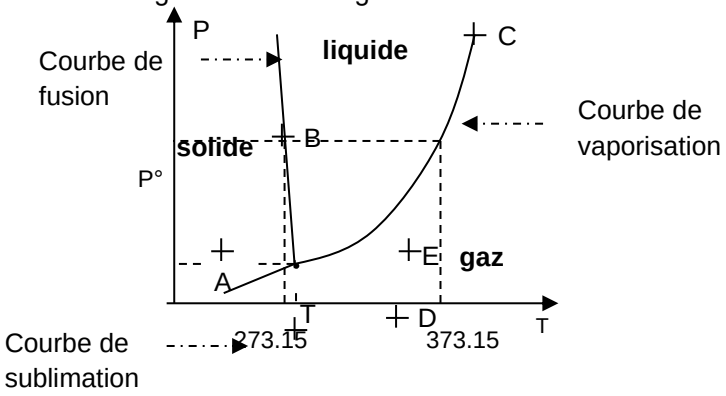
	Nbre de var intensives	Nbre de contraintes physiques (nbre de phases)	Nbre de contraintes chimiques (Nbre d'équilibres chimiques)	Nbre de contraintes supplémentaires	Nbre de d° de liberté
1	6 : T,P, $x(CaC_2)$, $P(O_2)$, $x(CaO)$, $P(CO_2)$	3 : • $x(CaC_2) = 1$ • $x(CaO) = 1$ • $P= P(O_2) + P(CO_2)$	1 : $K(T) = \frac{(P(CO_2))^4}{(P(O_2))^3 P^\circ}$	0	V'=v= 6-3-1-0 = 2 (il faut choisir 2 variables parmi T,P, $P(O_2)$, $P(CO_2)$ pour connaitre les 2 autres)
2	5 : T,P, P(CO), $P(O_2)$, $P(CO_2)$	1 : • $P= P(CO)+P(O_2)+ P(CO_2)$	1 : $K(T) = \frac{P(CO_2)\sqrt{P^\circ}}{P(CO)\sqrt{P(O_2)}}$	$P(CO) = \frac{P(O_2)}{\frac{1}{2}}$	V' = 5-1-1-1 = 2 (il faut choisir 2 variables parmi T,P, $P(O_2)$ ou P(CO), $P(CO_2)$ pour connaitre les 3 autres)
3	4 : T, P, $P(I_2)$, $x(I_2(s)$	2 : • $P= P(I_2)$ • $x(I_2(s)=1$	1 : $K(T) = \frac{P(I_2)^{\square}}{P^\circ}$	0	V' = 4 – 2 – 1 = 1 , il suffit de fixer 1 contrainte parmi T, P, $P(I_2)$ pour connaitre les 2 autres (vu en 1ière année lors de l'étude des changements d'état des corps purs : diagramme (P,T), si on fixe P, on connait toutes les autres variables)
4	5 : T, P, $x(H_2O(s))$, $P(H_2)$ et $P(O_2)$	2 : • $x(H_2O(s))=1$ • $P=P(H_2) + P(O_2)$	1 : $K(T) = \frac{P(H_2)\sqrt{P(O_2)}}{P^{\circ 3/2}}$	2 : $P(H_2) = \frac{P(O_2)}{\frac{1}{2}}$ T fixée	V'=5-2-1-2=0 Toutes les variables à l'équilibre seront fixées
5	7 : T,P,$x(N_2H_2(CH_3)_2)$, $P(N_2O_4)$, $P(N_2)$, $P(H_2O)$, $p(CO_2)$	2 : • $x(N_2H_2(CH_3)_2)=1$ • $P= P(N_2O_4) + P(N_2) + P(H_2O) + p(CO_2)$	1 : $K(T) = \frac{P(N_2)^3 \times P(H_2O)^4 P(CO_2)^2}{P(N_2O_4)^2 \times P^{\circ 7}}$	2 : $\frac{\frac{P(N_2)}{3}}{} = \frac{P(H_2O)}{4}$ $\frac{P(N_2)}{3} = \frac{P(CO_2)}{2}$	V'= 7-2-1-2=2 (il faut choisir 2 variables parmi T, P, $P(N_2O_4)$, $P(N_2)$ ou $P(H_2O)$ ou $p(CO_2)$ pour connaitre les 4 autres)
6	7 : T, P, $P(CH_4)$, $P(O_2)$, $P(CO_2)$, $P(H_2O)$, $x(C_2H_5OH)$	2 : • $x(C_2H_5OH)=1$ • $P= P(CH_4)+P(O_2)+P(CO_2)+P(H_2O)$	2 : $K_1(T) = \frac{P(CO_2)^2 P(H_2O)^3}{P(O_2)^3 \times P^{\circ 2}}$ $K_2(T) = \frac{P(CO_2)P(H_2O)^2}{P(CH_4)P(O_2)^2}$	0	V'=7-2-2-0=3 Rmq : V'_1=6-2-1=3 V'_2=6-1-1=4 $\Rightarrow v' \neq v'_1 + v'_2$ (NON ADDITIF)

1- Diagramme de changement d'état de l'eau



c- **T est le point triple** où les 3 phases coexistent
C est le point critique. A partir de ce point on ne peut plus distinguer une phase liquide d'une phase gaz, on passe continûment des propriétés d'un liquide à celles d'un gaz : le corps pur est alors qualifié de fluide supercritique.

d-

- **Au point A**, il n'y a que $H_2O(s)$ ⇒ pas d'équilibre physico-chimique

3 inconnues : T, P, $a(H_2O)$
1 contrainte :

- 1 contrainte de phase : $a(H_2O)=1$,

V**=3-1=2, le système est divariant** : T et P sont indépendants.

- **Au point B**, il y a $H_2O(s)$ et $H_2O(l)$: 1 eq $H_2O(s)$ ⇆ $H_2O(l)$

4 inconnues : T, P, $a(H_2O(l))$, $a(H_2O(s))$
3 contraintes :

- 2 contraintes de phase : $a(H_2O(l))=1$ $a(H_2O(s))=1$
- 1 contrainte d'équilibre : $K(T)=1$

V**=4-3=1, le système est monovariant**, T et P sont dépendants, si l'expérimentateur en fixe 1, l'autre est fixée.

- **Au point T**, il y a $H_2O(s)$, $H_2O(l)$, $H_2O(g)$: 2eq $H_2O(s)$ ⇆ $H_2O(l)$ et $H_2O(l)$ ⇆ $H_2O(g)$ (le 3ième équilinbre $H_2O(s)$ ⇆ $H_2O(g)$ est une combinaison des 2 précedents)

5 inconnues : T, P, $P(H_2O)$, $a(H_2O(l))$, $a(H_2O(s))$
5 contraintes :

- 3 contraintes de phase : $a(H_2O(l))=1$, $a(H_2O(s))=1$, $p(H_2O)=P$
- 2 contraintes d'équilibre : $K_1(T)=1$ et $K_2(T)=\frac{P(H_2O)}{P°}$

V**=5-5=0, le système est invariant**, T et P sont dépendants, l'expérimentateur ne peut rien imposer, c'est la nature qui décide !!!

- **Au point D**, il n'y a que $H_2O(g)$ ⇒ même calcul qu'au point A
- **Au point E**, il y a $H_2O(l)$ et $H_2O(g)$ ⇒ Même calcul qu'au point B.

e- On se déplace sur l'horizontale P=P°
On passe donc de S à L puis de L à G.
Les changements d'état du corps pur se font à T constante puisque P est imposée ⇒ On a alors 1 palier de T à chaque changement d'état :

