

Diagramme univarié :

⚠ Rappel =

$$G = H - TS$$

enthalpie libre

* si $\Delta G < 0$: transformation spontanée

* si $\Delta G > 0$: transformation inverse spontanée

* si $\Delta G = 0$: équilibre.

- si $n = cte$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dG = V dP - S dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V ; \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

- si $n \neq cte$:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \rightarrow$ le potentiel chimique

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ { grandeur intensive
* dépend de P et T

Identité d'Euler =

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

potentiel chimique dans la standard ($P = P^\circ$) activité

⚠ d'activité : a_i

* gaz parfait pur = $a_i = \frac{P}{P^\circ}$

* gaz parfait en mélange : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

* en phase condensée = $a_i = 1$ (solide)

* solution diluée idéale : $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$

Condition d'équilibre = $B(\alpha) \rightleftharpoons B(\beta)$

$$\mu(\beta) = \mu(\alpha)$$

* les facteurs d'éq =

si $n(\text{gaz}) = 0$: P n'est pas un facteur d'éq

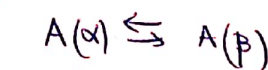
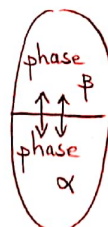
si $\Delta_r H^\circ = 0$: T n'est pas un facteur d'éq

* la variance =

$$V = (n - r) - g - c + 2$$

nb des constituants, nb des relations particulières, nb des phases, nb des facteurs d'éq

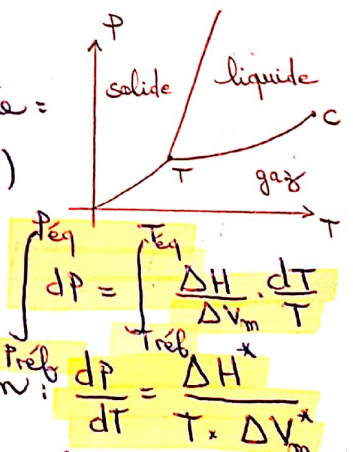
* Diagramme univarié =



à l'éq =

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

relation de Clapeyron :



① Equilibre liquide - solide =

liquide $\xrightleftharpoons[\text{②}]{\text{①}}$ solide

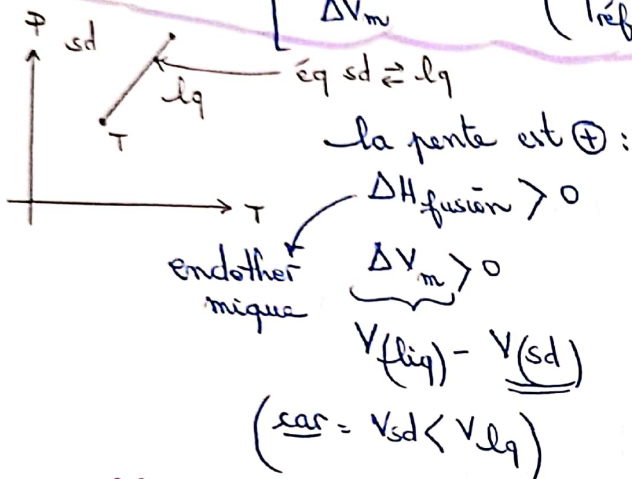
fusion - solidification

* les approximations =

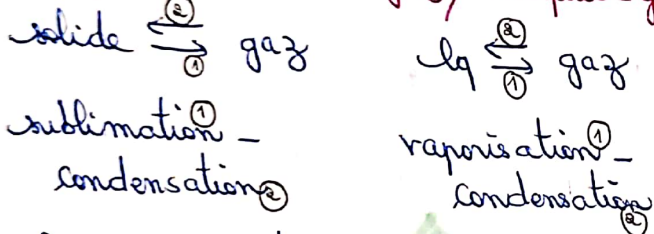
$$\begin{cases} \Delta V_m \sim \text{cte} \\ \Delta H_{\text{fusion}} \text{ indépendante du temps} \end{cases}$$

$$\int_{P_{\text{ref}}}^{P_{\text{eq}}} dP = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{eq}}} \frac{\Delta H}{\Delta V_m} \frac{dT}{T}$$

$$P_{\text{eq}} = P_{\text{ref}} + \left[\frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{\Delta V_m} \times \ln \left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_{\text{ref}}} \right) \right]$$



② Equilibre solide-gaz / liquide-gaz =

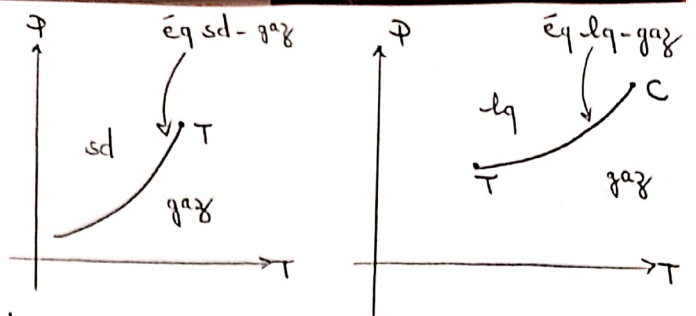


* les approximations =

$$\begin{cases} \Delta V_m \sim V(\text{gaz}) \text{ car } V_m^g \gg V_m^{\text{sd/ld}} \\ \text{le gaz est parfait: } V_g \sim \frac{RT}{P} (n=1) \\ \Delta H_{\text{fusion}} \text{ indépendante du temps} \\ \Delta H_{\text{vap}} \text{ indépendante du temps} \end{cases}$$

$$\int_{P_{\text{ref}}}^{P_{\text{eq}}} dP = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{eq}}} \frac{\Delta H}{\Delta V_m} \frac{dT}{T} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{eq}}} \frac{\Delta H}{V_g} \frac{dT}{T}$$

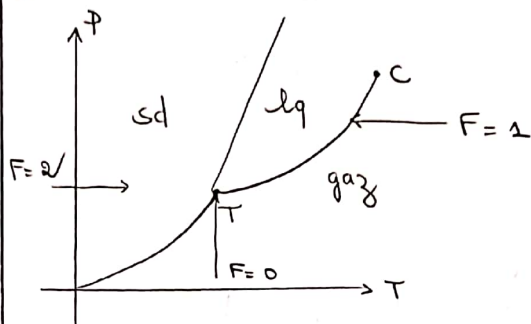
$$\ln \left(\frac{P_{\text{eq}}}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T_{\text{eq}}} \right)$$



Δ : pression de vapeur saturante $P_s(T)$

si $P > P_s(T)$: phase lg plus stable.
 si $P < P_s(T)$: phase gaz plus stable.

③ Généralisation =

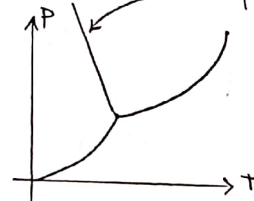


* point triple T: le seul point où on trouve les 3 phases (T: pt invariant)

* point critique C: on ne peut pas différencier entre lg et gaz.

④ Cas particuliers =

* d'eau: pente < 0 car =



$V_{\text{sd}}(\text{eau}) > V_{\text{lg}}(\text{eau})$
 $\Rightarrow \Delta V_m < 0$

* Présence des variétés allotropiques =

