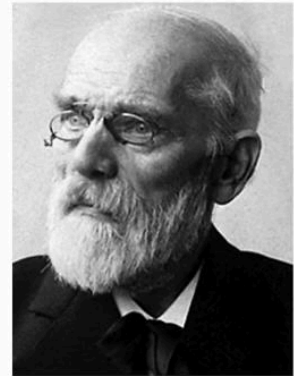


Thermodynamique

Transitions de phase: Critères de stabilité



Johannes van der Waals, 1837-1923



Dr. Marthe H. BOYOMO ONANA, ENSP – Yaoundé - Cameroun



Search MOOC



Video



Transitions de phase: Critères de stabilité



- En thermodynamique, le mot phase traduit l'état d'un système homogène ou d'une partie homogène d'un système
- Une phase est également présentée comme étant un domaine de stabilité dans l'espace de coordonnées thermodynamiques
- Une transition de phase est un processus par lequel un système ou une partie d'un système se transforme d'une phase à une autre
- La transition de phase a lieu lorsque l'équilibre devient instable

Thermodynamique

Bienvenue aux cours de thermodynamique, récif coordonné par l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Je suis docteur Boillot, mon alma mater, enseignante de thermodynamique à l'École nationale supérieure polytechnique de Yaoundé, au Cameroun. Dans le cadre de ce cours, je vais vous entretenir sur les transitions de phase. Le mot phrases traduit l'état d'un système homogène ou d'une partie homogène d'un système. On définit également une phase comme un domaine de stabilité dans l'espace des coordonnées thermodynamiques. La transition de phase est le passage d'une phase à une autre. Cette transition est provoquée par un paramètre extérieur qui crée dans le milieu une instabilité.

Notes

Summary



0m 05s

Les critères de stabilité et leurs implications



- Stabilité et entropie
- Stabilité et énergie interne
- Stabilité et potentiels thermodynamiques

Thermodynamique

Cette leçon, a été divisé en trois parties. La première partie établit des critères de stabilité en fonction des variables entropie. Énergie interne ou encore en fonction des potentiels thermodynamiques. La deuxième partie traite de la transition de phase courante, encore appelée transition de phase du premier à l'autre, et la troisième et dernière partie étudie la transition liquide vapeur à l'aide du modèle de 20 des phases. Aujourd'hui, nous allons établir les critères de stabilité. Tour à tour. Nous allons écrire la stabilité par rapport à l'entropie. La stabilité par rapport à l'énergie interne et enfin la stabilité par rapport aux fonctions potentiel thermodynamique.

Notes

Summary



1m 02s

Stabilité et entropie



$$S_1 = S(U, V) \quad S_2 = S(U, V)$$

$$S_i(U, V) = 2S(U, V)$$

Thermodynamique

Commençons par l'étude de la stabilité sur l'entropie. Considérons un système homogène isolé constitué de deux sous ensembles identiques un et deux. L'entropie initiale de ce système est deux s . Considérons également que spontanément, le système évolue vers une instabilité.

Notes

Summary



2m 09s

Stabilité et entropie



$$S_i(U, V) = 2S(U, V)$$

$$S_f(U, V) = S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V)$$

$$\Delta S = S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) - 2S(U, V)$$

Thermodynamique

l'Énergie de la partie devient U, delta U et celle de la partie deux U plus. Delta U. L'entropie finale ici est de U Delta U plus S de plus Delta U, ce qui conduit à la variation d'entropie. Si après.

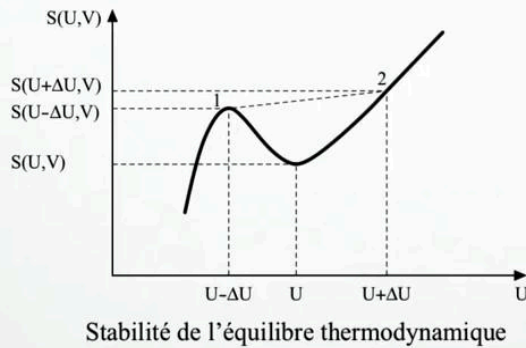
Notes

Summary



2m 40s

Stabilité et entropie



$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) > 2S(U, V)$$

Principe d'entropie maximale



Transition spontanée



Formation de deux phases 1 et 2

Thermodynamique

Si le profil de l'entropie est convexe, comme indiqué ci contre, l'entropie finale est supérieure à l'entropie initiale. Le principe d'entropie maximale implique que la transition considérée sera spontanée et qu'il va se former deux phases un et deux.

