

Analyse thermique:

Variance: $\nu = C + 2 - \phi$
 $C = m - n - n'$ \leftarrow T, P \rightarrow phases

Binaire isobare: $\nu' = 3 - \phi$

Monovariant: $\nu' = 0$
 \Rightarrow pente nulle

Thermodynamique chimique

Système:

- isolé: calorimètre
- fermé: distillation
- ouvert: réaction

Enthalpie libre:

$$G = H - TS$$

$$G = \sum_i \mu_i m_i$$

Grandeur de réaction:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Loi de Hess:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

Thermochimie:

Solide - liquide:

- eutectique \rightarrow point indifférent
- hétéroeutectique \rightarrow eutectique

Composé défini: $A_x B_y$

Gibbs - Helmholtz:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = - \frac{H}{T^2}$$

Potentiel chimique:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln a_i$$

$$\text{À l'équilibre: } \mu_i^A = \mu_i^B$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, m_i} = -S_i \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, m_i} = V_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\text{idéal}} + RT \ln \gamma_i$$

Idéal si $\begin{cases} A \leftrightarrow B \\ A \leftrightarrow A \\ B \leftrightarrow B \end{cases}$ même nature

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Approximation d'Ellingham:

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T

État standard de référence:

Phase stable à T et P° = 1 bar.

$$\Rightarrow \Delta_f H_i^\circ = 0$$

Diagrammes binaires:

$$x_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad n_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

Liquide - vapeur

Miscible

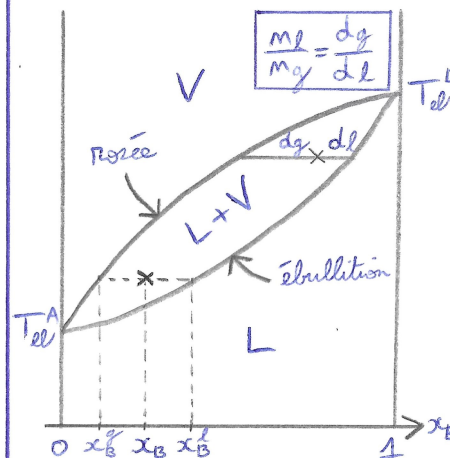
Idéal

Réel

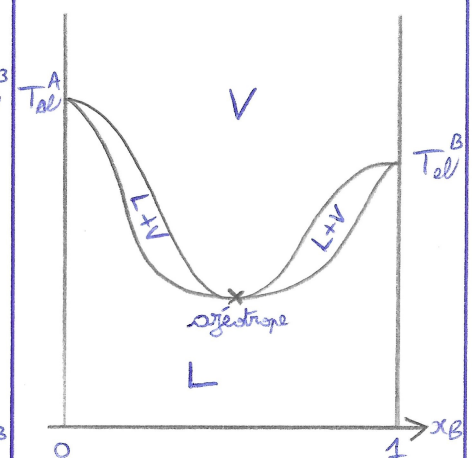
Partiellement miscible

Non-miscible

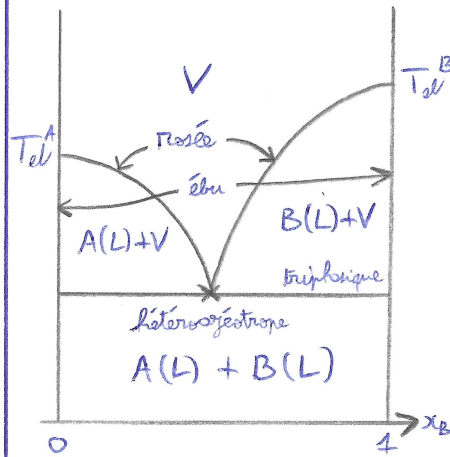
Miscible idéal:



Miscible réel:



Non-miscible:



Partiellement miscible:

