Thermodynamique II

COURS VIII. Distribution canonique

COURS IX. Illustrations de la distribution canonique

COURS X. Ions et électrolytes

COURS XI. L'énergie libre F

COURS XII. Potentiels thermodynamiques

COURS XIII. Potentiel chimique généralisé: électrochimie

COURS XIV. Réactions chimiques en phase gazeuse

COURS XV. Equilibres, stabilité

COURS XVI. Introduction aux changements de phase

COURS XVII. Changements de phase d'un corps pur

COURS VIII. Distribution canonique

I. Rappel sur la distribution microcanonique

I.1. Ensemble microcanonique

C'est l'ensemble statistique du système isolé à l'équilibre, le seul qu'on sache traiter directement par la statistique puisque les microétats sont équiprobables. Ceci étant, on a vu qu'il était possible de s'intéresser à ce qui se passe à l'intérieur et de discuter les propriétés d'une partie Σ d'un sytème isolé que l'on notera Σ_0.

Les raisonnements se font sur l'entropie de configuration $S_0(x)$ du système isolé lorsque l'on considère une variable interne x. On se rappelle que $S_{0max}(x)$ peut être confondu avec S_0.

I.2. Relation avec la thermodynamique classique

Elle a été faite dans le cas du gaz parfait.

Evolution spontanée du système isolé à partir d'un état initial: $\Delta S_0 \geq 0$ (on enlève une contrainte interne). L'égalité correspond à la réversibilité.

Relation avec les variables du premier principe: le système Σ est lié à un piston sans frottement (qui fournit W), et à un thermostat à température T_{th} (qui fournit Q), le tout constituant Σ_0.
$\Delta S_0 \geq 0$ conduit à $\Delta S \geq Q / T_{th}$ avec égalité pour une transformation réversible. En pratique, on travaillera souvent sur des variations infinitésimales: $dS \geq \delta Q / T_{th}$, et, en cas de réversibilité, $dS = \delta Q / T$, car la température du système est alors égale à celle du thermostat.

I.3. Cas particulier

On suppose que Σ_0 est constitué d'un système Σ relié seulement à un thermostat. Alors $W = 0$ et on a immédiatement, pour l'évolution spontanée de l'ensemble: $\Delta S \geq Q / T_{th}$, avec $Q = \Delta U$, donc finalement: $\Delta U - T_{th} \Delta S \leq 0$. Le critère d'évolution spontanée correspond à:

$$\Delta\,(U\text{-}T_{th}\,S) \leq 0$$

où T_{th} n'est en général pas la température du système. Donc $U\text{-}T_{th}\,S$ n'est pas une fonction d'état de Σ.

II. Distribution canonique

II.1. Ensemble canonique

C'est l'ensemble statistique du système en équilibre avec un thermostat. Comme il y a équilibre, la température du système est celle du thermostat, elle est imposée. Il y a échange d'énergie avec le thermostat, l'ensemble constitue Σ_0. Il n'y a pas échange d'énergie mécanique ni échange de particules avec le thermostat. Les variables définissant Σ sont donc:

T, V, N

II.2. Propriétés statistiques de Σ à l'équilibre

A l'équilibre

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S_{th}}{\partial U_{th}}\right) = \frac{1}{T_{th}} = \frac{1}{T}$$

On s'intéresse aux valeurs possibles E_j de l'énergie du système Σ. On a noté U la valeur d'équilibre qui est la moyenne des E_j. L'énergie du système Σ est une variable interne du système Σ_0 et définit une configuration de ce système d'entropie $S_0(E_j)$.

$$S_0(E_j) = S(E_j) + S_{th}(E_0 - E_j)$$

Le thermostat est une source, dont l'énergie doit être très supérieure à celle du système Σ. On développe $S_{th}(E_0 - E_j)$ en:

$$S_{th}\left(U_0 - E_j\right) \cong S_{th}(U_0) - E_j \left(\frac{\partial S_{th}}{\partial U_{th}}\right)_{U_{th}=U_0} = S_{th}(U_0) - \frac{E_j}{T}$$

d'où la probabilité de l'énergie E_j

$$P(E_j) = \frac{\Omega_0(E_j)}{\sum_{E_j} \Omega_0(E_j)} = \frac{\Omega(E_j)\, e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{E_j} \Omega(E_j)\, e^{-\frac{E_j}{kT}}} \qquad \text{avec} \quad \Omega(E_j) = e^{\frac{S(E_j)}{k}}$$

$\Omega(E_j)$ est le nombre de microétats de Σ ayant l'énergie E_j. En effet, lorsque E_j est donné, on sait raisonner sur Σ qui est isolé. On peut dire que l'état d'énergie E_j est $\Omega(E_j)$ fois dégénéré. La probabilité d'un microétat de Σ ayant l'énergie E_j est P_j . On notera par convention $\sum_{E_j}$ la somme sur les énergies et $\sum_{\{j\}}$ la somme sur les microétats.

$$P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{E_j} \Omega(E_j)\, e^{-\frac{E_j}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

On voit que les microétats de Σ ne sont pas équiprobables, leur probabilité dépend de leur énergie. Le dénominateur, qui joue ici le rôle que jouait Ω en microcanonique, s'appelle fonction de partition et est noté Z. Nous ne l'utiliserons cette année que comme intermédiaire de calcul et notation commode.

$$Z \equiv \sum_{E_j} \Omega(E_j)\, e^{-\frac{E_j}{kT}} = \sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

II.3. Formules utiles et remarques

On note souvent $\beta = 1/kT$. L'énergie moyenne U de Σ s'écrit:

$$U \equiv \frac{1}{Z} \sum_{E_j} E_j\, \Omega(E_j)\, e^{-\frac{E_j}{kT}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} E_j\, e^{-\frac{E_j}{kT}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} E_j\, e^{-\beta E_j} = -\frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \beta}$$

Si le système Σ est constitué de N systèmes élémentaires identiques, on peut considérer qu'à l'équilibre chacun de ces systèmes est directement couplé au thermostat. Ils apparaissent comme indépendants. Il y a factorisation de Z, $Z = z^N$ si les systèmes sont discernables, et on divise par N! dans le cas contraire. En fait, beaucoup des

problèmes rencontrés cette année seront de ce type, et on travaillera alors sur un système élémentaire.

II.4. Relation avec la thermodynamique

Pour les grands systèmes, on identifie valeur moyenne et valeur la plus probable.

$$\text{LogZ} \approx \text{Log (terme le plus probable)} = \text{Log } [\Omega(U) \exp -(\beta U)]$$

ce qui conduit à $k\,\text{LogZ} \approx S - U/T$, soit, en introduisant $F = U - TS$

$$F = -k\,\text{LogZ}$$

Si l'on souhaite revenir aux microétats, il vient:

$$F = -k\,\text{Log}\left[\sum_{E_j} \Omega(E_j)\, e^{-\frac{E_j}{kT}}\right] = -k\,\text{Log}\left[\sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}\right]$$

$$P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}} \qquad \text{on voit que} \quad S = -k\sum_{\{j\}} P_j\,\text{Log}P_j$$

Du point de vue thermodynamique, le système lié à un thermostat évolue spontanément en minimisant la fonction $U\text{-}T_{th}\,S$. A l'équilibre, cette fonction devient la fonction d'état $F = U\text{-}TS$ qui est obtenue explicitement dans l'analyse statistique.

On remarquera que pour le système isolé on sait calculer S, qui apparaît comme fonction de U, V, N. Les autres grandeurs s'en déduisent.
Pour le système en équilibre avec un thermostat, on sait calculer F qui est fonction de T, V, N. Les autres grandeurs, dont S et U, s'en déduisent:

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V$$

COURS IX. Illustrations de la distribution canonique

I. Résultats essentiels

I.1. Probabilités

La probabilité P_j d'un microétat dépend de son énergie E_j et est proportionnelle à exp $-\beta E_j$, c'est le facteur de Boltzmann. La probabilité $P(E_j)$ de l'énergie E_j est celle d'un microétat ayant cette énergie multipliée par le nombre de ces microétats. Evidemment, ces probabilités doivent être normalisées. On a:

$$Z \equiv \sum_{E_j} \Omega(E_j)\, e^{-\beta E_j} \equiv \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_j}$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \qquad P(E_j) = \frac{\Omega(E_j)\, e^{-\beta E_j}}{Z} \qquad U = -\frac{\partial \mathrm{Log}\ Z}{\partial \beta}$$

I.2. N Sous-systèmes identiques indépendants

Il y a factorisation des probabilités et on raisonne en pratique sur un seul sous-système. On a $Z = z^N$ si les systèmes sont discernables, et on divise par N! dans le cas contraire (alors il n'y a pas réellement indépendance, mais la correction se limite à ce facteur). Ce sera le cas fréquent des systèmes formés de N particules indépendantes. En fait, on considère que chacune se couple au thermostat pour son propre compte. On voit tout de suite, et le calcul le montre, qu'une telle factorisation n'intervient pas en microcanonique car la somme des énergies étant fixée, les particules ne peuvent être indépendantes.

II. Ensemble de N systèmes identiques indépendants à deux niveaux

II.1. Système à deux niveaux

Les deux niveaux d'énergie possibles sont ε_1 et ε_2, de dégénérescence g_1 et g_2 respectivement. Il vient immédiatement:

$$z = g_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + g_2 e^{-\beta\varepsilon_2} \qquad u = \frac{\varepsilon_1 g_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 g_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{z}$$

II.2. Niveaux non dégénérés

Les résultats sont particulièrement simples si $g_1 = g_2$. C'est le cas des niveaux non dégénérés $g_1 = g_2 = 1$. On peut toujours se ramener à $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ et $\varepsilon_2 = +\varepsilon$. Alors:

$$z = 2\ ch\beta\varepsilon \qquad f = -\frac{1}{\beta}\ Log\ 2\ ch\beta\varepsilon \qquad u = -\varepsilon\ th\ \beta\varepsilon$$

III. Gaz parfait polyatomique

III.1. Relations générales et translation

On a un ensemble de N molécules indiscernables, dont les degrés de liberté de translation, rotation et vibration sont indépendamment couplés au thermostat. Soit:

$$Z = \left[\frac{1}{N!}\, z_{transl}^{N}\right] z_{rot}^{N}\ z_{vib}^{N}$$

Le calcul de la contribution translationnelle est fait en maîtrise. Pour un gaz parfait, l'énergie est purement cinétique et la distribution canonique nous indique pour la partie translationnelle une probabilité des énergies qui n'est autre que la distribution de Maxwell Boltzmann des vitesses. Le calcul complet conduit à:

$$z_{transl} = \frac{V}{h^3}\left[\frac{2\pi m}{\beta}\right]^{3/2} = \frac{V}{h^3}\left[2\pi mkT\right]^{3/2}$$

où h est la constante de Planck, dont la présence résulte du principe d'incertitude.

