courbe. Il est aisé de montrer à partir de la condition de bitangence à la courbe $f(v)$ (4.4) et (4.5) que l'on a la propriété suivante² :

$$\int_{v_1}^{v_2} (P(v) - P^{sat}) dv = 0 \quad (4.7)$$

Cette condition signifie que l'aire entre la courbe $P(v)$ et la droite horizontale P^{sat} doit être nulle. C'est ce que l'on appelle la règle des aires de Maxwell illustrée sur la figure 4.5. Cette règle permet de déterminer à la fois la pression de saturation et les volumes massiques des phases à saturation.

Les phases telles que $v \in [v_l^{sat}; v_v^{sat}]$ et qui sont thermodynamiquement stables (*i.e.* $(\partial P/\partial v) \leq 0$) sont en fait **métastables**. Les points L^m et V^m de la figure 4.5 sont représentatifs de phases métastables respectivement liquide et vapeur. Physiquement, une phase métastable peut être atteinte en faisant varier le volume d'un système (de masse fixée) à température constante. Ainsi, si l'on part d'une phase liquide

²Cette propriété se montre en remplaçant P par son expression (3.18), en utilisant le fait que $P^{sat} = P(v_1) = P(v_2)$ et en tenant compte des propriétés de bitangence (4.4) et (4.5).

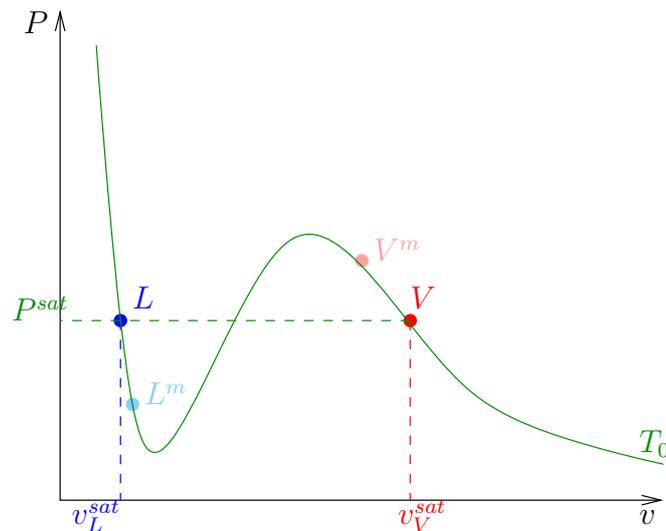


FIG. 4.5 – Règle des aires de Maxwell

et que l'on augmente le volume du système en maintenant sa température constante, le point représentatif du système se déplace le long de la courbe $P(v)$ jusqu'à atteindre un état de saturation, *i.e.* le point L de la figure 4.5. Si le volume du système est encore augmenté (avec précaution pour éviter des fluctuations locales de pression trop importantes qui déstabiliseraient le système), le système reste sous forme monophasique liquide mais est métastable (point L^m de la figure 4.5). Lorsque le système monophasique devient thermodynamiquement instable, il transitionne pour devenir diphasique, les points caractéristiques des phases liquide et vapeur étant respectivement les points L et V de la figure 4.5.

Mais il est possible d'atteindre un état métastable en jouant, non pas sur la pression du système, mais sur sa température. Considérons une masse de liquide initialement à une pression P_0 et à saturation, *i.e.* à une température $T^{sat}(P_0)$. Le point représentatif de cette phase dans un diagramme (P, v) est le point d'intersection de la courbe $P(v)$ et de la droite horizontale d'ordonnée P_0 correspondant à la plus faible valeur de v (la phase état supposée liquide). Augmentons la température du système à une valeur $T_2 > T^{sat}(P_0)$ en maintenant la pression constante. Le point représentatif de la phase pouvant exister est le point d'intersection de la courbe $P(v)$ correspondant à la température T_2 avec la droite horizontale d'ordonnée P_0 (*cf.* figure 4.6). Il existe trois points d'intersection : un correspondant à une phase liquide (L sur la figure 4.6), un qui ne peut pas exister physiquement car situé dans la zone d'instabilité thermodynamique et un correspondant à une phase vapeur (V sur la figure 4.6). Le point L se situe dans la zone liquide de métastabilité thermodynamique pour la température T_2 alors que le point V se situe dans la zone vapeur de stabilité thermodynamique. Le liquide ainsi obtenu est par conséquent métastable et sa température est supérieure à la température de saturation correspondant à la pression imposée ; on dit qu'il est **surchauffé**.

