

# **VARIANCE ET DEGRES DE LIBERTE DE L'EQUILIBRE**

## **I. DEFINITION DE LA VARIANCE D'UN SYSTEME A L'EQUILIBRE**

**1. Paramètres intensifs descripteurs**

**2. Variance**

**3- Nombre de degrés de liberté**

**4- Facteur d'équilibre**

## **II- EXEMPLES D'APPLICATION POUR DES SYSTEMES EN REACTION**

## **III- CAS DES EQUILIBRES ENTRE PHASES : LES DIAGRAMMES BINAIRES**

# VARIANCE ET DEGRES DE LIBERTE DE L'EQUILIBRE

## I. DEFINITION DE LA VARIANCE D'UN SYSTEME A L'EQUILIBRE

### 1. Paramètres intensifs descripteurs

Décrire totalement un système dans un état physico chimique donné d'équilibre, c'est connaître tous les paramètres intensifs descripteurs qui sont :

- Température T et Pression P
- Fractions molaires  $x_i^j$ , d'un constituant i dans chaque phase j, EN MELANGE

### 2. Variance

La variance se définit relativement à un équilibre intellectuellement envisagé, sans en réaliser l'expérience : c'est une valeur calculée *a priori*.

Parmi les différents paramètres intensifs utilisables, combien peuvent être imposés par l'expérimentateur, pour obtenir un état d'équilibre du système qui pourra alors être totalement décrit ?

Pb posé différemment : Combien de paramètres doit choisir un expérimentateur pour décrire totalement le système à l'équilibre ?

Réponse :

**On appelle VARIANCE  $v$  d'un système chimique le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il convient a priori de se fixer, pour atteindre, et définir (décrire) totalement, l'état d'équilibre du système, à partir d'un état initial quelconque (c'est-à-dire en toute proportion envisageable). C'est le nombre MAXIMUM de degrés de libertés du système, calculé dans le cas général, de façon théorique.**

Conséquence :

• Si l'on connaît  $v$  paramètres intensifs, choisis arbitrairement, le système peut atteindre un état d'équilibre dont les autres paramètres intensifs sont parfaitement déterminés grâce aux  $v$  paramètres connus.

### Approche numérique :

Soit  $N$  le nombre de variables intensives disponibles pour décrire les états d'équilibre du système.

Soit  $Y$  les relations indépendantes existant entre ces variables.

Le nombre  $v = N - Y$ , appelé variance, représente le nombre de ces variables intensives dont l'expérimentateur peut fixer **arbitrairement et indépendamment** la valeur.

Fixer un paramètre supplémentaire conduit à un autre système physico-chimique ( par exemple, par disparition d'une espèce, ou disparition d'une phase )

### Exemple de l'équilibre de décomposition de $\text{NH}_4\text{Cl}$ solide en $\text{NH}_3$ gaz et $\text{HCl}$ gaz

#### Calcul de la variance :

• listing des paramètres intensifs descripteurs disponibles : T, P,  $x_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{sol}}$ ,  $x_{\text{NH}_3}^{\text{gaz}}$ ,  $x_{\text{HCl}}^{\text{gaz}}$  :  $N = 4$

• listing des relations entre les paramètres intensifs : (1)  $K(T) =$

(2)  $\text{NH}_3$  et  $\text{HCl}$  sont en mélange dans la phase gaz  $\Rightarrow x_{\text{NH}_3}^{\text{gaz}} + x_{\text{HCl}}^{\text{gaz}} = 1$  Soit  $Y = 2$

• Calcul de  $v$  : Donc la variance pour l'équilibre de décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vaut  $v = 4 - 2$  soit  $v = 2$

**Conclusion** : Le nombre MAXIMUM de degrés de libertés du système est de 2. Dans le cas général, on peut donc A PRIORI décider de fixer 2 paramètres intensifs, par exemple T et P, arbitrairement choisis, ET obtenir un état d'équilibre UNIQUE, totalement identifiable par le calcul possible des autres paramètres intensifs ( ici les fractions molaires ).

### 3- Nombre de degrés de liberté

Lorsqu'on passe à la réalisation de l'équilibre intellectuellement envisagé, l'expérimentateur impose éventuellement des contraintes, par commodité ou obligation.