III.2. Vibration et rotation

On a vu plus haut la limite classique dans les deux cas.

Pour la rotation, u_{rot} par degré de liberté tend vers kT / 2 et C_{rot} vers k / 2 en limite classique. Le calcul tenant compte de la nature discrète des niveaux fait appel à des notions de mécanique quantique qui seront vues en maîtrise.

En revanche, le calcul complet pour la vibration demande seulement d'admettre que chaque degré de liberté de vibration est un oscillateur harmonique, dont les niveaux d'énergie sont non dégénérés, équidistants, donnés par:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

avec n entier ≥ 0. Soit:

$$z_{vib} = \frac{2}{sh\left[\frac{\beta h\nu}{2}\right]} \qquad u_{vib} = \frac{h\nu / 2}{th\left[\beta h\nu / 2\right]}$$

A température nulle, u_{vib} tend vers $(h\nu / 2)$ et C_v tend vers 0. A haute température, u_{vib} tend vers kT et C_{vib} vers k, comme le prévoit la limite classique.

IV. Dipôle permanent dans un champ électrique extérieur

ou moment magnétique dans un champ magnétique extérieur.

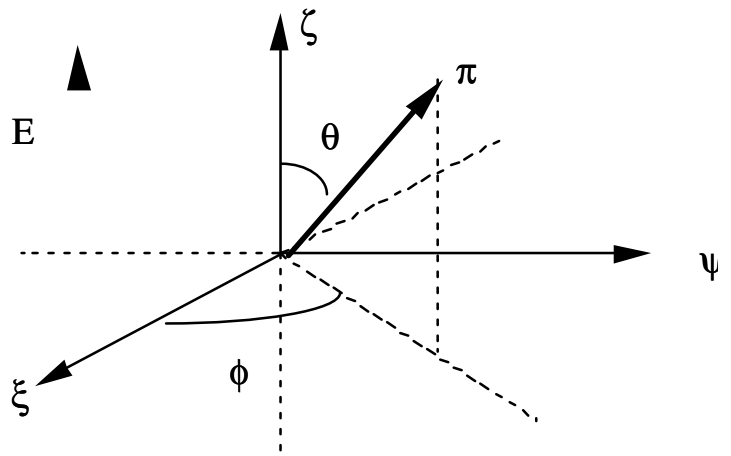
IV.1. Commentaire général

L'intérêt de ce genre de calcul est de faire apparaître clairement la compétition entre un terme énergétique, ici l'énergie potentielle E_p du dipôle **p** dans le champ extérieur **E**, qui tend à ordonner le système en diminuant son énergie, et l'énergie d'agitation thermique kT, qui tend à distribuer les orientations de façon isotrope, donc à augmenter l'entropie.

La distribution canonique conduit à une probabilité des états en exp - [E_p / kT], la fonction d'état dont le minimum caractérise l'équilibre est F = U - TS, on retrouve bien la même physique dans les deux expressions.

IV.2. Calcul classique

On suppose **E** homogène, parallèle à l'axe z



Le problème est de révolution autour de l'axe z, mais il ne faut pas oublier que l'élément d'intégration angulaire est l'angle solide élémentaire: le problème n'est pas plan.

$$dP(\theta,\phi) = \frac{\exp + [\beta\ pE\cos\theta]\sin\theta\ d\theta\ d\phi}{\int_{\theta=0,\phi=0}^{\theta=\pi,\phi=2\pi} \exp + [\beta\ pE\cos\theta]\sin\theta\ d\theta\ d\phi}$$

ϕ n'intervient pas. On calculera la <u>fonction de Langevin:</u>

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \cos\theta\ \exp + [\beta\ pE\cos\theta]\sin\theta\ d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \exp + [\beta\ pE\cos\theta]\sin\theta\ d\theta} = \coth\beta pE - \frac{1}{\beta pE}$$

Les crochets indiquent que la moyenne est prise en présence de champ extérieur et non sur une distribution isotrope. Pour le calcul, commencer par le dénominateur puis dériver par rapport à β pour avoir le numérateur.

Limite basse température pE >> kT

C'est le terme énergétique qui domine, < cosθ > tend vers 1 et < u > vers pE.

Limite haute température pE << kT

Evidemment la limite donne zéro, mais le terme suivant du développement est intéressant car la situation pE < kT est physiquement fréquente. On trouve:

$$\langle\cos\theta\rangle \approx \frac{1}{3}\frac{pE}{kT} \qquad \langle u\rangle \approx \frac{pE}{3}\frac{pE}{kT}$$

IV.3. Calcul approché pour pE << kT

Ici, le calcul exact est possible, on se contente d'en prendre la limite. Ce n'est pas toujours le cas et le calcul approché présente de l'intérêt car le résultat s'exprime en fonction de moyennes prises en situation isotrope, que l'on notera $\bar{\ }$.

On développe l'exponentielle au premier ordre. Il vient:

$$\langle \cos\theta \rangle_{pE<<kT} \approx \frac{\int \cos\theta \left[\beta pE \cos\theta\right] d\Omega}{\int d\Omega} \qquad d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi \qquad \int d\Omega = 4\pi$$

ou encore:

$$\langle \cos\theta \rangle_{pE<<kT} \approx \frac{pE}{kT} \overline{\cos^2\theta} = \frac{pE}{3kT}$$

On rappelle qu'à trois dimensions:

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3} \qquad \overline{\sin^2\theta} = \frac{2}{3} \qquad \overline{\cos^2\phi} = \overline{\sin^2\phi} = \frac{1}{2}$$

V. Autres exemples de champs extérieurs

V.1. Champ de gravitation

Pour des particules sans interaction, par exemple les molécules d'un gaz parfait:

$$n(z) = n(z = 0) \exp - \frac{mgz}{kT}$$

Plus généralement, pour une énergie potentielle E_p

$$n(z) = n(z = 0) \exp - \frac{E_p}{kT}$$

Si l'on revient au potentiel chimique du gaz parfait, on voit que $\mu(z) + E_p(z) = cste$

V.2. Centrifugeuse

C'est le même problème, avec deux précautions. Ne pas oublier la poussée d'Archimède et introduire la masse effective. D'autre part faire les raisonnements dans

le référentiel tournant en supposant que le système a atteint un régime stationnaire! Au passage, ce problème donne l'occasion de généraliser l'expression de la poussée d'Archimède à une situation où le champ extérieur est différent du champ de gravitation.

COURS X. Ions et électrolytes

I. Solvatation des ions

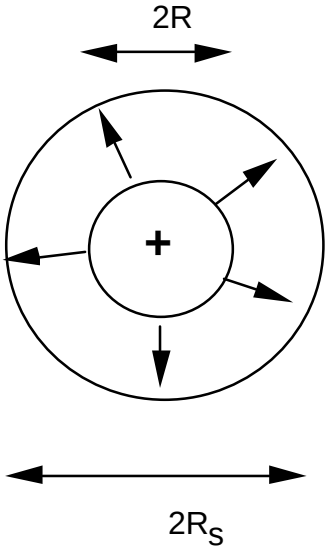
I.1. Rappels

Un dipôle permanent **p** placé dans un environnement à température T et soumis à un champ **E** prend une orientation moyenne caractérisée par l'angle θ (**p**, **E**), avec:

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth\frac{pE}{kT} - \frac{kT}{pE}$$

I.2. Application: champ d'un ion dans un électrolyte

Un ion crée un champ, qui va orienter d'éventuels dipôles. C'est ce qui se passe dans un électrolyte, où les dipôles de l'eau sont soumis au champ des ions. Le résultat est qu'une couche de dipôles s'associe à l'ion (E est maximum au contact), et s'oriente radialement dans le champ de celui-ci. En solution aqueuse, les ions sont donc solvatés, ils ont un diamètre supérieur au diamètre de l'ion nu, ce qui a des conséquences sur la stabilité des électrolytes, et sur de nombreux processus physico-chimiques.



Na^+	R = 0,95Å,	R_S = 3,6Å
Cl^-	R = 1,8Å,	R_S = 3,3Å

Ainsi, les électrolytes sont dynamiquement stables lorsque la valeur maximum de l'interaction entre ions de signe contraire est inférieure à kT. La présence de la couche de dipôles augmente la distance minimale d'approche des charges. Ne pas oublier également que dans l'eau $\varepsilon_r = 80$ en statique !

II. Théorie de Debye-Hückel

II.1. Le problème

On considère un électrolyte. On appellera "ion" dans la suite l'entité constituée de la charge et des dipôles associés. Si un objet neutre mais susceptible de s'ioniser est introduit dans l'électrolyte, les ions vont se distribuer autour de l'objet et écranter le champ électrique produit.

L'objet le plus simple est le plan infini initialement neutre, libérant dans la solution des ions de charge +q et se chargeant donc négativement en surface. Pour simplifier encore le problème, on suppose que l'électrolyte contenait initialement des ions de même charge +q, et des ions négatifs de même valence, donc de charge -q.

Au départ l'électrolyte est neutre, avec une concentration n_∞ d'ions (nombre par unité de volume), la même pour les deux types d'ions afin que la neutralité soit assurée.