De même, en partant d'une phase vapeur à saturation et en diminuant la température en *maintenant la pression constante*, on obtient une phase vapeur métastable dont la température est inférieure à la température de saturation correspondant à la pression imposée ; on dit qu'elle est **sous-refroidie**. Remarquons que le point V de la figure 4.4 correspond à une telle vapeur surchauffée.

C'est la raison pour laquelle on parle généralement des zones de métastabilité comme des **zones de surchauffe du liquide et de sous-refroidissement de la vapeur**.

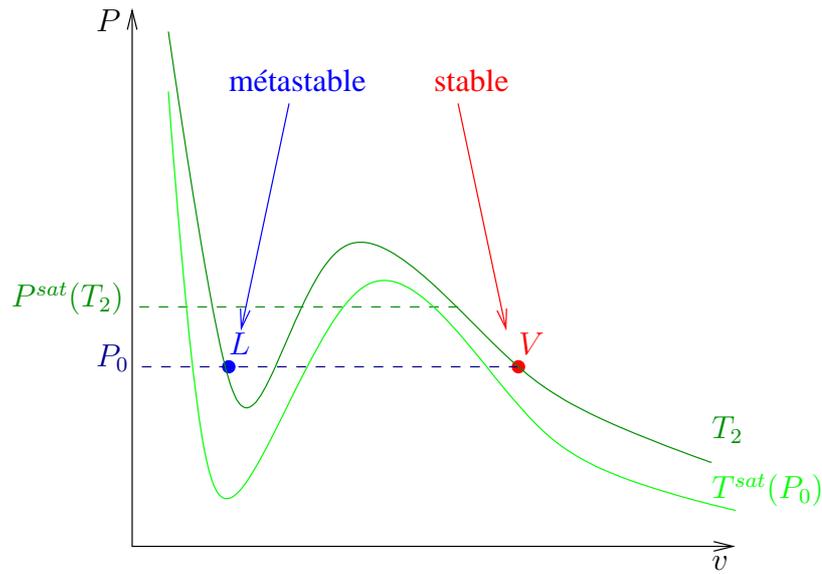


FIG. 4.6 – Exemple de liquide surchauffé

4.4 Relation de Clapeyron et courbes binodale et spinodale

4.4.1 Relation de Clapeyron

On a montré que l'équilibre liquide-vapeur ne peut avoir lieu que si la pression et la température évoluent le long d'une courbe particulière dans le plan (P, T) , cette courbe étant appelée **courbe de saturation**. On a montré que cet équilibre est caractérisé par l'égalité de la pression, de la température et de l'enthalpie libre massique des phases. Considérons un système liquide-vapeur à l'équilibre à une température T (et donc une pression égale à la pression de saturation correspondante $P^{sat}(T)$) et modifions la température du système de dT en imposant au système de rester sous forme diphasique, ce qui impose une modification de la pression de dP^{sat} pour rester le long de la courbe de saturation. L'équilibre étant caractérisé, pour toute température, par l'égalité des enthalpies libres massiques des phases, on a :

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

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

où les indices l et v représentent respectivement les phases liquide et vapeur.

Si l'on effectue un développement limité à l'ordre 1 en dT de cette dernière relation, et en tenant compte de (3.21), on obtient :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} \quad (4.8)$$

Remarquons que $s_{v,l}$ 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

$$\mathcal{L}(T) = T(s_v - s_l) \quad (4.9)$$

on obtient

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{T(v_v - v_l)} \quad (4.10)$$

Cette relation est la **relation de Clapeyron**. Cette relation peut être vue comme une équation différentielle permettant de **décrire la courbe de saturation** $P^{sat}(T)$.