Le nombre de ces contraintes sera noté k .

Ces contraintes sont de 2 types :

- **Conditions physiques imposées** : l'expérimentateur décide de fixer la pression de travail ( par exemple on travaille à pression ambiante =  $P^o$  ), ou à température fixée ( par exemple dans un bain thermostaté ), ou les 2 ( par exemple dans un bain thermostaté sous pression ambiante )
- **Particularisation du système** impliquant des relations supplémentaires entre fractions molaires. Ces particularisations peuvent involontaires ( partir du seul réactif ) , ou délibérées ( travailler dans les conditions stœchiométriques par exemple ) => relations de stœchiométrie entre fractions molaires.

Ainsi, des restrictions existent (paramètres fixés, ou relations inhérentes aux conditions expérimentales choisies, non paramétrables a priori dans le calcul de la variance) . **k** est le nombre de ces restrictions ou contraintes.

Le **nombre de degrés de liberté L** du système est égal au nombre de paramètres intensifs que l'expérimentateur reste libre de fixer pour atteindre le ou les états d'équilibre envisagés, compte tenu de la réalité expérimentale.

Ainsi :

$$\boxed{L = v - k}$$

La variance est donc bien le nombre de degrés de liberté du système lorsque aucune contrainte n'est imposé au système. La variance est le nombre MAXIMAL de degrés de liberté du système.  
Le nombre de degrés de liberté réel L est inférieur ou égal à la variance v.

#### Calcul du nombre réel de degrés de liberté

##### Protocole 1 :

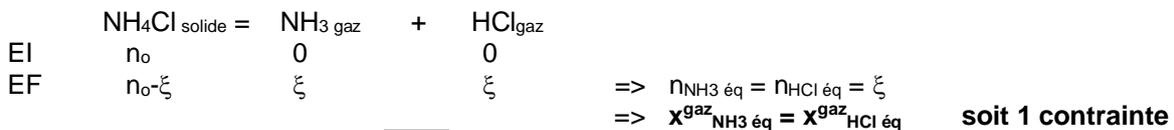
Pour étudier l'équilibre de décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  , on introduit le solide dans une enceinte initialement vide de volume V fixé.

La variance ayant été calculée précédemment, il nous faut calculer le nombre de contraintes :

- Calcul du nombre de contraintes expérimentales :

V est fixé mais n'est pas un paramètre intensif : sans conséquence.

On est parti exclusivement de  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{solide}}$  ce qui impose le bilan suivant à l'équilibre :



Ainsi  $k = 1$  =>  $L = v - k = 2 - 1$  soit  $\boxed{L = 1}$

Le système a un degré de liberté : quel paramètre choisir ?

- Choix du paramètre imposable :

La contrainte imposée (=>  $\text{NH}_4\text{Cl}$  seul présent à l'EI) => la composition du système à l'équilibre  $x_{\text{NH}_3 \text{ éq}}^{\text{gaz}} = x_{\text{HCl éq}}^{\text{gaz}} = 0,5$  . Les fractions molaires ne sont donc plus des paramètres imposables.

Par contre, on peut, à loisir, imposer  $P$  =>  $T_{\text{éq}} = f(P)$  OU imposer  $T$  =>  $P_{\text{éq}} = f(T)$

- Conclusion :

Les conditions expérimentales imposées laissent un degré de liberté : la température finale de l'équilibre dépend de la pression du système, ou la pression d'équilibre dépend de la température du système. Dans le plan (P,T), les systèmes à l'équilibre possibles décrivent une courbe.

**Protocole 2 :**

Pour étudier l'équilibre de décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , on introduit le solide dans une enceinte initialement vide de volume  $V$  fixé, thermostaté à la température  $T = 50^\circ\text{C}$ .

On a ajouté une contrainte ( $P_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ ) à l'expérience précédente :

Ainsi  $k = 2 \Rightarrow L = v - k = 2 - 2$  soit  **$L = 0$**

Le système n'a aucun degré de liberté.