II.2. Equation de Poisson Boltzmann

Physiquement, il y a un excès d'ions positifs et un défaut d'ions négatifs près de la plaque, les concentrations des deux ions tendant vers la valeur non perturbée loin de celle-ci. On note x la distance à la plaque, et on prend la référence de potentiel à l'infini:

Equation de Poisson:

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{avec ici} \quad \rho = q(n_+ - n_-) \quad \text{et} \quad \Delta V = \frac{d^2V}{dx^2}$$

Facteur de Boltzmann:

$$n_+ = n_\infty \exp\left[-\frac{qV}{kT}\right] \qquad n_- = n_\infty \exp\left[+\frac{qV}{kT}\right]$$

Equation de Poisson-Boltzmann:

$$\Delta V = \frac{q\, n_\infty}{\varepsilon}\left[\exp\left[+\frac{qV}{kT}\right] - \exp\left[-\frac{qV}{kT}\right]\right] \quad \text{avec ici} \quad \Delta V = \frac{d^2V}{dx^2}$$

II.3. Théorie de Debye-Hückel

Lorsque l'énergie électrique qV est faible devant kT, on peut développer les exponentielles au premier ordre. L'équation de Poisson-Boltzmann devient:

$$\Delta V = \frac{2\,q^2\,n_\infty}{\varepsilon kT}\,V = \kappa^2 V$$

Ce qui, pour un problème à une dimension, donne (toujours à la même approximation):

$$V = V_0\,\exp\left[-\kappa x\right] \qquad n_+ = n_\infty\left[1-\frac{qV_0}{kT}\exp\left[-\kappa x\right]\right] \qquad n_- = n_\infty\left[1+\frac{qV_0}{kT}\exp\left[-\kappa x\right]\right]$$

Le potentiel V_0 sur la plaque est négatif. Il est lié à la charge de surface:

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho\,dx = -\,\varepsilon\,\frac{dV}{dx}\bigg|_{x=0} = \varepsilon\,\kappa\,V_0$$

Faire l'analogie avec le champ d'un condensateur (pas d'un plan chargé !!). κ^{-1} est la longueur de Debye (ordre de grandeur pour des ions monovalents, 1M: 3,3Å)

II.4. Théorie de Debye-Hückel, particules sphériques

Cette fois, il faut écrire le Laplacien en coordonnées sphériques. On a immédiatement, pour une sphère de rayon R, qui s'ionise en prenant la charge Q:

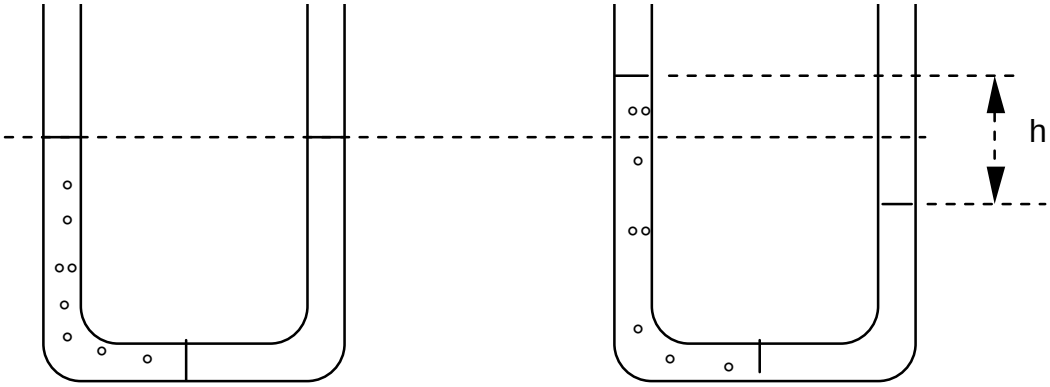
$$V = V_0\,\frac{R}{r}\exp\left[-\kappa\,(r-R)\right] \qquad Q = \int_R^\infty \varepsilon\,\Delta V\,4\pi r^2 dr = 4\pi\,\varepsilon\,V_0 R\,(\kappa R+1)$$

COURS XI. L'énergie libre F

La fonction énergie libre est bien adaptée aux situations où la température est donnée. On traite ici des exemples où interviennent divers types d'énergie potentielle, la température étant homogène et toujours égale à celle du thermostat.

I. Pression osmotique

I.1. Observation



Les deux compartiments du tube à essais sont séparés par une membrane qui laisse passer le solvant mais non le soluté. Le liquide monte côté soluté. L'effet est lent, donc non mécanique.

I.2. Loi de Van t'Hoff

dF = 0 lors du passage d'une masse élémentaire dm de solvant de droite à gauche, avec dF = dU - T dS. La solution est diluée, de masse volumique ρ assimilable à celle du solvant pur.

$dU = dE_p = (dm)\, g\, h = dV_1\, \rho\, g\, h$, où V_1 est le volume à gauche

$dS = N\, k\, d(\mathrm{Log} V_1)$, où N est le nombre de molécules du soluté (plus généralement, le nombre d'objets dans la solution).

La différence de pression $\rho\, g\, h$ entre les deux compartiments est appelée pression osmotique Π. On a:

$$\Pi = \rho g h = \frac{N k T}{V_1}$$

expression formellement identique à celle de la pression d'un gaz parfait.

I.3. Ordres de grandeur

Pour une solution normale (1 mole par litre) à 0°C, Π = 22,4 atm !!
Solutions isotoniques pour l'étude des cellules (ainsi pour le globule rouge dans l'eau pure, Π = 8 atm, le globule gonfle et éclate), $\Pi = \Pi_1 - \Pi_2$
Attention, ce qui compte, c'est le nombre d'objets: 1 mole de NaCl dans l'eau correspond à $2N_0$ ions ! Application: mesure du degré de dissociation des protéines.

II. Energie libre de surface

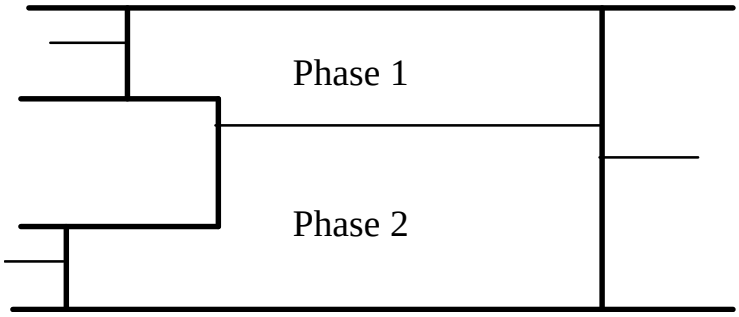
II.1. Observation

En l'absence de gravité, les liquides forment des sphères (whisky du capitaine Haddock ou fluides non miscibles de même densité). C'est la forme qui minimise la surface pour un volume donné.

Il existe une énergie spécifique associée à la présence d'un interface, car les forces n'y sont pas compensées. Elle se manifeste lorsque les surfaces jouent un rôle significatif par rapport aux volumes, donc pour des milieux dispersés (ou, bien sûr, si l'on supprime la force de volume qu'est la gravité). Elle est proportionnelle à l'aire de l'interface. Le coefficient de proportionnalité est appelé tension interfaciale et noté γ.

II.2. Fonctions thermodynamiques

Système comportant un interface d'aire A:

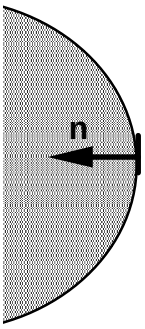


En jouant sur la position des trois pistons, on peut changer indépendamment l'aire A de l'interface et le volume total V du système. A l'équilibre, la pression P et la température T sont les mêmes dans les deux phases. S est l'entropie totale du sytème. On peut écrire:

$dF = - S\,dT - P\,dV + \gamma\,dA$ $\qquad$ $dG = - S\,dT + V\,dP + \gamma\,dA$

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P}$$

Toutes choses égales par ailleurs, le système cherche à minimiser son interface et exerce donc sur chaque paroi une force, perpendiculaire à la ligne de contact, située dans le plan de l'interface, dont la valeur est γ par unité de longueur de ligne.



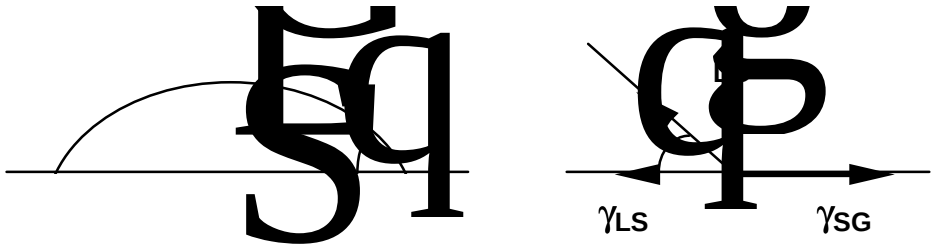
$\mathbf{df} = \gamma\,\mathbf{n}\,dl$

Une illustration connue est le film de savon.

II.3. Angle de contact

Au contact entre trois phases, donc trois interfaces, chacun d'eux "tire" sur la ligne de contact, perpendiculairement à celle-ci, avec une force située dans le plan de l'interface, et proportionnelle à la tension de surface correspondante. Une situation simple est celle où un liquide est au contact d'un solide en présence d'un gaz (ou d'une autre phase fluide immiscible). L'équilibre s'exprime par la relation d'Young:

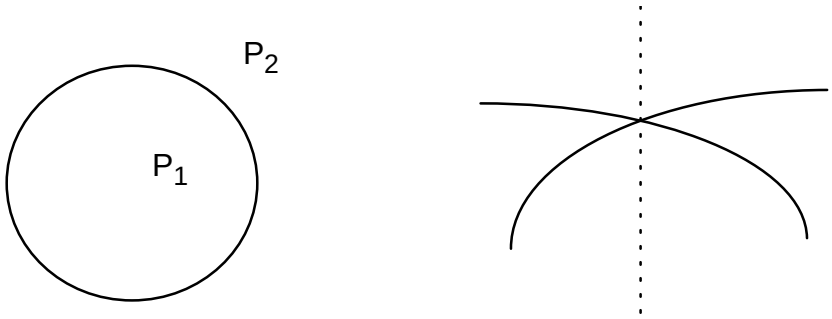
$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}\cos\theta$$



Si $\gamma_{SG} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$, la goutte s'étale complètement et $\theta = 0$. Le point important est que l'angle de contact est déterminé par les valeurs des tensions de surface, et donc par la nature des phases en présence. On peut le considérer comme une condition aux limites que doivent satisfaire les interfaces.

II.4. Formule de Laplace

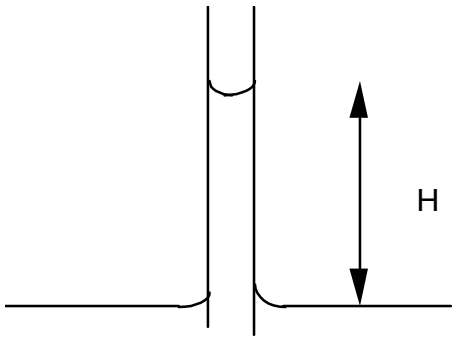
La pression est différente de part et d'autre d'un interface courbe. Pour une sphère:



$P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{R}$. Plus généralement, pour un interface de courbure C, la différence de pression entre les deux côtés est γC. La pression est plus grande du côté concave.

