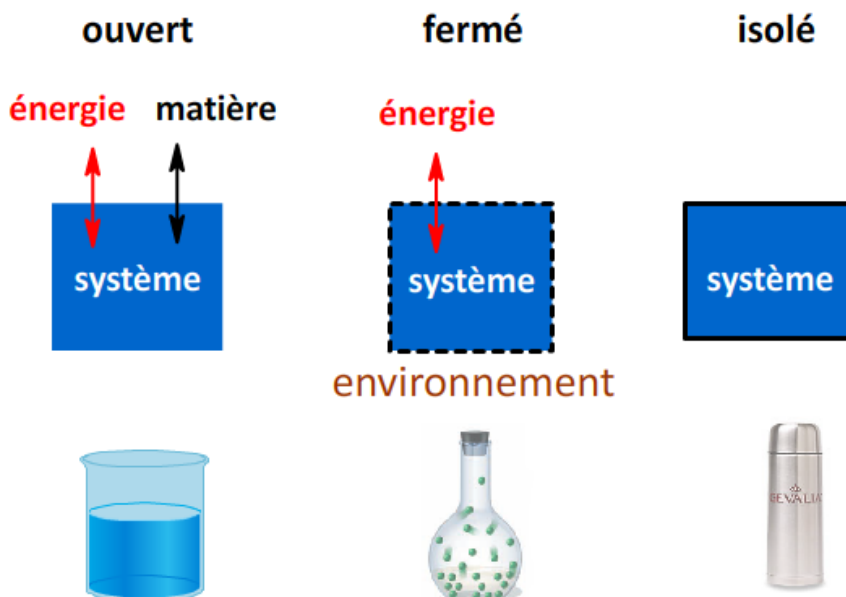


Chapitre 1

Équilibres entre phases d'un corps pur

I. Rappels des grandeurs et fonctions thermodynamiques

1) Différents types de systèmes



2) Corps pur :

Un corps pur est constitué d'une entité chimique unique.

Corps pur élémentaire : constitué d'atomes d'une seule sorte, mais non associés en molécules.

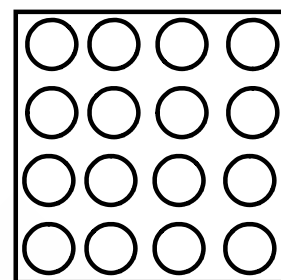
Exemple : cuivre : Cu .

Corps pur simple : constitué d'atomes d'une seule sorte, associés en molécules.

Exemple : dihydrogène : H_2 .

Corps pur composé : Corps constitué de molécules formées à partir d'atomes de plusieurs sortes.

Exemple : eau : H_2O .



3) De l'enthalpie libre au potentiel chimique :

3-1) Enthalpie libre

L'enthalpie libre G (ou fonction de Gibbs), est une fonction d'état, homogène à une énergie, **extensive**, définie par : $G = H - T \times S$ (*définition*)

- Pour un corps pur : $G^* = H^* - T \times S^*$ (**l'exposant * signifie corps pur**)

3-2) Enthalpie libre molaire

Enthalpie libre molaire est une grandeur **intensive** : $G_m = \frac{G}{n}$: (*définition*).

Ce qui revient à écrire mathématiquement $G_m = \frac{H}{n} - T \times \frac{S}{n}$

Il vient alors : $G_m = H_m - T \times S_m$

- Pour un corps pur : $G_m^* = H_m^* - T \times S_m^*$: c'est le potentiel chimique du constituant pur.
- Le potentiel chimique d'un constituant pur dans une phase est défini comme **l'enthalpie libre molaire** de ce constituant, c'est-à-dire : $\mu^* = G_m^* = \left(\frac{G^*}{n} \right)$

3-3) Relation entre l'enthalpie libre et le potentiel chimique d'un corps pur

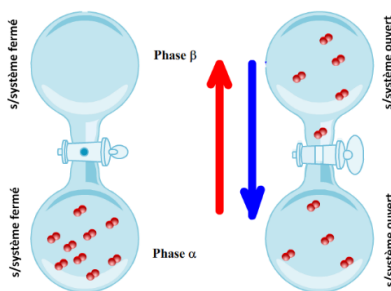
L'enthalpie libre d'un système à un seul constituant : $G^* = n \times G_m^* = n \times \mu^*$

4) Expressions différentielles de l'enthalpie libre :