Notes

Summary



3m 02s



Critère de stabilité :

- Critère global de stabilité

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

- Critère local de stabilité

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_V \leq 0$$

- Dans un système stable, pour un volume donné, l'entropie est une fonction concave de l'énergie interne

Thermodynamique

La stabilité du système passe donc par le fait que le profil de l'impôt π soit concave, à savoir que la copie finale soit inférieure à l'impôt π initial. En passant aux différences infinitésimales, on obtient le critère local de stabilité. Des carrés de s sur des carrés et plus petits que zéro dans un système stable. L'entropie est une fonction concave de l'énergie interne pour une énergie interne fixée.

Notes

Summary



- Pour une énergie interne fixée:
 - Critère global de stabilité $S(U, V - \Delta V) + S(U, V + \Delta V) \leq 2S(U, V)$
 - Critère local de stabilité $\left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U \leq 0$
- Dans un système stable, pour une énergie interne donnée, l'entropie est une fonction concave du volume

Thermodynamique

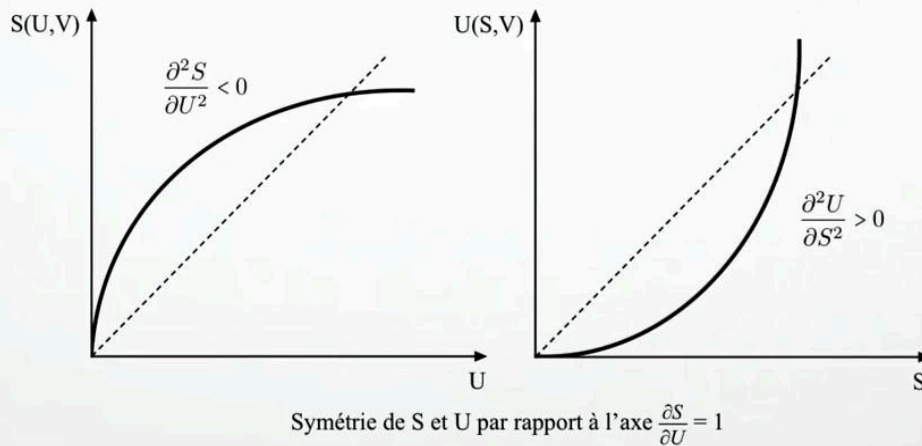
De façon analogue, on montre que l'entropie dans un système stable est une fonction concave du volume.

Notes

Summary



Stabilité et énergie interne



- Dans un système stable l'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie

Thermodynamique

Intéressons nous à présent au critère de stabilité par rapport à l'énergie interne à volume constant. l'Énergie interne et l'entropie sont des fonctions réciproques. Par conséquent, leurs courbes sont symétriques par rapport à la première bissectrice. Nous avons établi que S est une fonction concave de U. Dans un système stable, on déduit donc de la symétrie des fonctions réciproques par rapport à la première bissectrice que u est une fonction convexe de l'entropie S. En conclusion. Dans un système stable, l'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie.

Notes

Summary



4m 22s

Stabilité et énergie interne



- Stabilité locale: $\left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_V \geq 0$
- Stabilité globale: $U(S - \Delta S, V) + U(S + \Delta S, V) \geq 2U(S, U)$

Thermodynamique

Lorsque le volume est fixé, le critère de stabilité qui découle de la convexité de l'énergie interne est que la dérivée seconde de u par rapport à s à volume constant est supérieure ou égale à zéro. Le critère global de stabilité est $u(s - \Delta s) + u(s + \Delta s) \geq 2u(s)$.

Notes

Summary



5m 17s

Stabilité et énergie interne



$$\begin{aligned}
 ds &= \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= -P \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U &= \frac{P}{T} \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0
 \end{aligned}$$

Thermodynamique

Montrant à présent que l'énergie interne est une fonction convexe du volume dans un système stable. Partant de l'équation fondamentale. $DS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T}$. Égal à. Des supporters. Plus. $P \cdot dV$. Sûreté. De cette relation, nous déduisons que. Des U sur DVD à un toupie constante est égale. A. Moins pire. Et que. DS sur $devis$ à énergie interne constante. Est égal à un p sûreté. Soit que. D sur DVD . À entropie constante est égal à moins. $T \cdot DS$ sur DVD . A énergie interne constante. En passant à la dérivée seconde de cette expression. On obtient. De Corée du Sud des Victory à entropie constante. Égal à. Monter des carrés de haies soudés devient carré à énergie interne constante. Le deuxième terme de droite en DS sur DVD s'annule car l'entropie est maximale à l'équilibre. Ils viennent donc ici. Étant donné que des carrés de S soudés de V carré à énergie interne constante est inférieur ou égal à zéro. Dans un système stable. On établit donc que des carrés du sud du vieux carré. Et supérieure ou égale à zéro. Dans un système SAB, l'énergie interne est une fonction convexe du volume.