II.5. Loi de Jurin

Montée capillaire dans un tube fin vertical de rayon r. Soit θ l'angle de contact:



$$H = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho\, g\, r}$$

Illustration: montée de la sève dans les arbres, imbibition des roches, etc...

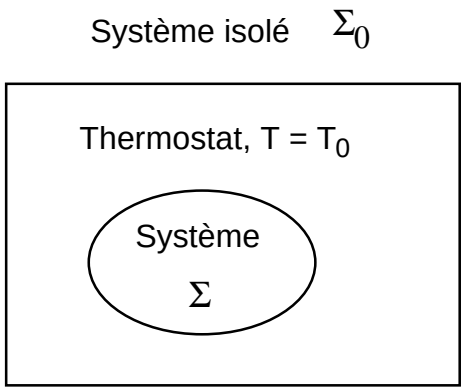
COURS XII. Potentiels thermodynamiques

I. Rappels

I.1. Système isolé

Pour traiter l'équilibre et l'évolution spontanée d'un système isolé, la fonction à utiliser est l'entropie de configuration $S_0(x)$, qui se confond avec l'entropie du système pour la configuration la plus probable. Cette configuration caractérise l'équilibre, et permet de prévoir le résultat de la mesure de la variable interne considérée.

I.2. Système lié à un thermostat



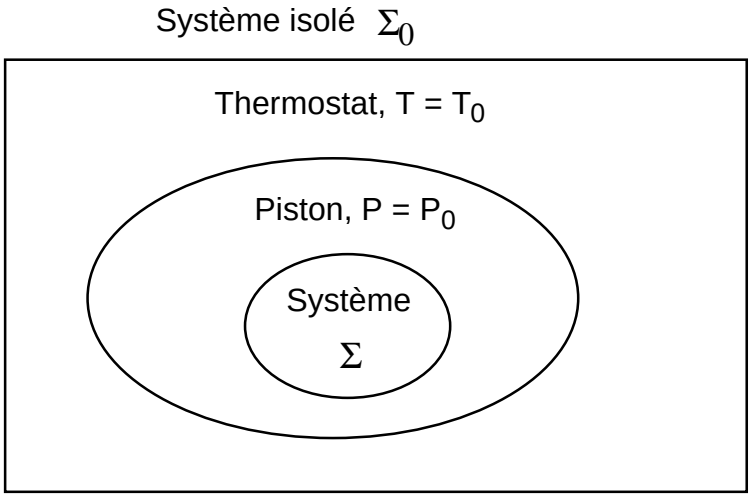
Pour le système Σ, l'évolution spontanée correspond à la décroissance de la fonction $U-T_0S$. A l'équilibre, cette fonction s'identifie à l'énergie libre F. La condition d'équilibre est la minimisation de F(x).

II. La fonction enthalpie libre

II.1. Système lié à un thermostat et un piston

A l'intérieur du système isolé, on définit d'abord un sous-système lié à un thermostat, puis à l'intérieur de cet élément le système Σ, lié à un réservoir de volume qui lui impose de plus une pression P_0. Ceci s'effectue par exemple par l'intermédiaire d'un piston mobile.

Pour le sous-système, l'évolution spontanée correspond à la décroissance de la fonction $U-T_0S$. A l'équilibre, cette fonction s'identifie à l'énergie libre F. La condition d'équilibre est la minimisation de F(x).



Pour le système Σ, l'évolution spontanée correspond à la décroissance de la fonction U - T_0S + P_0V. A l'équilibre, cette fonction s'identifie à l'enthalpie libre G. La condition d'équilibre est la minimisation de G(x).

II.2. Relations thermodynamiques

On a donc: G = F + PV, et par suite: dG = - SdT + VdP + μdN
G est une fonction des deux variables intensives T et P et de la variable extensive N. Comme G est extensif, il en résulte que:

$$G = \mu(T, P)\, N$$

ce que l'on pouvait d'ailleurs obtenir de façon équivalente en raisonnant sur U, qui est fonction des trois variables extensives S, V et N, et qui doit donc s'écrire:

$$U = TS - PV + \mu N$$

II.3. Relation de Gibbs Duhem

La compatibilité des expressions différentielles et intégrales s'écrit:

$$S\, dT - V\, dP + N\, d\mu = 0$$

on peut l'obtenir à partir de G ou de U, bien sûr. Cette relation est valable pour une phase homogène.

III. Potentiel chimique

III.1. Généralités

Le potentiel chimique caractérise l'équilibre de concentration ou la distribution des molécules entre phases à T et P données. C'est le cas des changements de phase d'un corps pur.

Exemple: on considère deux phases, I et II, d'un corps pur. Le potentiel chimique est $\mu_I(T, P)$ dans la phase I et $\mu_{II}(T, P)$ dans la phase II. On note N_I le nombre de molécules dans la phase I. On a : $G = N_I\, \mu_I(T, P) + (N - N_I)\, \mu_{II}(T, P)$

Si $\mu_I(T, P) < \mu_{II}(T, P)$, $N_I = N$

Si $\mu_I(T, P) > \mu_{II}(T, P)$, $N_I = 0$

Si $\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P)$, il y a coexistence de phase, et l'égalité précédente est l'équation de la courbe de coexistence.

III.2. Potentiel chimique du gaz parfait

On rappelle que

$$\mu\,(T, P) = \mu_0\,(T, P = 1\ \text{atm}) + kT\ \text{Log}\ P(\text{atm})$$

ou, plus généralement:

$$\mu\,(T, P) = \mu_0\,(T, P = P_{ref}) + kT\ \text{Log}\ [P / P_{ref}]$$

COURS XIII. Potentiel chimique généralisé: électrochimie

I. Potentiel chimique généralisé

I.1. Rappels

On a vu que la distribution des particules ou molécules dans un système inhomogène peut être obtenue en écrivant que le potentiel chimique généralisé est une constante:

$$\mu\,(z) + \varepsilon_p\,(z) = \text{cst.}$$

D'autre part, par analogie avec le gaz parfait, le potentiel chimique de solutions idéales (sans interaction entre molécules du soluté) sera écrit sous la forme:

$$\mu\,(T, c) = \mu_0\,(T, c = c_{ref}) + kT\ \text{Log}\,[c / c_{ref}]$$

où la concentration de référence est habituellement 1 mole par litre.

I.2. Effet de suspension

On considère des particules de masse m (corrigée de la poussée d'Archimède) et de charge + q, dispersées dans un solvant, la neutralité étant assurée par des ions de masse négligeable et de charge -q. La neutralité locale impose que la concentration c(z) des particules à l'altitude z soit égale à celle des ions. Soit z l'altitude comptée à partir du bas du récipient:

Pour les particules	$\mu_p\,(z) + mgz + qV(z)$	est indépendant de z
	$kT\ \text{Log}\ c(z) + mgz + qV(z)$	est indépendant de z
Pour les ions	$\mu_i\,(z) - qV(z)$	est indépendant de z
	$kT\ \text{Log}\ c(z) - qV(z)$	est indépendant de z

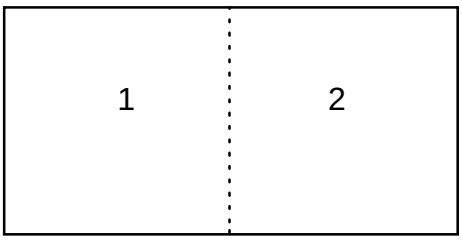
En combinant les diverses équations, on obtient la ddp entre le haut et le bas du récipient, et la loi de distribution des ions et particules (noter le facteur 2 !):

$$V(h) - V(0) = -\frac{mgh}{2q} \qquad \text{et} \qquad c(z) = c(0)\exp -\frac{mgz}{2kT}$$

II. Membranes passives

II.1. Loi de Nernst

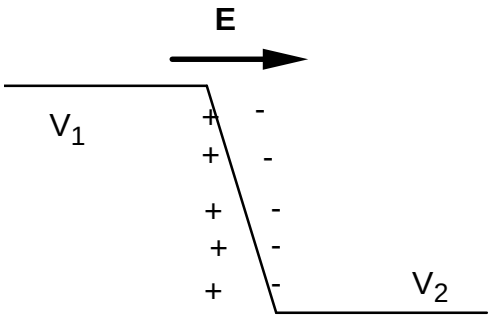
On considère un récipient séparé en deux par une membrane. Celle-ci est perméable au solvant et à certains ions. Si un ion peut passer, son potentiel chimique généralisé doit être le même à l'équilibre dans les deux compartiments. Soit V_1 le potentiel électrique dans le compartiment 1, V_2 le potentiel électrique dans le compartiment 2, c_1 et c_2 les concentrations correspondantes de l'ion considéré, q sa charge.



Il vient:

$$V_2 - V_1 = \frac{kT}{q} \text{ Log } \frac{c_1}{c_2}$$

Si un seul type d'ion peut passer, comme la neutralité électrique doit être respectée dans chaque compartiment, les concentrations ioniques ne peuvent changer. La ddp s'établit par passage d'une petite quantité d'ions qui restent localisés près de la membrane, accompagnés de l'autre côté par leurs contre-ions. Ceci crée une double couche équivalente à un condensateur. Le nombre d'ions concernés est trop faible pour que les concentrations en volume soient modifiées.



Sur la figure on a supposé par exemple $q > 0$ et $c_1 < c_2$

Si deux types d'ions de même charge peuvent passer, celui qui crée la barrière la plus haute impose la ddp. La barrière devient infranchissable pour l'autre ion, pour lequel la loi de Nernst ne s'applique pas. Il n'y a donc pas de paradoxe.

II.2. Equilibre de Donnan

Si des ions de signe opposé peuvent traverser la membrane, la concentration dans les compartiments peut changer. On écrit alors la relation de Nernst pour chaque ion susceptible de traverser (avec la même remarque au sujet de paradoxes apparents). Attention si les deux compartiments ont des volumes différents, car la variable de la loi de Nernst est la concentration des ions, et la quantité conservée est leur nombre.

Dans le cas particulier où passent deux types d'ions A^+ et B^- de même valence, on obtient à l'équilibre:

$$c_{1A^+} c_{1B^-} = c_{2A^+} c_{2B^-}$$

COURS XIV. Réactions chimiques en phase gazeuse

C'est une autre illustration de l'utilisation du potentiel chimique. On considère le cas le plus simple: phase gazeuse donc homogène à l'équilibre, gaz parfaits.