	$dG^{*,\varphi}$	$dG_m^{*,\varphi}$
Un système fermé contenant un seul constituant dans une seule phase φ $G^{*,\varphi}(T, p)$	$dG^{*,\varphi} = \left(\frac{\partial G^{*,\varphi}}{\partial p} \right) \times dp + \left(\frac{\partial G^{*,\varphi}}{\partial T} \right) \times dT$ $dG^{*,\varphi} = V_m^{*,\varphi} \times dp - S_m^{*,\varphi} \times dT$	$d\mu^{*,\varphi} = V_m^{*,\varphi} \times dp - S_m^{*,\varphi} \times dT$
Un système ouvert contenant un seul constituant dans une seule phase φ $G^{*,\varphi}(T, p, n^\varphi)$	$dG^{*,\varphi} = \left(\frac{\partial G^{*,\varphi}}{\partial p} \right) \times dp + \left(\frac{\partial G^{*,\varphi}}{\partial T} \right) \times dT + \left(\frac{\partial G^{*,\varphi}}{\partial n^\varphi} \right) \times dn^\varphi$ $dG^{*,\varphi} = V_m^{*,\varphi} \times dp - S_m^{*,\varphi} \times dT + \mu^{*,\varphi} \times dn^\varphi$	$d\mu^{*,\varphi} = V_m^{*,\varphi} \times dp - S_m^{*,\varphi} \times dT$

Application : Condition d'équilibre entre deux phases d'un corps pur

Pour un **système fermé** contenant **un seul constituant** dans deux phases α et β en équilibre :
Chaque phase est considérée comme **ouverte** à l'autre puisqu'il y a transfert de la matière.



$$d(n^\beta \times G_m^{*,\beta}) = -(n^\beta \times S_m^{*,\beta}) \times dT + (n^\beta \times V_m^{*,\beta}) \times dp + \mu^{*,\beta} \times dn^\beta$$

$$d(n^\alpha \times G_m^{*,\alpha}) = -(n^\alpha \times S_m^{*,\alpha}) \times dT + (n^\alpha \times V_m^{*,\alpha}) \times dp + \mu^{*,\alpha} \times dn^\alpha$$

L'enthalpie libre du système : $G^* = G^{*,\alpha} + G^{*,\beta}$
 $dG^* = dG^{*,\alpha} + dG^{*,\beta}$ (Maths)

$$d(n \times G_m^*) = d(n^\alpha \times G_m^{*,\alpha}) + d(n^\beta \times G_m^{*,\beta})$$

$$d(n \times G_m^*) = -(n \times S_m^*) \times dT + (n \times V_m^*) \times dp + \mu^{*,\alpha} \times dn^\alpha + \mu^{*,\beta} \times dn^\beta$$

Le système est fermé :

$$d(n \times G_m^*) = -(n \times S_m^*) \times dT + (n \times V_m^*) \times dp$$

$$\mu^{*,\alpha} \times dn^\alpha + \mu^{*,\beta} \times dn^\beta = 0$$

$$dn^\alpha = -dn^\beta$$

D'où la condition d'équilibre : $\mu^{*,\alpha} = \mu^{*,\beta}$

5) Différentes expressions du potentiel chimique

5-1) Rappel maths : Propriétés des différentielles : Critère de dérivation croisée

Soit une fonction à plusieurs variables : $F(x,y,z)$

La différentielle : $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} \times dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} \times dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} \times dz$

$dF = A \times dx + B \times dy + C \times dz$ est la différentielle totale de $F(x,y,z)$ si et seulement si :

$$\left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_{x,z}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x,z}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{y,z}$$

Ce type de relation peut toujours être écrite avec les différentielles de fonctions d'état (dU , dH , dG et dS).

5-2) Expressions des potentiels chimiques

Dans le cas d'un corps pur : $dG^{*,\varphi} = -S^{*,\varphi} \times dT + V^{*,\varphi} \times dp + \mu^{*,\varphi} \times dn^\varphi$

Critère de dérivation croisée :

$$\left(\frac{\partial \mu^{*,\varphi}}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S^{*,\varphi}}{\partial n^\varphi} \right) = -S_m^{*,\varphi}$$

$$\left(\frac{\partial \mu^{*,\varphi}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V^{*,\varphi}}{\partial n^\varphi} \right) = V_m^{*,\varphi} \Rightarrow d\mu^{*,\varphi} = V_m^{*,\varphi} \times dp \quad (T = Cte)$$

Cas d'un gaz parfait (idéal)

$$d\mu^{*,g} = V_m^{*,g} \times dp \quad (T = Cte)$$

Cherchons l'expression du potentiel chimique **d'un gaz parfait pur** sachant qu'on dispose d'une

équation d'état sous la forme $V_m^{*,g} = \frac{R \times T}{p}$

$$\int_{\mu^{\ominus,g}}^{\mu^{*,g}} d\mu^{*,g} = R \times T \times \int_{p^{\ominus}}^p \frac{dp}{p}$$