- **Conclusion :**

Les conditions expérimentales imposées ont enlevé tout degré de liberté au système : **l'état d'équilibre obtenu sera unique**; la pression et la composition (fractions molaires) du système à l'équilibre sont calculables à l'aide des indications du protocole et des relations.

**Protocole 3 :**

Pour étudier l'équilibre de décomposition de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , on introduit le solide dans une enceinte initialement vide, maintenue à  $50^\circ\text{C}$ , sous  $P_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ .

On a ajouté une contrainte ( $P_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$ ) à l'expérience précédente :

Ainsi  $k = 3 \Rightarrow L = v - k = 2 - 3$  soit  **$L = -1$**

Le nombre de degré de liberté est incohérent...

- **Conclusion :**

Trop de conditions expérimentales ont été imposées au système pour espérer obtenir un état d'équilibre : Soit la décomposition ne se produira pas, soit elle se produira jusqu'à disparition totale du solide. L'état d'équilibre ne sera pas atteint. Ces conditions pourraient être très bénéfiques : pour empêcher une réaction non souhaitée, ou rendre totale une réaction de synthèse.

## 4- Facteur d'équilibre

### Pression

Il arrive que la pression du système n'intervienne dans aucune des relations fixant les conditions de l'équilibre : c'est le cas pour tous les équilibres en phase condensée seulement.

Exemple :  $\text{FeO}_{\text{sol}} + \text{H}_2_{\text{vap}} = \text{Fe}_{\text{sol}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$   $K(T) =$

Dans chacun de ces cas, aucune relation parmi les  $Y$  à chercher ne fait intervenir la pression  $\Rightarrow$  La pression n'est pas calculable. Elle n'a aucune influence sur l'état final d'équilibre, on dit que **la pression n'est pas un facteur d'équilibre**.

Elle reste un paramètre intensif, ou un degré de liberté, donc, elle fera OBLIGATOIREMENT partie des paramètres qu'il faudra se fixer pour décrire totalement l'état d'équilibre.

• listing des paramètres intensifs descripteurs :  $T, P, \overset{\text{car purs}}{\cancel{x^{\text{sol}}_{\text{FeO}}}, \cancel{x^{\text{sol}}_{\text{Fe}}}, x^{\text{vap}}_{\text{H}_2}, x^{\text{vap}}_{\text{H}_2\text{O}}$   $N = 4$

• Listing des relations entre paramètres intensifs : (1)  $K(T) =$   $\text{NE DEPEND PAS DE } P$

(2)  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont en mélange dans la phase vapeur :  $x^{\text{vap}}_{\text{H}_2} + x^{\text{vap}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1$   $\text{donc } Y = 2$

• Calcul de  $v$  :  $v = 4 - 2$  donc  **$v = 2$**

Protocole 1 : On met les solides  $\text{Fe}$  et  $\text{FeO}$ , au contact d'un mélange gazeux  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

• Liste des contraintes expérimentales : Aucune

• Calcul de  $L$  :  $L = v = 2$  soit  **$L = 2$**

On peut et doit donc fixer 2 paramètres parmi les 4 possibles. Lesquels ?

• Choix des paramètres imposables :

P n'est pas un facteur d'équilibre, P fait donc obligatoirement partie des paramètres choisis par l'expérimentateur. Le 2° paramètre peut être choisi parmi T,  $x^{vap}_{H_2}$ ,  $x^{vap}_{H_2O}$ . Par commodité expérimentale, on choisira T.

• Conclusion

Le nbe de degrés de liberté vaut 2, mais P n'est pas un facteur d'équilibre. Il sera imposé par un choix expérimental, et, si le paramètre suivant est la température par exemple :  $x^{vap}_{H_2} = f(T)$  et  $x^{vap}_{H_2O} = g(T)$  et P = valeur choisie imposée. Il n'existe qu'un "degré d'influence"

Protocole 2 : On met les solides Fe et FeO au contact du mélange gazeux  $H_2$  et  $H_2O$  sous 1 bar.

• liste des contraintes expérimentales : P a été choisi : 1 contrainte ... et c'est tout.

• Calcul de L :  $L = v - 1 = 1$  soit  $L = 1$

• Conclusion : à pression fixée, T est le seul degré de liberté :  $x^{vap}_{H_2} = f(T)$  et  $x^{vap}_{H_2O} = g(T)$ ...

### Température

Il existe des réactions ( exceptionnellement ) pour lesquelles K ne dépend pas de la température.

C'est par exemple le cas de la réaction d'estérification, en phase liquide. Envisageons l'estérification intramoléculaire :



• Listing exhaustif des paramètres intensif du système : T, P,  $X_{R\text{réactif}}$ ,  $X_{\text{ester}}$ ,  $X_{H_2O}$  soit  $N = 5$

• Listing des relations entre paramètres intensifs du système : ( 1 ) K =

NE DEPEND NI de P NI de T

=> Ni la pression, ni la température ne sont des facteurs d'équilibre.

(2) Tous les réactants sont dans la même phase liquide  $X_{\text{réactif}} + X_{\text{ester}} + X_{H_2O} = 1$

... et c'est tout... donc  $Y = 2$

• Calcul de la variance :  $v = 5 - 2 = 3$

Protocole : On met 50 mL du réactif hydroxy-acide dans le ballon réacteur, on fixe T à 75°C ( température d'ébullition du mélange ), sous reflux, sous 1 bar, et on attend l'équilibre.

• Listing des contraintes :

T et P sont fixés ( conformément à la nécessité évoquée dans le calcul de la variance ) => **2 contraintes**

L'état initial impose le tableau bilan suivant :

	HO - R - COOH	=	ester	+	H <sub>2</sub> O	
EI	$n_1$		0		0	
EF	$n_1 - \xi$		$\xi$		$\xi$	
						=> $n_{RCOOR} = n_{H_2O}$
						=> $X_{RCOOR} = X_{H_2O}$
						soit <b>1 contrainte</b> de plus

• Calcul de L :  $L = v - k = 3 - 3 = 0$  soit  $L = 0$

• Conclusion :

Compte tenu des conditions expérimentales, le système n'a aucun degré de liberté, l'état d'équilibre est unique. P et T ne sont pas des facteurs d'équilibre, cet état d'équilibre est unique et indépendant de T et P. Pour augmenter le rendement, il conviendra de déplacer l'équilibre en éliminant continûment  $H_2O$ , par exemple.

## II- EXEMPLES D'APPLICATION POUR DES SYSTEMES EN REACTION

- 1•  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{s})$     a) Variance ?  
b) L ? si  $\text{PCl}_3$  et  $\text{Cl}_2$  sont en quantité stœchiométrique  
c) L ? si  $\text{PCl}_3$  et  $\text{Cl}_2$  sont en quantité stœchiométrique sous  $P=1$  bar et à  $T= 298\text{K}$

- 2•  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$     a) Variance ?  
b) L ? si décomposition de l'ammoniac

•3• (D'après CCINP)

La calcination du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  conduit à la formation d'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  ( ou chaux vive ) et au dégagement d'un gaz.

Écrire la réaction de calcination du carbonate de calcium.

Calculer les degrés de liberté d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium ( dans une enceinte ne contenant initialement que du carbonate de calcium ) conduirait à un équilibre. Conclure.

Qu'advient-il si ce même équilibre est atteint par calcination à l'air libre sous un bar ? Conclure.

- 4•  $\text{PbCO}_3(\text{s}) = \text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$     a) Equilibres simultanés : Variance ?  
b) L si on travaille à P et T fixés . Coclure

### III- CAS DES EQUILIBRES LIQ / VAP ISOBARES DE MELANGES BINAIRES

A compléter , en révision, après le cours sur les binaires !

#### **1- Cas des équilibres d'ébullition de systèmes binaires sous 3 phases : $L = 0$**

NON miscibilité des liquides

Liquides partiellement miscibles

#### **2- Cas de l'ébullition de mélanges binaires (homo)azéotropes : $L=0$**

**3- Cas général des éq. d'ébullition de mélanges binaires sous 2 phases:  $L = 1$**

LIQUIDES MISCIBLES

NON MISCIBILITE DES LIQUIDES

LIQUIDES PARTIELLEMENT MISCIBLES