I. Réaction chimique

I.1. Ecriture

$$\alpha A + \beta B \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \gamma C + \delta D$$

$\rightarrow$ réaction directe
$\leftarrow$ réaction inverse

" α molécules de A se combinent à β molécules de B pour donner γ molécules de C et δ molécules de D "

I.2. Enthalpie libre

$$G = \mu_A N_A + \mu_B N_B + \mu_C N_C + \mu_D N_D$$

avec, pour chaque gaz:

$$\mu_A = \mu_{0A} + kT \, \mathrm{Log} P_{0A}$$

I.3. Relations à l'équilibre

Avancement élémentaire de la réaction:

$dN_A = - \alpha dN$ $\quad dN_B = - \beta dN$ $\quad dN_C = + \gamma dN$ $\quad dN_D = + \delta dN$

$$dG = dN \left[-\alpha\mu_{0A} - \beta\mu_{0B} + \gamma\mu_{0C} + \delta\mu_{0D} - kT \, \mathrm{Log} \frac{P_A^{\alpha} \, P_B^{\beta}}{P_C^{\gamma} \, P_D^{\delta}} \right]$$

Pour une mole, on écrit:

$$\Delta G = N_0 \left[-\alpha\mu_{0A} - \beta\mu_{0B} + \gamma\mu_{0C} + \delta\mu_{0D} - kT \, \mathrm{Log} \frac{P_A^{\alpha} \, P_B^{\beta}}{P_C^{\gamma} \, P_D^{\delta}} \right]$$

On définit ΔG_0 , enthalpie libre standard de la réaction

$$\Delta G_0 = N_0 \left[-\alpha\mu_{0A} - \beta\mu_{0B} + \gamma\mu_{0C} + \delta\mu_{0D} \right]$$

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \, \mathrm{Log} \frac{P_A^{\alpha} \, P_B^{\beta}}{P_C^{\gamma} \, P_D^{\delta}}$$

A l'équilibre, $\Delta G = 0$, donc

$$\Delta G_0 = RT \, \mathrm{Log} \frac{P_A^{\alpha} \, P_B^{\beta}}{P_C^{\gamma} \, P_D^{\delta}} = - RT \, \mathrm{Log} \, K_p$$

$$K_p = \frac{P_C^{\gamma} \, P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \, P_B^{\beta}}$$

K_p est déterminé par les potentiels standards et ne dépend que de la température.

I.4. Loi de van t'Hoff

Pour un gaz pur à P donné $$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

On peut utiliser cette formule pour chaque gaz dans ΔG_0 où ils sont tous pris à 1 atm. Ce qui conduit à:

$$\frac{d}{dT} \, \mathrm{Log} \, K_p = - \frac{d}{dT} \, \frac{\Delta G_0}{RT} = + \frac{\Delta H_0}{RT^2}$$

ΔH_0 est l'enthalpie standard de la réaction, c'est la "quantité de chaleur Q_p à pression constante" qui apparaît dans le bilan chimique de la réaction écrite pour 1 mole (dN = 1 mole).

II. Evolution spontanée

II.1. Hors équilibre

On note avec des ' les pressions dans le cas général

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \, Log \frac{P'^{\alpha}_A \, P'^{\beta}_B}{P'^{\gamma}_C \, P'^{\delta}_D} = RT \, Log \frac{\Gamma}{K_p}$$

avec:

$$K_p = \frac{P^{\gamma}_C \, P^{\delta}_D}{P^{\alpha}_A \, P^{\beta}_B} \qquad \Gamma = \frac{P'^{\gamma}_C \, P'^{\delta}_D}{P'^{\alpha}_A \, P'^{\beta}_B}$$

II.2. Déplacement spontané

$$\Delta G = RT \, Log \frac{\Gamma}{K_p}$$

Si $\frac{\Gamma}{K_p} > 1$, le déplacement spontané est selon la réaction inverse (vers la gauche)

Si $\frac{\Gamma}{K_p} < 1$, le déplacement spontané est selon la réaction directe (vers la droite)

II.3. Lois de Le Châtelier: lois de modération

Pression:

A T donné, donc K_p donné, on comprime le système initialement à l'équilibre. Toutes les pressions sont multipliées par k > 1. On a:

$$\Gamma = K_p \, k^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}$$

Si la réaction directe se fait avec augmentation du nombre de moles, $\frac{\Gamma}{K_p} > 1$, et le déplacement est vers la gauche, ce qui modère l'effet.

Température

Etat 1, température T_1, K_p est égal à K_{p1}.
On chauffe le système à $T_2 > T_1$, alors K_p devient K_{p2}.

Le système étant en équilibre à T_1, ne l'est plus à T_2, mais on connaît Γ qui est K_{p1}. Supposons $K_{p1} > K_{p2}$. Le déplacement se fait vers la gauche. Comme K_p décroît quant T augmente, $Q_p < 0$, donc la réaction est exothermique (c'est le système qui donne de l'énergie). Là encore, il s'agit d'un effet de modération.

COURS XV. Equilibres, stabilité

I. Stabilité des équilibres

I.1. Formulation générale

Soit Φ (x, y) le potentiel thermodynamique adapté au problème considéré, dépendant des variables x et y. Les conditions d'équilibre sont:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_y = 0 \qquad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_x = 0$$

Soient x_1 et y_1 les valeurs correspondantes des variables. L'équilibre est instable si Φ est maximum, métastable pour un minimum relatif et stable pour un minimum absolu. Si on développe à l'ordre suivant en $\delta x = x - x_1$ et $\delta y = y - y_1$, il vient:

$$\delta^2 \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} (\delta x)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \delta x \delta y + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} (\delta y)^2$$

On note

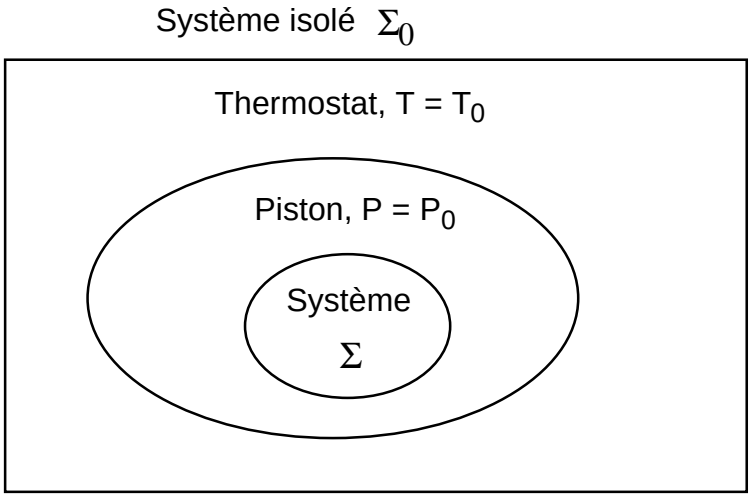
$$\Phi_{xx} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \qquad \Phi_{xy} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \qquad \Phi_{yy} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}$$

Pour que la forme quadratique soit définie positive, il faut:

$$\Phi_{xx}\, \Phi_{yy} - \left(\Phi_{xy}\right)^2 > 0 \qquad \text{(pas de racine)}$$

$$\Phi_{xx} > 0 \quad \text{et} \quad \Phi_{yy} > 0 \qquad \text{(conditions équivalentes)}$$

I.2. Exemple



Probabilité de la configuration (x, y):

$$p(x,y) = \frac{\Omega(x,y)}{\Omega} = \frac{\Omega(x_1,y_1)}{\Omega}\,\frac{\Omega(x,y)}{\Omega(x_1,y_1)} = p(x_1,y_1)\,\exp\left[\frac{S_0(x,y) - S_0(x_1,y_1)}{k}\right]$$

S_0 étant l'entropie du système total. Le potentiel thermodynamique est:

$$\Phi = U - T_0S + P_0V$$

On note: $\Delta S_0 = S_0(x,y) - S_0(x_1,y_1)$ Il vient:

$\Delta S_0 = \Delta S + \Delta S_{th}$ $\Delta U_0 = 0 = \Delta U + \Delta U_{th} + \Delta U_{piston}$

$0 = \Delta U + T_0\Delta S_{th} + P_0\Delta V$

et finalement

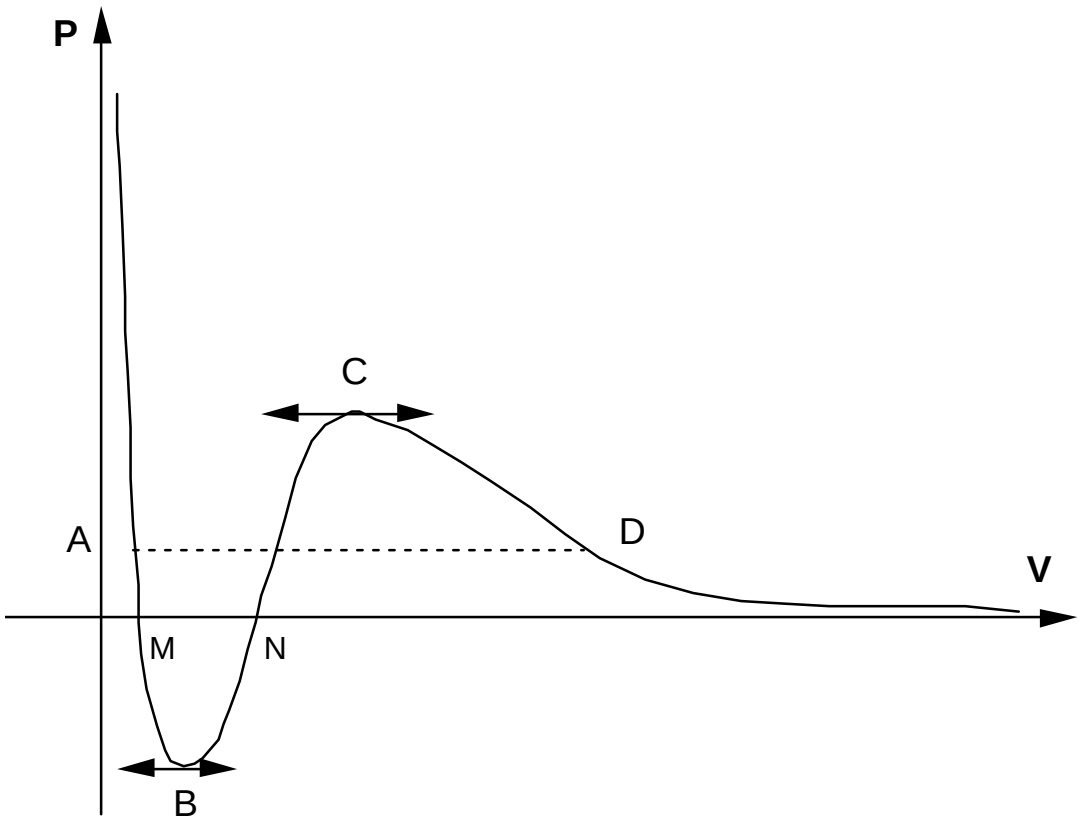
$$\Delta S_0 = -\frac{\Delta\Phi}{T_0}$$

$$p(x,y) = p(x_1,y_1)\,\exp\left[-\frac{\Delta\Phi}{kT_0}\right]$$

I.3. Relations diverses

On retrouve bien les conditions d'équilibre P = P_0, et T = T_0. On trouve aussi que les parties d'isotherme à pente positive sont instables. La figure qui suit représente un isotherme d'un corps pur présentant une transition liquide-gaz. La courbe en train plein

est calculée à partir des potentiels d'interaction entre molécules. Le pointillé représente le palier de coexistence liquide-gaz.



La portion BC de la courbe est instable. Les parties AB et CD sont métastables.

COURS XVI. Introduction aux changements de phase

I. Règle des phases

I.1. Variance v

Nombre de variables intensives que l'on peut changer sans modifier la nature du système. (ex: T, P, concentrations, mais pas le volume des phases!)

I.2. Règle des phases

La variance v est égale au nombre de variables moins le nombre de relations qui les lient. On considère un système à c constituants (1, 2, ...i, ..., c). On appelle Φ le nombre de phases (α, β, ...Φ).
Les variables sont:

- la pression
- la température
- les variables de composition de chaque phase, par exemple, pour la phase α, la concentration relative en nombre de molécules de chaque constituant:

$$x_{i,\alpha} = \frac{N_{i,\alpha}}{N_\alpha} \qquad \text{avec} \quad N_\alpha = \sum_{i=1}^{c} N_{i,\alpha}$$

donc $c\Phi + 2$ variables

Les relations sont:

- dans chaque phase $\sum_{i=1}^{c} x_{i,\alpha} = 1 \quad \Rightarrow \quad \Phi$ relations

- pour chaque constituant $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \ldots\ldots\ldots \mu_{i,\Phi} \quad \Rightarrow \quad \Phi - 1$ relations,

soit au total $c(\Phi - 1)$ relations.

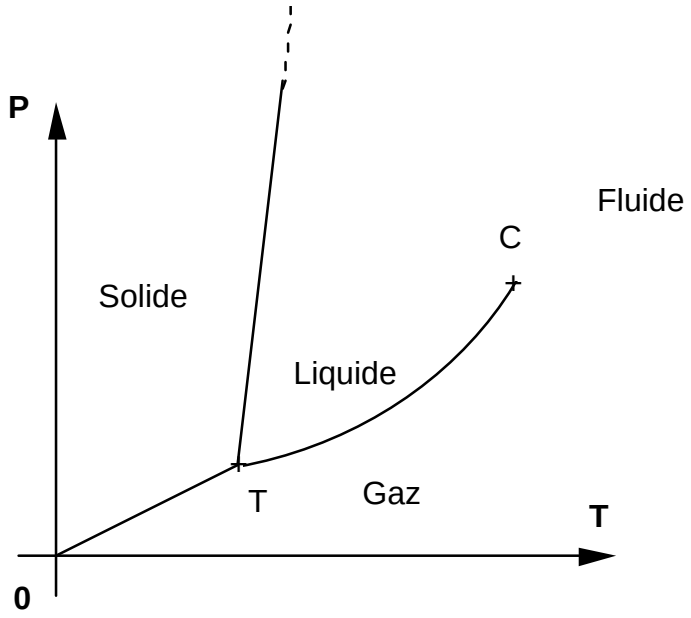
donc, $\Phi + c(\Phi - 1)$ relations, et par suite:

$$v = c + 2 - \Phi$$

II. Diagramme de phases d'un corps pur

II.1. Allure générale

c = 1, donc v = 3 - Φ ⇒ Φ = 1, 2 variables, P et T
⇒ Φ = 2, P(T) est la courbe de coexistence
⇒ Φ = 3, Point triple T



On appelle pression de vapeur saturante, notée dans la suite P_{sat}, celle de la phase vapeur à coexistence avec le liquide. Elle ne dépend que de T.

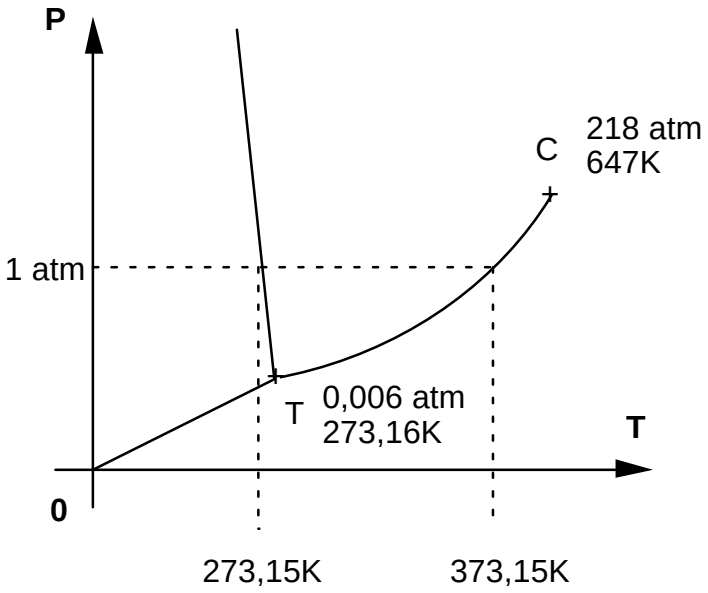
Le diagramme peut être plus complexe, par exemple côté solide si plusieurs variétés allotropiques sont présentes. Noter la continuité de la phase fluide car la courbe de coexistence liquide-gaz s'interrompt au point critique C. Dans le cas de l'eau, la pente de la courbe de solidification est positive (et la courbe de solidification très complexe, ce qui n'est pas représenté ici).

En ce qui concerne précisément le diagramme de l'eau, bien noter que c'est le diagramme d'un corps pur! Quand on fait bouillir de l'eau dans une casserole, elle bout à 100°C parce qu'au-dessus de la surface libre la phase gazeuse est localement constituée de vapeur d'eau pure à 1 atm, la proportion en vapeur d'eau diminuant au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface, tandis que celle de l'air augmente. Il y a équilibre local près de la surface libre. La pression est la même partout, mais

température et concentration en vapeur d'eau ne sont pas homogènes. Il n'y a pas équilibre global, l'eau s'évapore.

Plus généralement, pour une température donnée de l'atmosphère, on connaît la valeur de la pression de vapeur saturante P_{sat} pour la vapeur d'eau. La pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère est inférieure ou égale à P_{sat}. On appelle leur rapport humidité relative RH, avec $RH \leq 1$.

RH = 1 correspond à la saturation, l'eau se condense sur les parois. Noter, d'une part qu'aux températures ambiantes usuelles, $P_{sat} << 1$ atm, d'autre part que là encore, ce sont les conditions locales qui comptent (paroi froide).

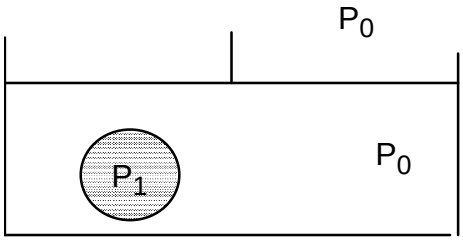


II.2. Gouttes et bulles

Les diagrammes ci-dessus sont ceux de phases thermodynamiques, homogènes à l'échelle macroscopique. Ils correspondent à des états d'équilibre stable.

Le système peut parfois avoir des difficultés à atteindre ces états. Ainsi, lorsqu'une nouvelle phase se forme, elle le fait à partir de petits domaines qui ne sont pas macroscopiques, et donc pour des valeurs des paramètres différentes des valeurs données par le diagramme.

Ceci est illustré par l'exemple suivant. La température est donnée, P_{sat} est la pression de vapeur saturante donnée par le diagramme, 1 est la phase liquide, 0 la phase vapeur.



Courbe de coexistence:

$$\mu_l(P_{sat}) = \mu_v(P_{sat})$$

Goutte liquide de rayon R. On utilise Gibbs Duhem en notant ϖ le volume par molécule, qui dans un liquide est indépendant de P et égal au volume d'une molécule.

$$\mu_l(P_1) = \mu_l(P_{sat}) + (P_1 - P_{sat})\varpi = \mu_l(P_{sat}) + (P_0 - P_{sat})\varpi + \frac{2\gamma}{R}\varpi$$

Phase vapeur:

$$\mu_v(P_0) = \mu_v(P_{sat}) + kT\ \mathrm{Log}\frac{P_0}{P_{sat}}$$

On note que

$$(P_0 - P_{sat})\varpi << kT\ \mathrm{Log}\frac{P_0}{P_{sat}}$$

*Condition d'équilibre, c'est la loi de Kelvin:

$$kT\ \mathrm{Log}\frac{P_0}{P_{sat}} = \frac{2\gamma}{R}\varpi$$

On voit que $P_0 > P_{sat}$.

*Stabilité de cet équilibre: on se donne le rayon r de la goutte et la pression P_0.