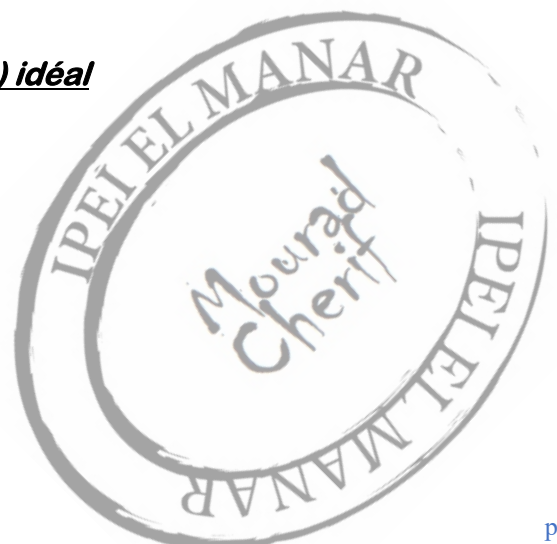
$$\mu^{*,g} = \mu^{\ominus,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

Cas d'une phase condensée cd : (liquide ou solide) idéal

$$d\mu^{*,cd} = V_m^{*,cd} \times dp \quad (T = Cte)$$

$$\int_{\mu^{\ominus,cd}}^{\mu^{*,cd}} d\mu^{*,cd} = \int_{p^{\ominus}}^p V_m^{*,cd} dp$$

$$\begin{aligned} \mu^{*,cd} &= \mu^{\ominus,cd}(T) + V_m^{*,cd} \times (p - p^{\ominus}) \\ &\approx \mu^{\ominus,cd}(T) \end{aligned}$$



6) Expressions des pressions d'équilibre liquide-vapeur

Condition d'équilibre entre deux phases α et β : $\mu^{*,\alpha} = \mu^{*,\beta}$

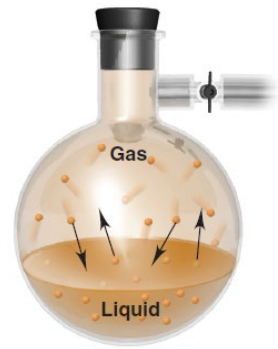
Équilibre liquide idéal-vapeur idéal : $\mu^{*,l} = \mu^{*,v}$

$$\mu^{\ominus,l}(T) = \mu^{\ominus,v}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

$$\frac{p}{p^{\ominus}} = \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,l}(T) - \mu^{\ominus,v}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p = \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,l}(T) - \mu^{\ominus,v}(T)}{R \times T}\right) \times p^{\ominus} = p^{\sigma}(T)$$

Pression de vapeur saturante¹



II. Équilibres entre phases d'un corps pur

1) Les états physiques de la matière

La matière est constituée d'atomes, de molécules ou d'ions, maintenus par des interactions de cohésion (forces d'attraction entre les molécules, ions ou atomes).

Ces entités, constituant la matière, sont soumises en permanence à une agitation thermique qui se manifeste par la température. Dans un gaz par exemple, la température est directement liée à la vitesse moyenne des molécules (**énergies cinétiques : E_c**).

La température est la manifestation macroscopique de l'agitation thermique microscopique.

C'est l'importance relative de ces deux facteurs (interaction et agitation) qui permet aux entités de se regrouper (phases condensées liquides et solides) ou de rester isolées (gaz).

Les états physiques de la matière résultent d'un bras de fer entre agitation thermique et forces de cohésion.

- Si les forces de cohésion sont très importantes par rapport à l'agitation thermique, les entités s'immobilisent et se structurent en réseaux solides.
- Si la cohésion est un peu moins forte, les entités restent en contact mais se meuvent les unes par rapport aux autres : la matière est à l'état liquide.
- Si la cohésion est très faible, l'agitation maintient les entités à distance : la matière est à l'état gazeux.



2) Courbes d'analyses thermiques

À l'état solide, les molécules sont régulièrement disposées dans l'espace et vibrent autour de leurs positions moyenne.