Notes

Summary



5m 51s

Implications des critères de stabilité sur S et U



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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} \\ &= -\frac{1}{T^2 C_V} \end{aligned}$$

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \Rightarrow C_V \geq 0$$

Thermodynamique

Nous allons à présent. Écrivons les implications des critères de stabilité sur l'entropie et l'énergie interne. En premier, nous allons établir que des carrés de $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V$ à volume constant est égale à -1 sur des carrés multiplié par C_V . Cela permettra. Deducire que la constante C_V est supérieure ou égale à zéro. Pour cela, nous partons de l'équation de base. $dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$. De cette relation, nous déduisons $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$ soit en passant à la dérivée seconde. Des carrés de $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$ sur des deux carrés avaient. Égal à -1 sur $\frac{1}{T^2}$ décalé. Dérivé sur des œufs. Égal enfin à moins insulter C_V . Ces vies. Nous utilisons ici le fait que. $\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V$ est égal à. Sévit. Étant donné que nous avons montré que la dérivée seconde de S par rapport à U à volume constant est inférieure ou égale à zéro. Nous en déduisons effectivement que C_V est supérieur ou égal à zéro.

Notes

Summary



8m 32s

Implications des critères de stabilité sur S et U



$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \geq 0 \end{aligned} \right\}$$

- $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2 c_V} \Rightarrow C_V \geq 0$
- Principe de Chatelier-Braun: $C_P \geq C_V$
- $\Rightarrow C_P \geq 0$
- $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \geq 0$

Thermodynamique

La deuxième implication découle du principe de Chatelier qui dit que la chaleur spécifique à pression constante est supérieure ou égale à la chaleur spécifique à volume constant. Ceci implique que C_P est supérieur ou égal à zéro. La troisième implication. Montre que la température et l'entropie évoluent dans le même sens. En effet, nous avons montré que $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$. Si nous passons à la dérivée seconde des carrés de U sur S , un volume constant est égal à $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V$. Étant donné que l'énergie interne dans un système stable est une fonction convexe de l'entropie. On aura montré que $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \geq 0$. A volume constant et supérieur ou égal à zéro.

Notes

Summary



10m 34s

Implications des critères de stabilité sur S et U



$$\left. \begin{aligned} \bullet \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V &= -\frac{1}{T^2 C_V} \Rightarrow C_V \geq 0 \\ \bullet \quad \text{Principe de Chatelier-Braun: } C_P &\geq C_V \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_P \geq 0$$

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0$$

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V K_S} \Rightarrow K_S \geq 0$$

$$K_T = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \geq 0$$

Thermodynamique

La quatrième implication des critères de U sur des levées carrées en toupie constant est égale à moins des deux pc des de vie en toupie constante vient de la relation d de U soudé de V. A un taux constante p. En passant à la dérivée seconde, on a des carrés de Judée. Buvez Paris est constante, égale à moins d de p sur d du V. A un taux constante. Cette expression est. Supérieure ou égale à zéro car l'énergie interne et une fonction convexe du volume. Dans un système stable, on en déduit donc que moins d de p soudés de V un taux p constant qui est égal à un sur V sur k s est supérieur ou égal à zéro. Alors on a le coefficient de compressibilité à entropie constante, notée KS. S'écrit -1 V. Des devis sur des du pis un toupie constante. De ce qui précède, on arrive à. Quant s. Supérieure ou égale à zéro. De façon analogue, on montre que le coefficient de compressibilité iso tm kt est supérieur ou égal à zéro. Dans un système stable.

Notes

Summary

12m 00s



Stabilité et potentiels thermodynamiques



- T, V constants \Rightarrow Energie libre F
- S, P constants \Rightarrow Enthalpie
- T, P constants \Rightarrow Enthalpie libre

Thermodynamique

Nous passons à la troisième et dernière partie de ce module sur les critères de stabilité. Nous allons écrire des critères en fonction des potentiels thermodynamiques. Les fonctions potentielles thermodynamiques ont été construites pour s'adapter à l'évolution des systèmes à température et volume constants. La fonction thermodynamique adaptée est l'énergie libre, notée F . À entropie et pression constante. La fonction thermodynamique indiquée est l'enthalpie. À température et pression constante, la fonction thermodynamique indiquée est l'enthalpie libre. Les fonctions en potentiel thermodynamique sont des transformées de légendes.

Notes

Summary



13m 53s

Concavité de la transformée de Legendre d'une fonction



Soit $L(x)$ transformée de Legendre de la fonction A par rapport à X

$$L(x) = A - xX$$

$$\text{avec } x = \frac{\partial A}{\partial X} \text{ et } X = -\frac{\partial L}{\partial x}$$

On montre que :

$$\frac{\partial^2 L}{\partial x^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 A}{\partial X^2}}$$

La courbure de la transformée L est opposée à celle de la fonction A

Thermodynamique

Soient elles de petit X . La transformée de légende de la fonction A par rapport à grande échelle de petits X est égale à à moins petit x fois grand X avec petit x égale à dérivée de A par rapport à grand X et grand x égal à moins d de 1 sur d de petit X . On montre que la dérivée seconde de l par rapport à petit x est égale à un sur la dérivée seconde de la fonction a par rapport à x . La courbure de la transformée, elle, est opposée à celle de la fonction à.

Notes

Summary



14m 51s

Stabilité et potentiels thermodynamiques F, H, G



- $F(S) = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = U - TS \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}} \leq 0$
- $H(V) = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = U + PV \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}} \leq 0$
- $G(S) = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = H - TS \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}} = -\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S}} \leq 0$

F, H, G, fonctions concaves des variables intensives

Thermodynamique

De ce qui précède, on écrit que l'énergie libre est la transformée de l'énergie interne par rapport à l'entropie. On écrit f égal à u ts. De ce qui précède, on déduit que la fonction énergie libre est une fonction concave de la température. La fonction enthalpie H est la transformée de l'énergie interne par rapport au volume. On écrit H égal à u plus PV et on en déduit que l'enthalpie est une fonction concave de la pression. La fonction enthalpie libre G est transformée de l'enthalpie par rapport à la fonction entropie. On écrit G et h moins TS et on en déduit que la fonction enthalpie libre dans un système stable est une fonction concave de la température. Nous constatons que les fonctions f , g et h sont des fonctions concaves, des variables intensives.

Notes

Summary



15m 45s

Implications des critères de stabilité sur les potentiels



- $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{c_V}{T} \rightarrow C_V \geq 0$
- $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{K_T V} \geq 0$
- $\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} = \frac{\partial V}{\partial P} = -K_S V \rightarrow K_S \geq 0$
- $\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{c_P} \rightarrow C_P \geq 0$
- $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{c_P}{T} \rightarrow C_P \geq 0$ *

Les fonctions F,H sont des fonctions convexes de leurs variables extensives

Thermodynamique

Passons à présent aux implications des critères de stabilité sur le potentiel thermodynamique de l'expression. DF est égal à moins pdv moins s dt. On établit que la dérivée seconde de f par rapport à t est égale à moins de dérivée de s par rapport à t égale à cv sur p. On retrouve l'implication cv supérieur ou égal à zéro. La deuxième implication est obtenue à partir de l'expression DH égal à TDS plus v dp. On arrive à la propriété obtenue précédemment, à savoir que le coefficient de compressibilité à entropie constante est supérieur ou égal à zéro. La troisième propriété est obtenue en partant d'une expression DG égale à v dp s dt. Elle conduit à la propriété que CP est supérieur ou égal à zéro. La quatrième propriété est obtenue à partir de l'expression DF égal à moins PDV moins s des. Elle conduit au fait que le coefficient de compressibilité iso tm est supérieur ou égal à zéro. La cinquième et dernière implication établit ici. Provient de l'expression. DH égale TDS plus vie depuis. Elle conduit aux résultats que CP est supérieur ou égal à zéro. On constate que les fonctions énergie, libre et enthalpie sont des fonctions convexes de leurs variables extensives.

Notes

Summary



17m 13s

Transitions de phase: Critères de stabilité



Critères de stabilité:

- sur l'entropie
- sur l'énergie interne
- sur les potentiels thermodynamiques

Thermodynamique

Nous avons tout au long de cet exposé, écrit les critères de stabilité pour un taux. Par rapport à la fonction entropie. Par rapport à la fonction énergie interne et enfin par rapport aux fonctions potentiel thermodynamique. À la prochaine séance, nous étudierons les transitions de phase deux. Autre. Merci de votre attention.

Notes

Summary



19m 26s