

VARIANCE ET DEGRÉS DE LIBERTÉ

DESCRIPTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Rappel : en pratique, pour décrire un système thermodynamique, il faut :

- la valeur d'**un** paramètre extensif : Volume ou Masse ou Quantité de matière
- les valeurs de **tous** les paramètres intensifs qui sont
 - T, P et y_i (ou T, P et P_i si le système est entièrement gazeux)
 - T, P et variables de composition sinon

Deux Problèmes

Parmi les différents paramètres **intensifs** caractéristiques d'un système, **combien** peuvent être imposés par l'expérimentateur, pour obtenir un état d'équilibre du système qui pourra alors être totalement décrit ? Ou bien, **combien** de paramètres intensifs doit choisir un expérimentateur pour décrire totalement le système à l'équilibre ?

Quels paramètres intensifs peut-on choisir ?

Variance = V = Nombre minimal de paramètres intensifs qu'il faut connaître donc **choisir** pour pouvoir **décrire** le système dans **un état d'équilibre donné**.

*Un calcul de variance doit **TOUJOURS** comporter*

1. la définition ci-dessus

2. le calcul

3. la conclusion c'est à dire les choix effectués par l'expérimentateur !

Ce qui sera noté au concours : étape 1. et 3. .

Méthode de calcul

$V = X - Y$ avec X = Nbre de paramètres intensifs
la liste doit être établie !

et Y = Nbre de contraintes
la liste doit être établie !

CHANGEMENTS D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

Exemple 1 : eau liquide = eau vapeur $X = 2$ (T et P) donc $V = 1$
 $Y = 1$ car $\mu_{\text{liq}}(T) = \mu_{\text{vap}}(T, P)$ (eq)

On **peut** choisir T : P sera calculable à partir de (eq)

On **peut** choisir P : T sera calculable à partir de (eq)

Exemple 2 : eau liquide = eau solide $X = 2$ (T et P) donc $V = 1$
 $Y = 1$ car $\mu_{\text{liq}}(T) = \mu_{\text{sol}}(T)$ (eq)

P a disparu des calculs...

P n'est pas calculable, il **DOIT** être choisi si on veut décrire le système, T se calcule à partir de (eq).

DEGRÉS DE LIBERTÉ

Lorsque l'on réalise en pratique un équilibre, il peut apparaître des **Restrictions** imposées par des **conditions expérimentales** subies ou choisies par commodité.

Contraintes physiques induisant nécessairement des Restrictions (V_{red})

On peut décider de travailler (volontairement ou pas !)

* à P constante (involontairement si le réacteur est ouvert par ex)

* à T constante

* à T et P constantes

Particularisations du système

Souvent les conditions initiales induisent des particularisations qu'il faut **savoir détecter** car elles provoquent ou pas des restrictions dans les choix des paramètres intensifs.

Définition :

si R est le nombre de Restrictions induites par l'ensemble des contraintes,

Degrés de liberté = $V - R =$ "vrai pouvoir" de l'expérimentateur sur la réaction

La variance est donc le nombre de degrés de liberté du système lorsque aucune restriction n'est imposée au système. **La variance est le nombre MAXIMAL de degrés de liberté du système.**

Exemple 1 : décomposition de $\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}}$ selon : $\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}} = \text{NH}_3_{\text{gaz}} + \text{HI}_{\text{gaz}}$

X = 4 (T, P, P(NH₃), P(HI)) donc **V = 2**

Y = 2 car P = P(NH₃) + P(HI) et $K^\circ(T) = \text{P}(\text{NH}_3) \cdot \text{P}(\text{HI}) / \text{P}^{\circ 2}$

On **peut** choisir 2 paramètres parmi les 4 listés, les autres seront calculables.

En pratique, on choisit souvent T et P.

Exemple 2 : décomposition de $\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}}$ selon :

$\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}} = \text{NH}_3_{\text{gaz}} + \text{HI}_{\text{gaz}}$ à partir de **$\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}}$ seul**

ei) n

ef) n - ξ ξ ξ

X = 4 (T, P, P(NH₃), P(HI)) donc V = 2

Y = 2 car P = P(NH₃) + P(HI) et $K^\circ(T) = \text{P}(\text{NH}_3) \cdot \text{P}(\text{HI}) / \text{P}^{\circ 2}$

Mais **R = 1** car P(NH₃) = P(HI) donc **dg = 1.**

On **peut** choisir 1 paramètres parmi les 4 listés, les autres seront calculables.

En pratique on choisit souvent T ou P.

Exemple 3 : décomposition de $\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}}$ selon : $\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}} = \text{NH}_3_{\text{gaz}} + \text{HI}_{\text{gaz}}$ à partir de $\text{NH}_4\text{I}_{\text{sol}}$ introduit seul dans une enceinte thermostatée de volume constant.

$$V = 2$$

$R = 2$ car d'une part $P(\text{NH}_3) = P(\text{HI})$ et d'autre part il y a une contrainte physique.

On a donc $dg = 0$.

L'état d'équilibre obtenu sera unique.

Si on impose P , il y a une restriction supplémentaire, $dg < 0$ **IMPOSSIBLE**. Le système ne sera pas à l'équilibre (pas de décomposition ou décomposition totale).

FACTEURS D'ÉQUILIBRE

On appelle **facteur d'équilibre** un paramètre intensif descriptif du système initialement à l'état d'équilibre dont une variation entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre

Il faut apprendre en fait à repérer les paramètres intensifs descriptifs du système qui ne sont **pas** facteurs d'équilibre.

Cela permet de dire qu'il faut obligatoirement les fixer.

Rappel : $\text{eau}_{\text{liquide}} = \text{eau}_{\text{solide}}$ $X = 2$ (T et P) donc $V = 1$
 $Y = 1$ car $\mu_{\text{liq}}(T) = \mu_{\text{sol}}(T)$ (eq)

P a disparu des calculs...

P n'est pas calculable, il **DOIT** être choisi si on veut décrire le système, T se calcule à partir de (eq).

P n'est pas facteur d'équilibre.

Exemple : $\text{FeO}_{\text{sol}} + \text{H}_2_{\text{vap}} = \text{Fe}_{\text{sol}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$
 $X = 4$ soit T , P , $x(\text{H}_2)$ et $x(\text{H}_2\text{O})$ donc $V = 2$
 $Y = 2$ car $1 = x(\text{H}_2) + x(\text{H}_2\text{O})$ et $K^\circ(T) = x(\text{H}_2\text{O}) / x(\text{H}_2)$

P a disparu des calculs...

P n'est pas facteur d'équilibre.

Premier choix : P **DOIT** être choisi si on veut décrire le système.

Second choix : on peut choisir un des trois paramètres restants (T , $x(\text{H}_2)$, $x(\text{H}_2\text{O})$).

Exemple : $\text{FeO}_{\text{sol}} + \text{H}_2_{\text{vap}} = \text{Fe}_{\text{sol}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$ est réalisé en plaçant les deux solides dans un mélange gazeux $\text{H}_2_{\text{vap}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$ sous 1 bar.

$X = 4$ soit T , P , $x(\text{H}_2)$ et $x(\text{H}_2\text{O})$ donc $V = 2$

$Y = 2$ car $1 = x(\text{H}_2) + x(\text{H}_2\text{O})$ et $K^\circ(T) = x(\text{H}_2\text{O}) / x(\text{H}_2)$

P n'est pas facteur d'équilibre. P **DOIT** être choisi si on veut décrire le système.

$R = 1$ car P est effectivement choisi donc $dg = 1$.

Il reste à choisir un des trois paramètres restants (T , $x(\text{H}_2)$, $x(\text{H}_2\text{O})$).

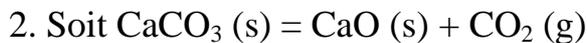
EXERCICES

Influence des Conditions initiales



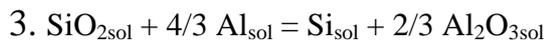
a) Calculer la Variance.

b) Calculer dg si on étudie la décomposition de l'ammoniac.



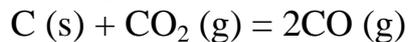
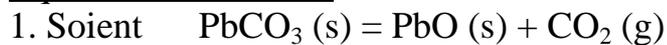
a) Calculer la Variance.

b) Calculer dg si on étudie la décomposition de $CaCO_3$.



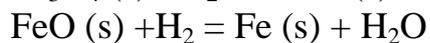
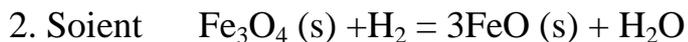
Calculer la Variance. Conclure.

Equilibres simultanés



a) Calculer la Variance du système.

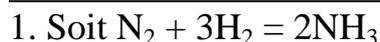
b) Calculer dg si on travaille à P et T fixés.



Calculer la Variance du système.

EXERCICES CORRIGÉS

Influence des Conditions initiales



a) Calculer la Variance.

$$X = 5 : \quad T, P, P(NH_3), P(N_2) \text{ et } P(H_2).$$

$$Y = 2 : \quad P = P(NH_3) + P(N_2) + P(H_2)$$

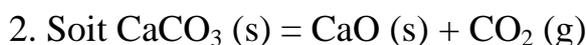
$$K^\circ(T) = \dots \qquad \text{donc } V = 3.$$

On peut choisir T, P et $P(NH_3)$ et calculer $P(N_2)$ et $P(H_2)$.

b) Calculer dg si on étudie la décomposition de l'ammoniac ?

$$R = 1 \text{ car } 3P(N_2) = P(H_2) \qquad dg = 2$$

On peut choisir T et P et calculer $P(NH_3)$, $P(N_2)$ et $P(H_2)$.



a) Calculer la Variance.

$$X = 2 : \quad T, P$$

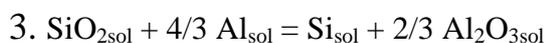
$$Y = 1 : \quad K^\circ(T) = P/P^\circ \qquad \text{donc } V = 1.$$

Donc $P = f(T)$ et réciproquement.

b) Calculer dg si on étudie la décomposition de $CaCO_3$.

$$R = 0 \qquad dg = 1$$

Donc $P = f(T)$ et réciproquement.



Calculer la Variance. Conclure.

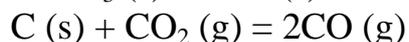
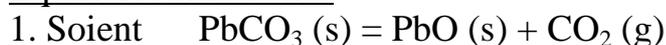
$$X = 2 : T \text{ et } P$$

$$Y = 1 : \text{ loi de GW} \qquad V = 1$$

P n'est pas facteur d'équilibre. Il faut le choisir.

L'état d'équilibre est alors unique tel que $K^\circ(T) = 1$. En fait le système doit se placer à T d'inversion.

Equilibres simultanés



a) Calculer la Variance du système.

$$X = 4 : \quad T, P, P(CO_2) \text{ et } P(CO)$$

$$Y = 3 : \quad P = P(CO_2) + P(CO) \text{ et}$$

$$K_1^\circ(T) = P(CO_2)/P^\circ \qquad \text{donc } V = 1.$$

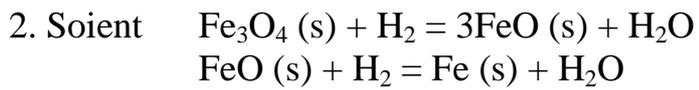
$$K_2^\circ(T) = P(CO)^2/P(CO_2)P^\circ$$

Choisir T ou P suffit pour tout calculer.

b) Calculer dg si on travaille à P et T fixés.

$$R = 2 \qquad \text{donc } dg = -1$$

IMPOSSIBLE, au moins une des réactions n'est pas à l'équilibre.



a) Calculer la Variance du système.

$X = 4$: $T, P, P(\text{H}_2\text{O})$ et $P(\text{H}_2)$

$Y = 3$: $P = P(\text{H}_2\text{O}) + P(\text{H}_2)$ et

$$K_1^\circ(T) = P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$$

donc $V = 1$.

$$K_2^\circ(T) = P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$$

P n'est pas facteur d'équilibre donc P doit être choisi.

Tout le reste est alors calculable : par ex T résulte de $K_1^\circ(T) = K_2^\circ(T)$