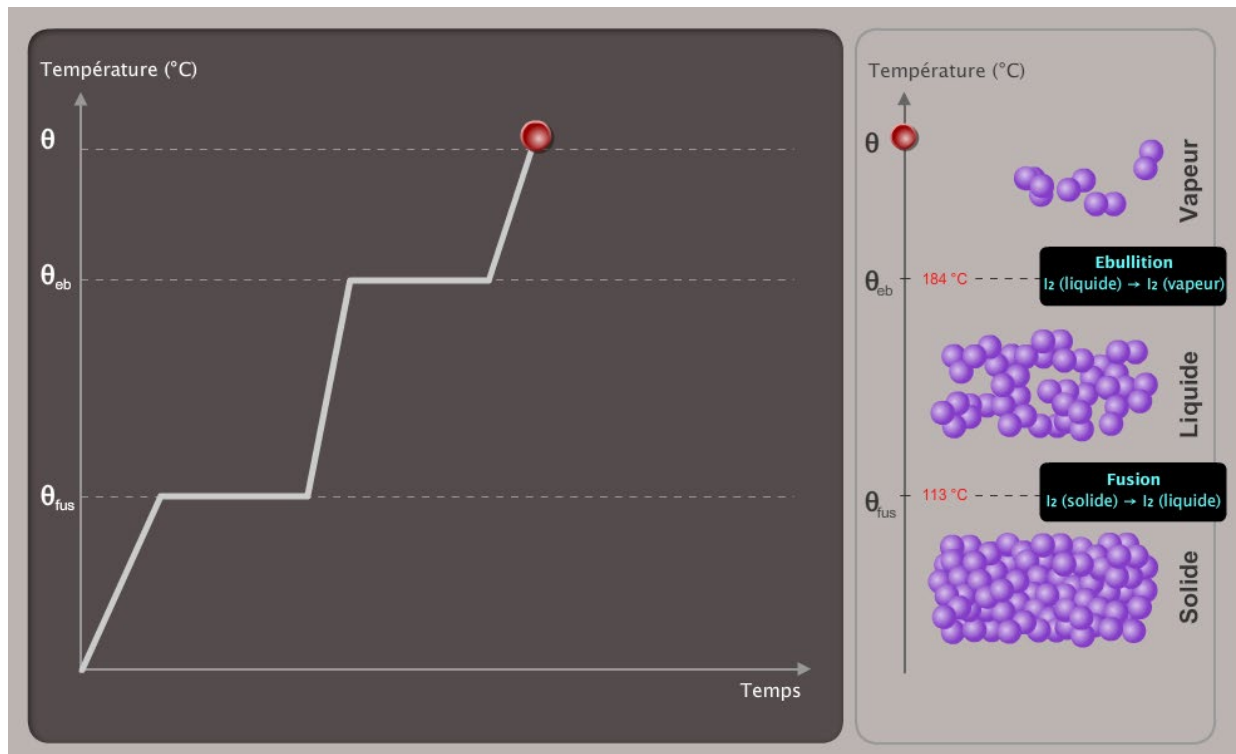
Lorsqu'on fournit de l'énergie thermique ou chaleur au solide, celle-ci est transformée en énergie cinétique, l'agitation des molécules croît, la température s'élève et les forces intermoléculaires s'affaiblit.

Lorsque la température de fusion est atteinte, toute l'énergie thermique fournie est utilisée pour vaincre les forces intermoléculaires, l'agitation thermique n'augmente plus et la température reste constante.

¹ L'exposant σ signifie saturation

Une fois le solide se transforme entièrement en liquide l'agitation des molécules augmente et la température s'élève. Les forces intermoléculaires sont de moins au moins nombreuses.

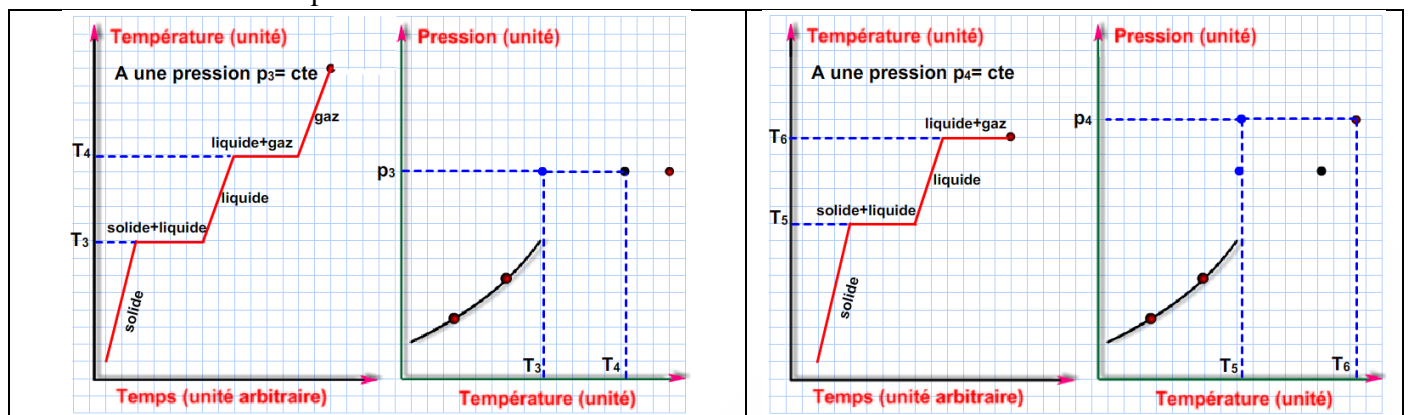
Lorsque la température d'ébullition est atteinte, toute l'énergie thermique fournie est utilisée pour rompre les dernières forces intermoléculaires, l'agitation thermique n'augmente plus et la température reste constante À l'état vapeur, les molécules de diiode n'interagissent plus, l'énergie thermique reçue est entièrement transformée en énergie cinétique. L'agitation des molécules croît et la température s'élève



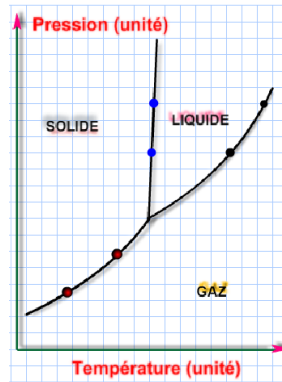
3) Approche expérimentale -construction des diagrammes $p=f(T)$

Les diagrammes des phases sont construits point par point à partir des courbes d'analyses thermiques. Le principe est le suivant :

- L'analyse thermique consiste à suivre l'évolution de température en fonction du temps, en notant visuellement l'apparition ou la disparition de phase.
- Un dispositif de refroidissement ou d'échauffement du constituant est réalisé de telle sorte à avoir un transfert thermique à vitesse constante.

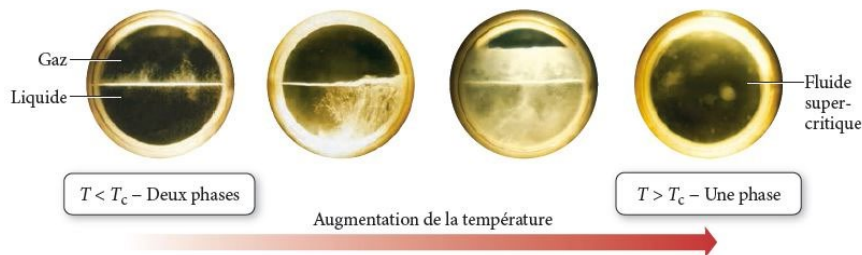


1-a) Allure des Courbe $p=f(T)$



1-b) Point critique

La courbe de vaporisation est limitée par un point appelé point critique : C'est le point à partir duquel on ne peut plus distinguer entre la phase liquide et la phase vapeur (fluide supercritique : une seule phase).



4) Approche Théorique : Étude Thermodynamique des équilibres entre phases d'un corps pur

4-a) Équation de Clapeyron

Différents équilibres	Équilibre liquide-vapeur	Équilibre solide-vapeur	Équilibre solide-liquide
Système			
Phénomène	Vaporisation	Sublimation	Fusion
Fraction molaire en phase liquide ou solide	$x_A^{cd} = 1$		
Fraction molaire en phase vapeur	$y_A = 1$		
Expression du potentiel chimique en phase liquide ou solide.	$\mu_A^{*,liq} \approx \mu_A^{\ominus,liq}(T)$	$\mu_A^{*,sd} \approx \mu_A^{\ominus,sd}(T)$	$\mu_A^{*,liq} \approx \mu_A^{\ominus,liq}(T)$ $\mu_A^{*,sd} \approx \mu_A^{\ominus,sd}(T)$
Expression du potentiel chimique en phase vapeur.	$\mu_A^{*,vap} = \mu_A^{\ominus,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$	$\mu_A^{*,vap} = \mu_A^{\ominus,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$	-

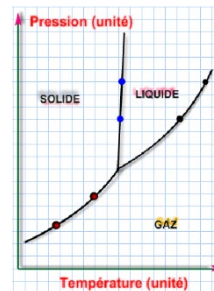
	Équilibre liquide-vapeur	Équilibre solide-vapeur	Équilibre solide-liquide
Condition d'équilibre	$\mu_A^{*,liq}(T, p^\sigma) = \mu_A^{*,vap}(T, p^\sigma)$	$\mu_A^{*,sd}(T, p^\sigma) = \mu_A^{*,vap}(T, p^\sigma)$	$\mu_A^{*,liq} = \mu_A^{*,sd}$
Enthalpie libre molaire	$H_m^{*,liq} - T \times S_m^{*,liq} = H_m^{*,vap} - T \times S_m^{*,vap}$	$H_m^{*,sd} - T \times S_m^{*,sd} = H_m^{*,vap} - T \times S_m^{*,vap}$	$H_m^{*,liq} - T \times S_m^{*,liq} = H_m^{*,sd} - T \times S_m^{*,sd}$
Enthalpie de transformation	$\Delta_{vap} H_m^* = T \times \Delta_{vap} S_m^*$	$\Delta_{sub} H_m^* = T \times \Delta_{sub} S_m^*$	$\Delta_{fus} H_m^* = T \times \Delta_{fus} S_m^*$
Relation entre les enthalpies molaires de trans Cf. remarque 1	$\Delta_{sub} H_m^* = \Delta_{vap} H_m^* + \Delta_{fus} H_m^*$		
Conséquence de la condition d'équilibre Cf. remarque 2	$-S_m^{*,liq,\sigma} \times dT + V_m^{*,liq,\sigma} \times dp =$ $-S_m^{*,vap,\sigma} \times dT + V_m^{*,vap,\sigma} \times dp$	$-S_m^{*,sd,\sigma} \times dT + V_m^{*,sd,\sigma} \times dp =$ $-S_m^{*,vap,\sigma} \times dT + V_m^{*,vap,\sigma} \times dp$	$-S_m^{*,liq} \times dT + V_m^{*,liq} \times dp =$ $-S_m^{*,sd} \times dT + V_m^{*,sd} \times dp$
Relation de Clapeyron	$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{vap} S_m^*}{(V_m^{*,vap,\sigma} - V_m^{*,liq,\sigma})}$ $= \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{T \times (V_m^{*,vap,\sigma} - V_m^{*,liq,\sigma})}$	$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{sub} S_m^*}{(V_m^{*,vap,\sigma} - V_m^{*,sd,\sigma})}$ $= \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{T \times (V_m^{*,vap,\sigma} - V_m^{*,sd,\sigma})}$	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} S_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})}$ $= \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{T \times (V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})}$
Hypothèses	$(V_m^{*,vap,\sigma} - V_m^{*,liq,\sigma}) \approx V_m^{*,vap,\sigma} = \frac{R \times T}{p^\sigma}$	$(V_m^{*,vap,\sigma} - V_m^{*,sd,\sigma}) \approx V_m^{*,vap,\sigma} = \frac{R \times T}{p^\sigma}$	-
Clausius-Clapeyron	$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times p^\sigma$	$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R \times T^2} \times p^\sigma$	-



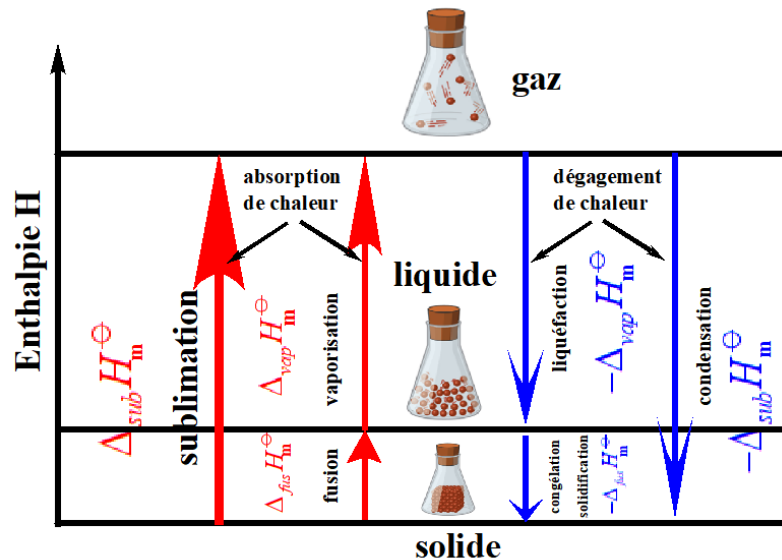
4-b) Courbes $p = f(T)$

	Équilibre liquide-vapeur	Équilibre solide-vapeur	Équilibre solide-liquide
Intégration en supposant $\Delta_{trans} H_m^*$ indépendante de T	$\frac{dp^\sigma}{p^\sigma} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times dT$ $d[Ln(p^\sigma)] = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times dT$ $\int_{Ln(p^\ominus)}^{Ln(p^\sigma)} d[Ln(p^\sigma)] = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \int_{T_{eb}^\ominus}^T \frac{1}{T^2} \times dT$ $Ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$ $p_{liq}^\sigma = p^\ominus \times \exp\left[\frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right]$	$Ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{sub}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$ $p_{sd}^\sigma = p^\ominus \times \exp\left[\frac{\Delta_{sub} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{sub}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right]$	$dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \frac{dT}{T}$ $\int_{p^\ominus}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \int_{T_{fus}^\ominus}^T \frac{dT}{T}$ $\int_{p^\ominus}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \int_{T_{fus}^\ominus}^T \frac{dT}{T}$ $(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times Ln\left(\frac{T}{T_{fus}^\ominus}\right)$ $(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times Ln\left(\frac{\Delta T + T_{fus}^\ominus}{T_{fus}^\ominus}\right)$ $(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times Ln\left(\frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus} + 1\right)$ Cf. remarque 3 $(p - p^\ominus) = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \left(\frac{T}{T_{fus}^\ominus}\right)$ $p = \frac{\Delta_{fus} H_m^*}{(V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd})} \times \left(\frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus}\right) + p^\ominus$

4-c) Allure des Courbe $p=f(T)$



Remarque 1 : enthalpies de changements d'état



Remarque 2 : Conséquence de la condition d'équilibre

À l'équilibre : $\mu_A^{*,\phi_1} = \mu_A^{*,\phi_2}$ (1)

Si on modifie la pression d'équilibre, la température sera modifiée, les enthalpies libres des deux phases varient elles aussi, mais elles sont toujours égales lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre, on peut écrire :

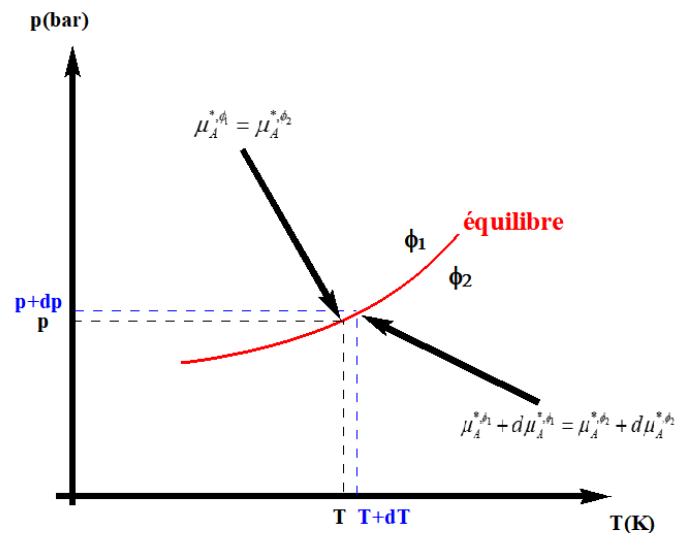
$$\mu_A^{*,\phi_1} + d\mu_A^{*,\phi_1} = \mu_A^{*,\phi_2} + d\mu_A^{*,\phi_2} \quad (2)$$

Tenant compte de la relation (1), la relation (2) devient :

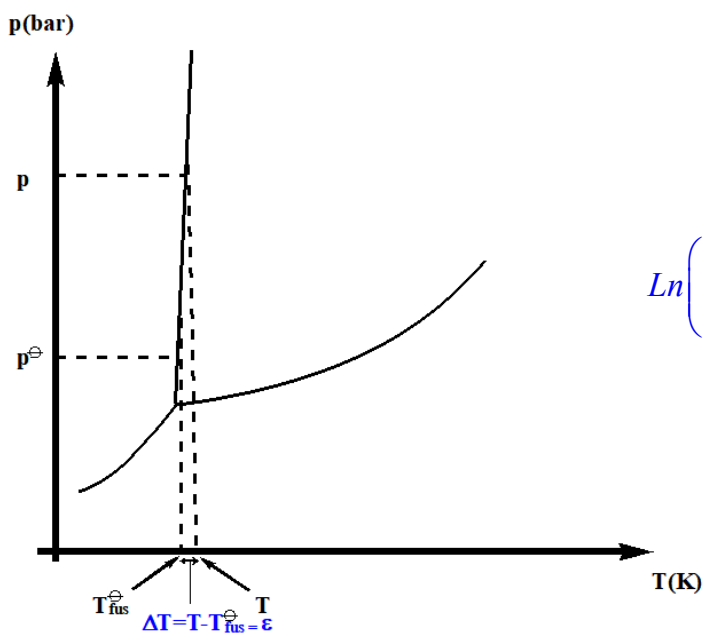
$$d\mu_A^{*,\phi_1} = d\mu_A^{*,\phi_2}$$

D'où,

$$-S_m^{*,\phi_1} \times dT + V_m^{*,\phi_1} \times dp = -S_m^{*,\phi_2} \times dT + V_m^{*,\phi_2} \times dp$$



Remarque 3 :



$$\ln\left(\frac{T}{T_{fus}^\ominus}\right) = \ln\left(\frac{\Delta T + T_{fus}^\ominus}{T_{fus}^\ominus}\right) = \ln\left(\frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus} + 1\right) \equiv \ln(\epsilon + 1) = \epsilon$$