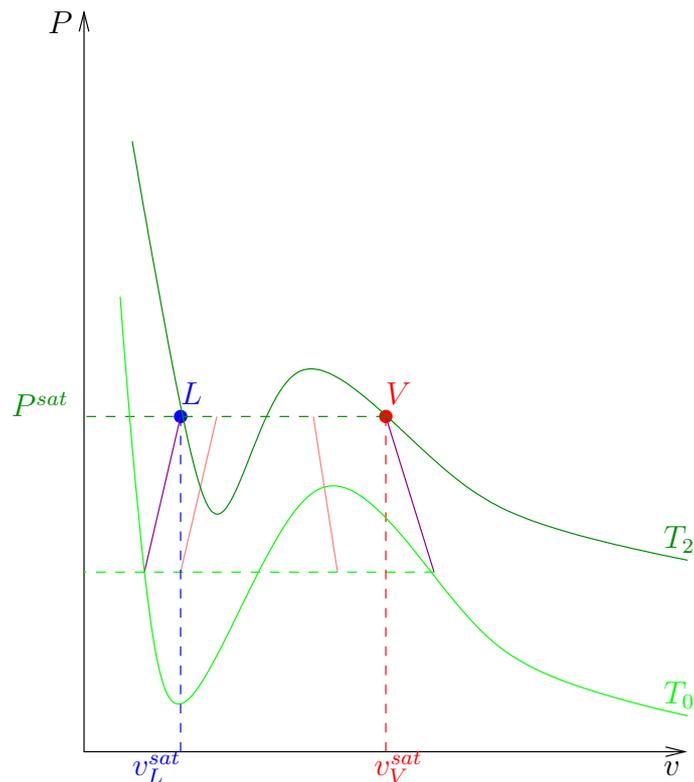


FIG. 4.7 – Construction des courbes binodale et spinodale

Notons que \mathcal{L} est appelée chaleur latente de changement de phase car c'est la quantité d'énergie qu'il faut fournir à une unité de masse liquide à saturation pour la transformer entièrement en vapeur à saturation.

4.4.2 Courbes binodale et spinodale

On a vu que, dans un diagramme (P, v) , à une température donnée, il existe quatre points particuliers : les points représentatifs des phases liquide et vapeur à saturation (cf. figure 4.5) et les points représentatifs des phases liquide et vapeur à leur limite de stabilité thermodynamique (cf. figure 3.3). Si l'on augmente la température du système et que l'on rejoint ces points caractéristiques entre eux, on obtient quatre courbes, comme illustré sur la figure 4.7.

Lorsque l'on augmente la température, on observe expérimentalement que ces quatre courbes se rejoignent en un point particulier, appelé **point critique** (noté C sur la figure 4.8), cette jonction se produisant à une température appelée température critique. Comme le montre la figure 4.8, la température critique T_C est la température à partir de laquelle le fluide ne peut plus exister sous la forme de deux phases distinctes liquide et vapeur en équilibre ; les points caractéristiques des phases liquide et vapeur sont en effet confondus. On voit en particulier que si la température est supérieure à la température critique (T_4 sur la figure 4.8), la courbe $P(v)$ est monotone décroissante et ne présente plus de zone pour laquelle une phase sous forme monophasique est thermodynamiquement instable. Le système n'a donc plus "besoin" de transitionner pour être thermodynamiquement stable comme c'est le cas pour des températures inférieures à la température critique.

Les quatre courbes précédemment décrites se rejoignant toutes au point critique, la courbe caractéristique des phases à saturation est continue et il en est de même de celle des phases à la limite de stabilité thermodynamique. Ces deux courbes caractéristiques sont appelées respectivement **courbe binodale** et **courbe spinodale** et sont illustrées sur la figure 4.9. Pour comprendre l'intérêt de ces courbes, on considère un système monophasique qui possède un point représentatif dans le diagramme (P, v) . Trois cas sont