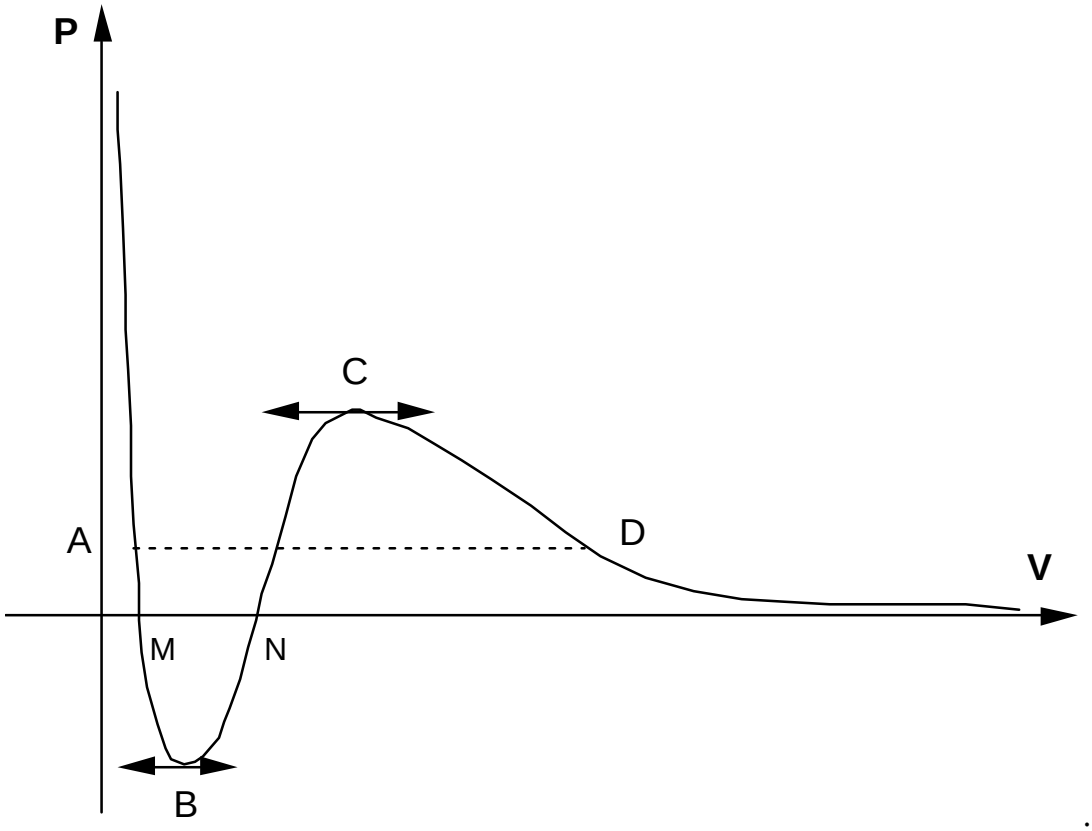
$$\mu_l - \mu_v = 2\gamma\ \varpi\left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right]$$

$r > R \quad \Rightarrow \quad \mu_l < \mu_v \quad \Rightarrow$ le rayon de la goutte augmente

$r < R \quad \Rightarrow \quad \mu_l > \mu_v \quad \Rightarrow$ le rayon de la goutte diminue

L'équilibre est instable pour la goutte. C'est le principe de la chambre de Wilson. Pour le système, l'état gazeux est métastable au-dessus de P_{sat}. Il persistera tant qu'il n'existe pas de gouttes de rayon supérieur à la valeur donnée par l'équation de Kelvin (partie DC de l'isotherme ci-dessous). Le cas symétrique est celui de la chambre à bulles (partie AB de l'isotherme).

Noter que dans un capillaire la condensation a lieu <u>avant</u> P_{sat} si le liquide mouille les parois (condensation capillaire)

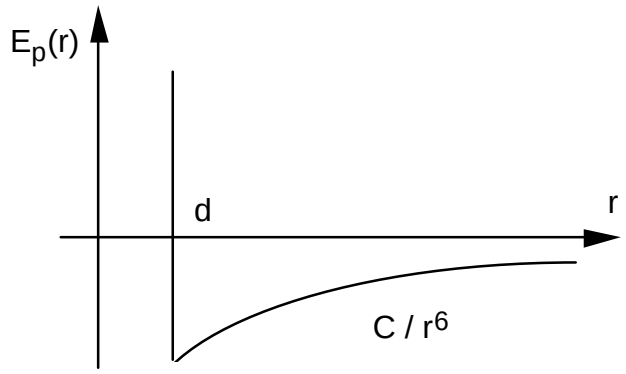


COURS XVII. Changements de phase d'un corps pur

I. Rappels et relations générales

I.1. Potentiels d'interaction

Dans les cas simples, des potentiels d'interaction intermoléculaires à 2 paramètres sont suffisants pour les phases fluides:



Ils prennent en compte les interactions de coeur dur à courte portée et les interactions dipolaires de type van der Waals à longue portée. Ils conduisent à des équations d'état à deux paramètres, donc satisfaisant la loi des états correspondants. Un exemple est l'équation de van der Waals. Pour une mole:

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

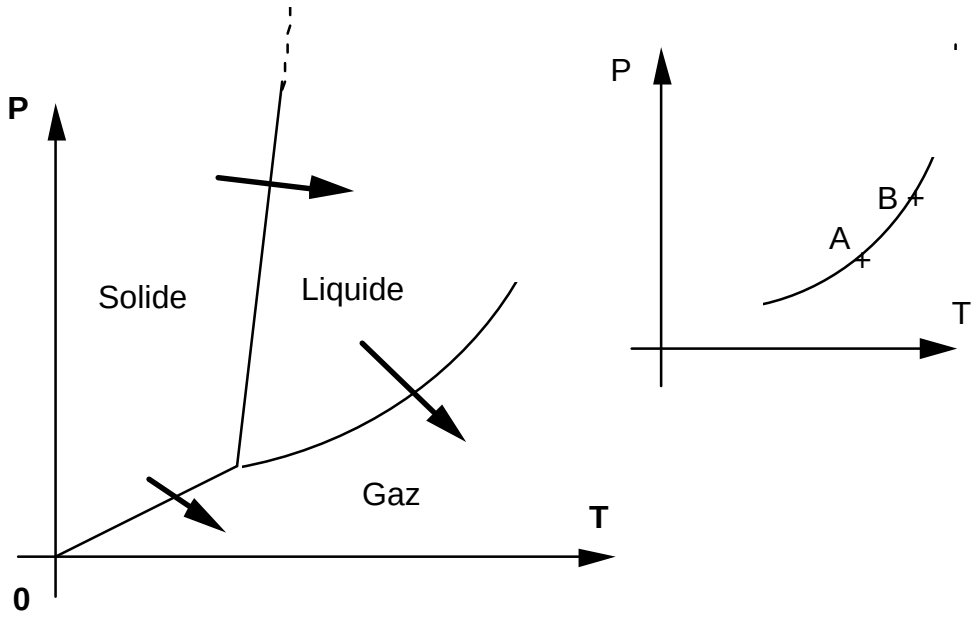
I.2. Relation de Clapeyron

On s'intéresse à la pente des courbes de coexistence. Les phases seront appelées 1 et 2, le passage se faisant de 1 à 2 comme indiqué par les flèches, c'est à dire vers un état d'entropie supérieure. On considère deux points sur la courbe de coexistence, A (P, T) et B (P+dP, T+dT) et on écrit l'égalité des potentiels chimiques.

$$\left.\begin{array}{l}\mu_1(A) = \mu_2(A) \\ \mu_1(B) = \mu_2(B)\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

S et V étant pris pour la même quantité de molécules, une mole par exemple.

L est la chaleur latente associée à la transition, elle est positive. On voit que si la pente des courbes de coexistence est positive, $V_2 > V_1$. C'est toujours le cas des courbes où 2 est la vapeur. En ce qui concerne la transition solide-liquide, un contre-exemple est l'eau: la glace est plus légère que l'eau, donc $V_2 < V_1$. La pente de la courbe de coexistence est négative, ce que l'on sait bien illustrer (la glace comprimée fond).



II. Equilibre liquide-vapeur

II.1. Formule de Dupré

On néglige V_l devant V_g et on traite la vapeur comme un gaz parfait. Il vient:

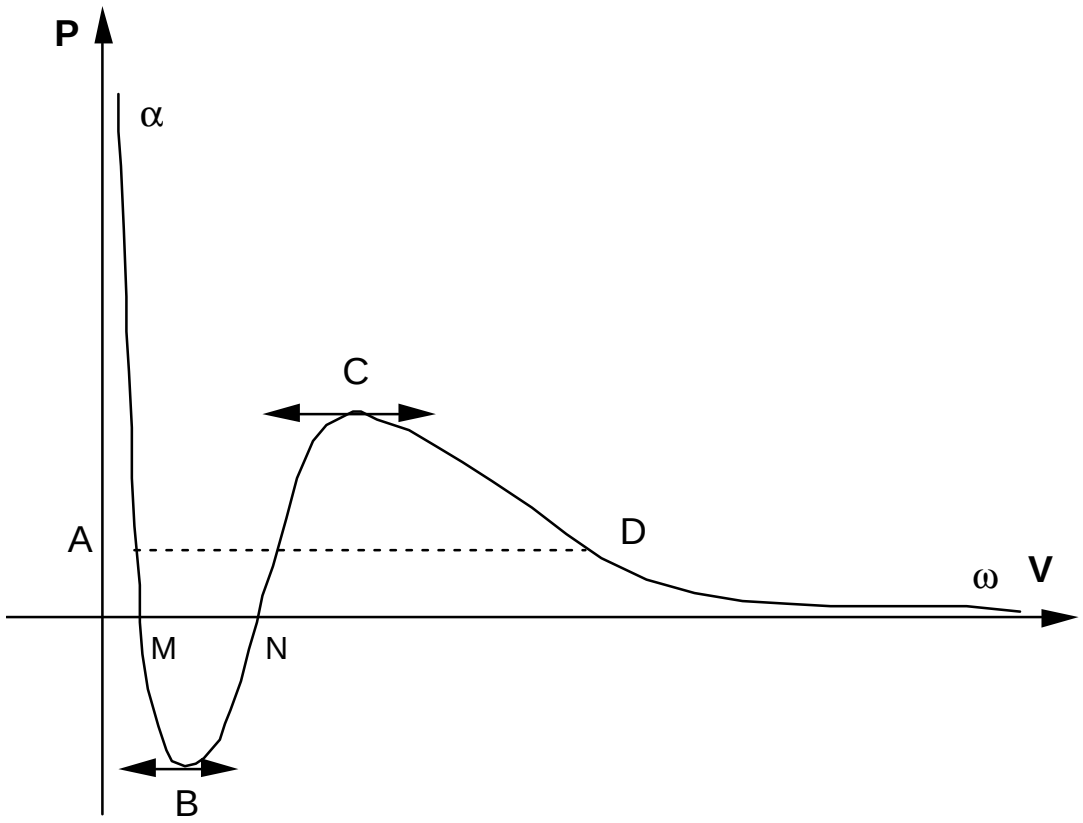
$$L \approx RT^2 \frac{dLogP}{dT}$$

ce qui permet de déterminer l'équation de la courbe de coexistence pour une variation donnée de L. Par exemple, pour L = a - bT, on obtient l'équation de Dupré:

$$LogP = -\frac{a}{RT} - \frac{b}{R} LogT + Cst$$

On trouve a et b dans les tables, et un point particulier sur la courbe détermine la constante.