Remarque 4 :

Pour représenter l'évolution de la **pression de vapeur saturante** ou « **la tension de vapeur** » avec la température, on écrira :

$$\ln(p^\sigma) = A + \frac{B}{T} \quad \text{ou bien} \quad \log_{10}(p^\sigma) = A' + \frac{B'}{T}$$

Conversion logarithme népérien en logarithme décimal :

$$\ln(X) = \log_{10}(X) \times \ln(10)$$

Sachant que l'équation de Clausius Clapeyron s'écrit pour la vaporisation et la sublimation :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{trans} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{trans}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln(p^\sigma) = \frac{\Delta_{trans} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{trans}^\ominus} - \frac{1}{T}\right) + \ln(p^\ominus)$$

$$\ln(p^\sigma) = \frac{\Delta_{trans} H_m^*}{R \times T_{trans}^\ominus} + \ln(p^\ominus) - \frac{\left(\frac{\Delta_{trans} H_m^*}{R}\right)}{T}$$

Par identification on obtient :

$$A = \frac{\Delta_{trans} H_m^*}{R \times T_{trans}^\ominus} + \ln(p^\ominus)$$

$$B = -\left(\frac{\Delta_{trans} H_m^*}{R}\right)$$

5) Calcul de variance dans le cas d'un corps pur

Dans le cas général d'un corps pur : $F = 3 - \varphi - r$

Corps pur sous une seule phase :

$$F = 3 - \varphi = 3 - 1 - 0 = 2$$

Pour placer un point sur la surface (domaine monophasique), il faut avoir les coordonnées (T,p) → Système présentant deux degrés de libertés

Corps pur sous deux phases :

$$F = 3 - \varphi = 3 - 2 - 0 = 1$$

Il suffit de fixer T pour avoir p en utilisant $p = f(T)$ et vice versa → Si on fixe T ou p → Système présente un degré de liberté = 0.

Le changement d'état d'un corps pur se produit sous une pression et température constantes (le choix de T fixe p^σ).

Corps pur sous trois phases :

$$F = 3 - \varphi = 3 - 3 = 0 \rightarrow \text{Système invariant}$$

Un tel équilibre ne peut avoir lieu que dans des conditions prédéterminées, l'opérateur n'ayant le choix d'aucun paramètre.

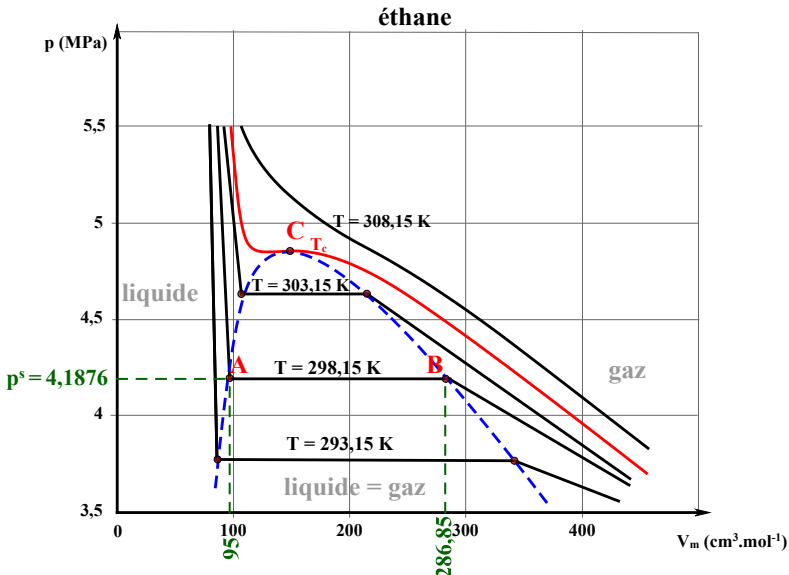
Cas particulier du point critique : $F = 3 - \phi - r = 3 - 1 - 2 = 0$ ici $r=2$ car deux relations entre les paramètres intensifs

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

Remarque :

Isothermes de Clapeyron

Le comportement réel des corps purs peut être représenté sous la forme d'isothermes de Clapeyron (p en fonction de V_m à température constante).



Ces courbes montrent l'existence d'une température critique, en dessous de laquelle les isothermes présentent un palier correspondant au changement de phase liquide-vapeur.

Le point critique se traduit par un point d'inflexion à tangente parallèle à l'axe des volumes en coordonnées de Clapeyron

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

6) Différents types de diagrammes unaires : Existence de variétés cristallines