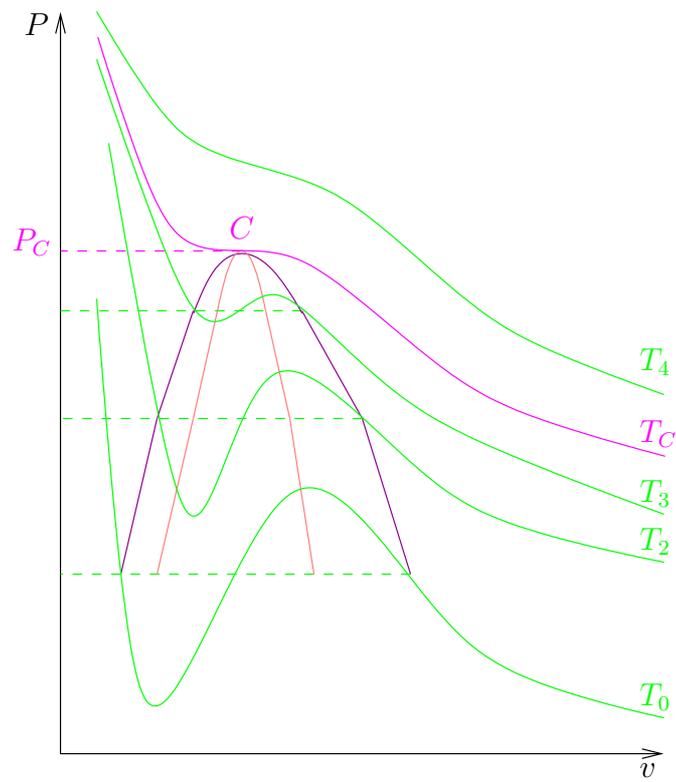


FIG. 4.8 – Point critique

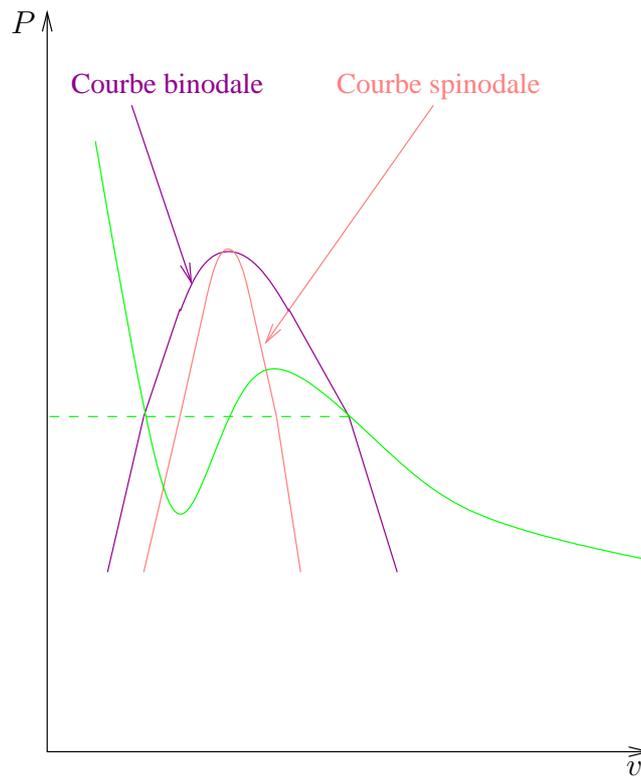


FIG. 4.9 – Courbes binodale et spinodale

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.

Remarquons enfin qu'un état métastable se rencontre très souvent. A titre d'exemple, lorsque l'on fait bouillir de l'eau, les interfaces des bulles formées sur la paroi chauffée sont à des conditions thermodynamiques extrêmement proches de la saturation. Certaines de ces interfaces sont en contact avec la paroi chauffée. Si l'on considère le liquide en contact avec la paroi et au voisinage de ces interfaces, il est surchauffé. Dans ce cas, la surchauffe est de quelques degrés environ.

Chapitre 5

Quelques conclusions

Dans ce cours, on a rappelé quelques éléments importants de thermodynamique classique et notamment le fait que les variables thermodynamiques choisies pour modéliser un phénomène imposent l'utilisation d'un potentiel thermodynamique particulier. Ces potentiels thermodynamiques sont ceux mis en jeu dans l'écriture des conditions d'équilibre thermodynamique d'un système. On a également montré que la donnée de l'expression des fonctions d'état en fonction des variables d'état du système étudié est la seule manière d'assurer la cohérence thermodynamique du modèle étudié. Si l'on se donne uniquement des "parties" de ces fonctions (la capacité calorifique et la pression par exemple), il faut alors vérifier leur cohérence.

L'étude des conditions d'équilibre thermodynamique d'un système sous forme monophasique a montré qu'il existe des conditions pour lesquelles un système monophasique est instable, raison pour laquelle il ne peut plus exister sous forme monophasique. Il transitionne alors vers un état diphasique liquide-vapeur. Voilà pourquoi un système change de phase. On a montré que l'équilibre liquide-vapeur ne peut exister que pour des conditions particulières de pression et de température ; ces conditions sont caractérisées par la courbe de saturation décrite par la relation de Clapeyron. En outre, on a vu qu'il existe un état particulier de la matière appelé métastable : il est localement stable mais globalement instable. Cela signifie que le système peut exister sous forme monophasique, mais s'il est soumis à une perturbation trop importante, il transitionne et devient diphasique, cet état étant thermodynamiquement plus stable. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la gelée subite du lac de Ladoga citée en introduction : l'eau du lac était à une température inférieure à 0°C et pourtant encore sous forme liquide, c'est-à-dire dans un état métastable, et la perturbation engendrée par l'entrée des chevaux (qui devaient certainement avoir de la glace déjà formée sur leur pelage) a suffi à faire geler l'ensemble du lac.

Annexe A

Conditions de stabilité thermodynamique

On a montré au paragraphe 3.4 que la condition générale de stabilité thermodynamique d'un système monophasique est donnée par la condition (3.12) que l'on rappelle :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^e (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^e \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^e (\Delta V)^2 \geq 0 \quad (\text{A.1})$$

Dans cette annexe, on détaille les développements nécessaires à la transformation de cette condition en des conditions plus simples à interpréter physiquement.

A.1 Expression de $(\partial^2 U / \partial S^2)$

D'après la différentielle de U (2.8) et l'expression de la capacité calorifique à volume constant (2.16), on a

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v} \quad (\text{A.2})$$

A.2 Expression de $(\partial^2 U / \partial S \partial V)$

D'après l'expression (2.8) de la différentielle de U , on a

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

On peut exprimer la différentielle de S de la manière suivante

$$T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{A.3})$$

D'après l'expression (2.12) de la différentielle de F , on a

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

Par conséquent

$$T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (\text{A.4})$$

En supposant que S est constant, l'expression précédente permet de montrer que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

On a ainsi

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{A.5})$$

A.3 Expression de $(\partial^2 U / \partial V^2)$

D'après l'expression (2.8) de la différentielle de U , on a

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

D'après (A.3), on montre facilement que l'on a

$$T dS = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV$$

En supposant que S est constant, l'expression précédente permet de montrer que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2$$

En outre

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1$$

On a par conséquent

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2$$

Ainsi

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) = \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (\text{A.6})$$

A.4 Forme quadratique

D'après (A.4), on a

$$\Delta S = \frac{C_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \quad (\text{A.7})$$

ce qui implique

$$\Delta S^2 = \left(\frac{C_v}{T}\right)^2 \Delta T^2 + 2 \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \Delta V^2 \quad (\text{A.8})$$

En utilisant les relations (A.2), (A.5), (A.6), (A.7) et (A.8), on montre facilement que la condition (A.1) peut se mettre sous la forme plus simple suivante :

$$\left(\frac{C_v}{T}\right)^e \Delta T^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^e \Delta V^2 \geq 0 \quad (\text{A.9})$$

La condition initiale (A.1) est donc transformée en la condition équivalente ci-dessus plus simple à analyser puisqu'elle implique les inégalités suivantes :

$$C_v^e \geq 0$$

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

c'est-à-dire une capacité calorifique à volume constant positive et une compressibilité à température constante positive.

Diffusion

UNIVERSITE PARIS 6	M. COQUEL
DEN/DSOE	M. CHAULIAC
DEN/DM2S/SFME/LETR	MM. CARO, KOKHMme KUMBARO
DEN/DM2S/SFME/LGLS	Mme KUMBARO
DTP/SMTH/LMDS	MM. ANTONI, POUVREAU
DTP/SMTH/LDTA	MM. JAMET (3 ex.), LEMONNIER, LEBAIGUE, BERTHOUD, DUCROS, RUYER, COU- TRIS
DTP/SMTH/LDTA	MM. JAMET (3 ex.), LEMONNIER, RUYER
EDF	M. BOUCKER

Résumé

DEN/DTP	M. le Chef de Département
DEN/DTP/SMTH	M. le Chef de Service
DEN/DTP/SMTH/LMDS	M. le Chef de Laboratoire
DEN/DM2S/SFME/LETR	M. le Chef de Laboratoire
DEN/DM2S/SFME/LGLS	M. le Chef de Laboratoire
DEN/DTP/SMTH	M. le Chef de Service

Circulation

DEN/DTP/SMTH/LMDS	M. BESTION
DEN/DTP/SETEX/LTEM	Mme le Chef de Laboratoire
DEN/DTP/SMTH/LDTA	Tous salariés et collaborateurs