II.2. La courbe F(V) et la double tangente



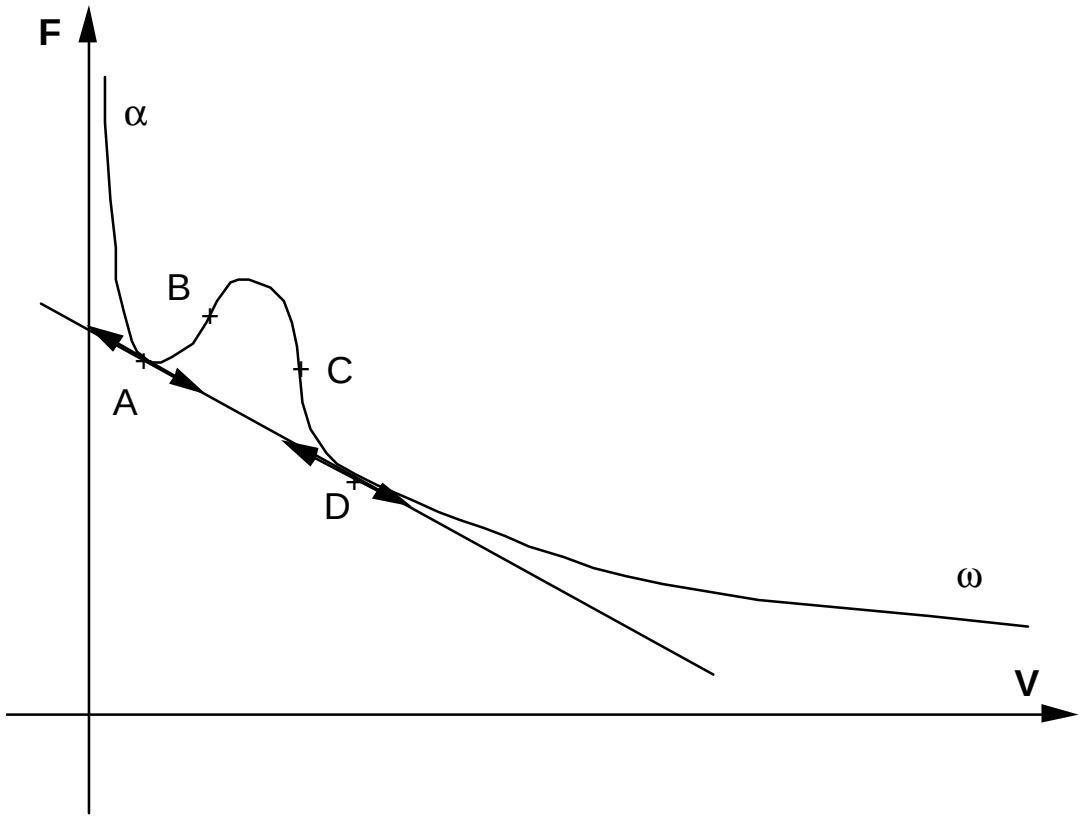
La position du palier pointillé qui correspond à la transition liquide-vapeur est donnée par la construction de Maxwell: les aires délimitées par ce palier sont égales. Cela correspond à l'égalité des potentiels chimiques (ou enthalpies libres) en A et D.

$$G(D) - G(A) = 0 = \int_A^D VdP = [PV]_A^D - \int_A^D PdV$$

les intégrales étant prises le long de la courbe αABCDω, calculée à partir du potentiel d'interaction entre molécules. Bien noter que cette courbe représente de vrais états d'équilibre du système, même s'ils ne sont pas stables.

A partir de cette courbe, on peut tracer F(V), en remarquant que $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

On note G_0 la valeur commune G(A) = G(D) et P_0 = P(A) = P(D) la pression correspondante. La droite G_0 - P_0V est tangente à la courbe aux points A et D. La courbe F(V) a des points d'inflexion en B et C et éventuellement des tangentes horizontales en M et N, si P s'annule (ce qui peut arriver).



La courbe est en -LogV pour V grand, pas d'asymptote !

III. Point critique

III.1. Caractérisation

C'est la situation limite où les points ABCD coïncident, donc un point particulier sur un isotherme particulier. L'isotherme critique sépare le plan (P, V) en deux domaines. Au-dessus, les isothermes sont monotones. Au-dessous, ils ont deux extrema. La situation limite au point critique correspond à un point d'inflexion à tangente horizontale.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad T = T_c \quad P = P_c$$

Ces deux conditions permettent au passage d'ajuster les paramètres des équations d'état à 2 paramètres et d'utiliser la loi des états correspondants. Dans le cas de l'équation de van der Waals, on obtient:

$$V_c = 3b \qquad P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

En introduisant les variables réduites $V_r = V / V_c$, etc..., l'équation devient:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) - 8T_r = 0$$

III.2. Comportements spécifiques

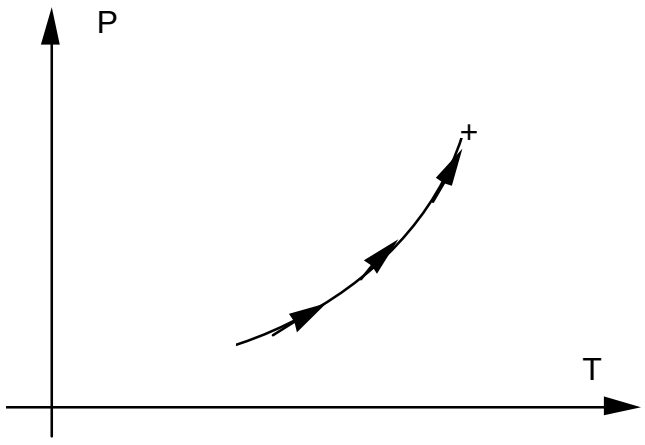
Les fluctuations de densité divergent au point critique, ainsi que C_p.

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \to \infty \qquad \alpha_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \to \infty$$

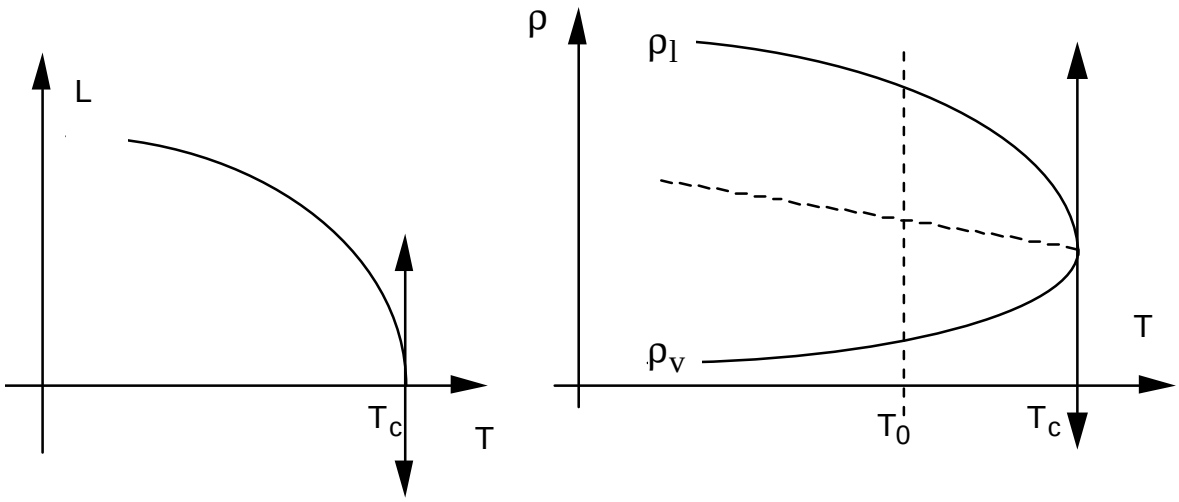
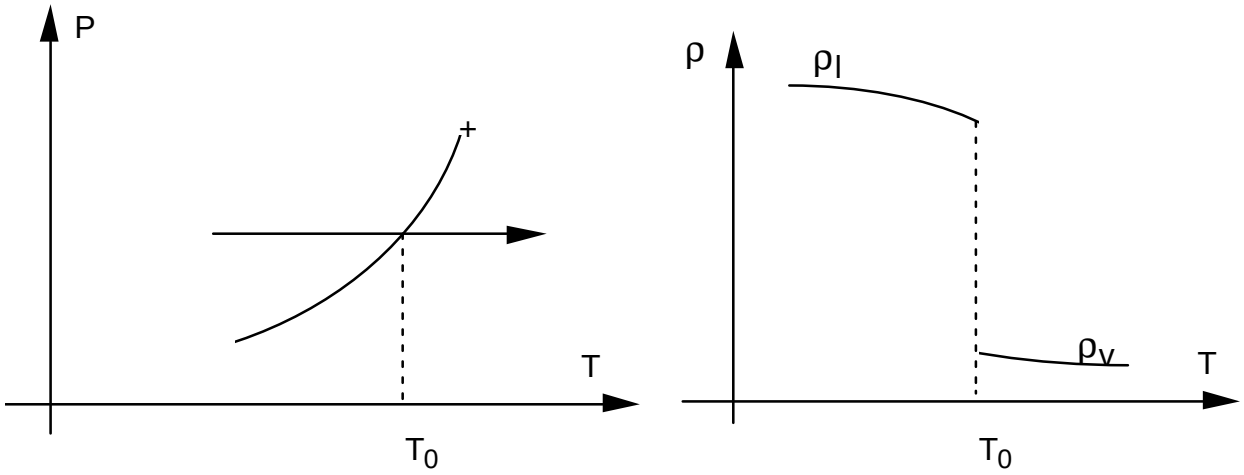
En revanche, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ n'est pas pathologique, de même que $\frac{dP}{dT}$ et $\frac{d^2P}{dT^2}$ le long de la courbe de coexistence.

III.3. Approche du point critique

L s'annule essentiellement comme ρ_l-ρ_v, donc avec une tangente verticale.
Les courbes sont obtenues le long de la courbe de coexistence:



On a donc deux phases présentes.



On peut suivre d'autres chemins, comme celui représenté ci dessous. Cette fois, il n'y a qu'une seule phase, sauf au point de coexistence. Noter que les densités ne sont pas les mêmes que dans la courbe ci-dessus, sauf à la température T_0: