

Chapitre T1 : Variance

I. Définitions

1. Variables extensives et intensives

- Une variable intensive est indépendante de la taille du système.

Exemples :

- Une variable extensive est proportionnelle à la taille du système.

Exemples :

2. Paramètres intensifs de composition des phases

a. Phases gazeuses

- $P_i =$
- $x_i^g =$
- $w_i^g =$
- $a_i^g =$

b. Phases liquides

- Solutés : $a_i =$
- Solvant : $a_i =$
- Mélange de liquides : $a_i =$

c. Phases solides

- $a_i =$

II. Variance ou nombre maximal de degré de liberté

1. Définitions

◇ Un **facteur d'équilibre** est un paramètre d'état dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre, c'est-à-dire une modification de la valeur de la constante $K^\circ(T)$ ou du quotient de réaction Q_r . Réciproquement, un paramètre dont la modification n'induit pas de perturbation n'est pas un facteur d'équilibre.

La **variance** ν d'un système à l'équilibre est le **nombre de paramètres d'état intensifs** que l'opérateur peut imposer sans placer le système hors équilibre. La variance est donc le **nombre maximum de degrés de liberté** d'un système physico-chimique.

2. Exemple

Étude de l'équilibre $\text{CaCO}_3 (\text{s}) = \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

3. Calcul

$$\nu = X - Y$$

- **X** est le **nombre de paramètres d'état intensifs** caractérisant le système :
 - P , mais seulement si P est facteur d'équilibre, *i.e.* si $\sum_i \nu_{i,\text{gaz}} \neq 0$
 - T , mais seulement si T est facteur d'équilibre, *i.e.* si $\Delta_r H^\circ \neq 0$
 - N paramètres de composition par **espèce physico-chimique**
- **Y** est le **nombre de relations indépendantes** entre ces paramètres
 - Relations « chimiques » : R relations de Guldberg et Waage $K^\circ(T) = Q_{\text{éq}}$; autant de relations R que d'équilibres indépendants.
 - Relations « physiques » : dans chaque phase φ , $\sum_i x_i = 1 \Rightarrow \varphi$ relations.

Donc : $\nu =$

4. Rédaction

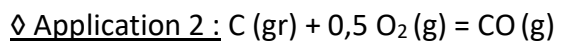
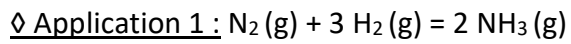
- La rédaction des réponses aux questions sur la variance doit être soignée !!!
- $\nu = 2 + N - R - \varphi$ est très insuffisant !!! Et n'apporte pas (ou peu) de point(s).
- Vous devez identifier :
 - les variables intensives ;
 - les équilibres et les $K = Q_{\text{éq}}$ associées ;
 - les phases et écrire les relations « physiques » associées
- Vous devez conclure sur la nature de votre système (invariant, mono-variant etc) et le nombre maximal de degrés de liberté !

5. Conséquences

- 1^{er} cas : l'expérimentateur décide de fixer la valeur d'un nombre de paramètres intensifs = ν .
 - Le système ne dispose plus d'aucun degré de liberté restant.
 - L'état d'équilibre est unique et entièrement défini.
 - Tous les paramètres intensifs non contrôlés par l'expérimentateur ont alors leur valeur figée tant que l'équilibre est établi.
- 2^{ème} cas : l'expérimentateur décide de fixer la valeur d'un nombre de paramètres intensifs $> \nu$.
 - L'expérimentateur utilise plus de degrés de liberté que le système n'en possède.
 - Le système physico-chimique étudié ne peut exister : l'équilibre envisagé ne peut être atteint ou il y a rupture d'équilibre

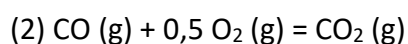
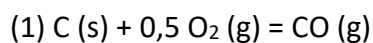
- 3^{ème} cas : l'expérimentateur décide de fixer la valeur d'un nombre de paramètres intensifs $< \nu$.
 - Il reste des degrés de liberté au système
 - Une infinité d'équilibres peuvent être atteints pour le système physico-chimique étudié.

6. Applications



◇ Application 3 : $I_2 (s) = I_2 (aq)$

◇ Application 4 : Cas de 2 équilibres



III. Variance réduite ou nombre de degré de liberté

1. Définition

Souvent l'expérimentateur choisit des conditions opératoires particulières. Ceci introduit r relations particulières en plus des contraintes précédentes. Alors on définit la variance réduite, cad le nombre de degré de liberté du système particularisé comme :

$$v' = v - r$$

Exemple : L'expérimentateur travaille à :

- T fixée ;
- P fixée ;
- Utilise des proportions particulières de réactif ou produit (il faut faire un tableau d'avancement pour trouver les contraintes supplémentaires).

2. Applications

◇ Application 1 : $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) = 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ à $T = 200^\circ\text{C}$.

◇ Application 2 : $2 \text{NH}_3 (\text{g}) = \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$, initialement NH_3 est seul.

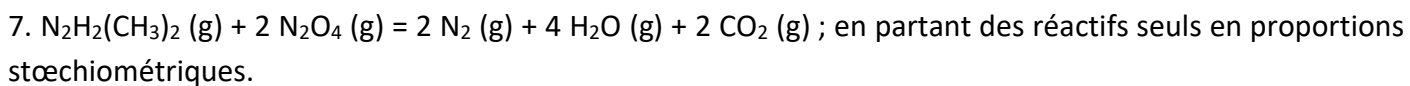
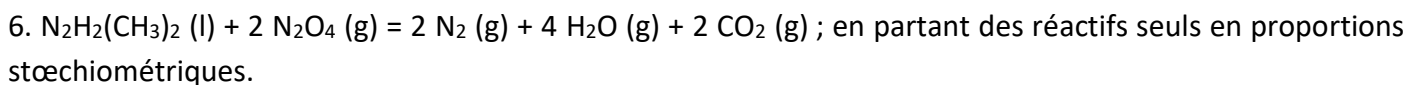
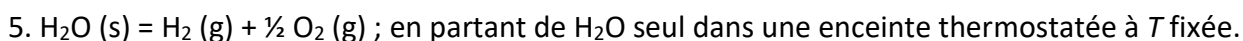
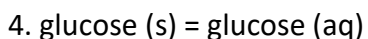
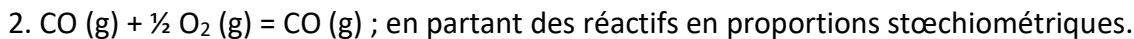
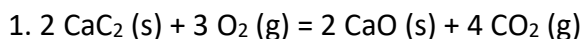
◇ Application 3 : $\text{CaCO}_3 (\text{s}) = \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ avec initialement CaCO_3 seul.

◇ Application 4 : $\text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{PCl}_5 (\text{g})$ initialement, on part d'un mélange PCl_3 et Cl_2 en proportions stœchiométriques.

TD de chimie T1

Variance

- Déterminer le nombre de degrés de liberté des systèmes physico-chimiques suivants :



8. Cas de deux équilibres simultanés :

- (1) $\text{C} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = \text{CO} (\text{g})$
- (2) $\text{CO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = \text{CO}_2 (\text{g})$