



## CHAPITRE I8

# SYSTÈMES CHIMIQUES EN ÉQUILIBRE

*Nous allons appliquer les résultats obtenus dans les chapitres précédents de thermodynamique, en particulierisant les systèmes selon la nature des constituants physicochimiques mis en présence. Le système chimique en équilibre où **tous** les constituants intervenant dans les équations de réaction sont présents est dit « **à l'équilibre chimique** » par raccourci de langage. Bien entendu, l'état d'équilibre thermodynamique atteint une fois la transformation achevée peut correspondre à l'épuisement du ou des réactifs limitants.*

*Sauf précision contraire, nous nous plaçons dans le modèle des phases condensées sans volume, ce qui revient à négliger la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de la pression pour ces constituants. Les solides sont réputés, sauf indication contraire, non miscibles (ce sont des corps purs juxtaposés).*

*En ce qui concerne les gaz, ils sont considérés comme parfaits.*

*Les solutions aqueuses sont réputées, du moins dans les exercices et les études théoriques, infiniment diluées. C'est évidemment une approximation plus que discutable, qui entraîne souvent une différence notable entre résultats du calcul et mesures expérimentales. Il est donc souvent inutile de mener le calcul avec un nombre important de chiffres significatifs.*

## Sommaire

- 1. RAPPEL : ÉVOLUTION D'UN « SYSTÈME CHIMIQUE SIMPLE »**
  - 1.1. Expression de l'affinité chimique
  - 1.2. Constante thermodynamique d'équilibre
  - 1.3. Quotient de réaction
  - 1.4. Condition d'évolution spontanée pour une transformation purement chimique
  - 1.5. Condition *usuelle* d'équilibre chimique établi
  - 1.6. Détermination de l'état final
  - 1.7. Obtention de la valeur de la constante d'équilibre
  - 1.8. COMPLÉMENT : cas du système le plus général
- 2. LOIS DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE**
  - 2.1. Relation de GULDBERG et WAAGE
  - 2.2. Relation de VAN'T HOFF
- 3. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ÉTABLIS EN PHASE GAZEUSE PARFAITE**
  - 3.1. Expression du quotient de réaction
  - 3.2. Exemple : dissociation du tétraoxyde de diazote
- 4. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ÉTABLIS EN SYSTÈME GAZ – SOLIDE(S)**
  - 4.1. Données thermodynamiques
  - 4.2. Condition d'équilibre chimique
  - 4.3. État du système selon les valeurs des paramètres
- 5. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ÉTABLIS EN SOLUTION AQUEUSE**
- 6. RÉACTIONS DE FORMATION DE SOLIDES EN SOLUTION AQUEUSE**
  - 6.1. Modélisation
  - 6.2. Mise en équation
- 7. VARIANCE DES SYSTÈMES EN ÉQUILIBRE CHIMIQUE**
  - 7.1. Objectifs et modélisation
  - 7.2. Définitions
  - 7.3. Définitions de la variance
  - 7.4. Modes de calcul de la variance d'un système
  - 7.5. Systèmes particularisés
  - 7.6. Exemples de mise en œuvre

## 1. RAPPEL : ÉVOLUTION D'UN « SYSTÈME CHIMIQUE SIMPLE »

Dans cette section, nous nous plaçons dans le modèle d'un système dont l'évolution de la composition est modélisée par **une seule équation de réaction** notée (E). L'état du système est caractérisé par les valeurs de la température  $T$ , de la pression  $p$  et de l'avancement  $\xi$  de la réaction unique.

- REMARQUE : dans tout ce chapitre et le suivant, **sauf lorsque le contraire sera explicitement précisé** [sous-section 1.8], nous négligeons la variation avec la pression du potentiel chimique d'une phase condensée. Ainsi, le potentiel chimique du corps pur  $\mu^*(T, p)$  s'identifie avec le potentiel chimique standard  $\mu^\circ(T)$  défini comme le potentiel chimique du corps pur sous pression standard.

### 1.1. Expression de l'affinité chimique

L'expression générale de l'affinité chimique du système modélisé est :

$$\mathcal{A} = -\sum \nu_k \mu_k(T, p, \xi)$$

À l'aide de l'expression générale du potentiel chimique établie aux chapitres précédents et de l'approximation faite en remarque, nous obtenons :

$$\mathcal{A} = -\sum \nu_k \left[ \mu_k^\circ(T) + RT \ln \beta_k(T, p, \xi) \right]$$

Regroupons les termes de même nature. Il vient la relation :

$$\mathcal{A} = -\left\{ \sum \nu_k \mu_k^\circ(T) \right\} - RT \ln \left\{ \prod [\beta_k(T, p, \xi)]^{\nu_k} \right\}$$

✂ Notamment des nombres stœchiométriques choisis pour ajuster l'équation.

Le premier terme représente la valeur de l'affinité chimique quand tous les constituants sont pris dans leur état standard, c'est l'*affinité chimique standard*  $\mathcal{A}^\circ(T)$  introduite au chapitre 14. Il dépend de la température et de l'équation de réaction choisie ✂ pour décrire le comportement du système.

NOTE : si le système comporte des solutés, l'affinité chimique standard dépend du solvant choisi pour définir l'état standard.

### 1.2. Constante thermodynamique d'équilibre

#### Définition

**La constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ(T)$  attachée à une équation de réaction est définie par la relation suivante :**

$$\mathcal{A}^\circ(T) = RT \ln K^\circ(T)$$

Cette grandeur ne dépend que de la température, une fois fixés et définis les états standard des divers constituants.

NOTE : si certains des constituants sont des solutés dissous dans un solvant donné, la valeur de la constante d'équilibre dépend considérablement du solvant retenu.

### Définition

Nous appelons *température d'inversion* la température  $T_i$  pour laquelle la constante d'équilibre prend une valeur unitaire, c'est-à-dire pour laquelle l'affinité chimique standard est nulle.

## 1.3. Quotient de réaction

✂ L'expression de  $Q_r$  dépend aussi de l'écriture de l'équation de réaction.

L'argument de la fonction logarithme est noté  $Q_r$ . Il est appelé *quotient de réaction*. À l'aide de ces notations compactes, nous écrivons l'expression de l'affinité chimique sous la forme contractée :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r(T, p, \xi) = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q_r(T, p, \xi)}$$

L'expression explicite de  $Q_r$  dépend bien entendu de l'état physique des constituants et du modèle choisi pour exprimer leur potentiel chimique ✂.

- REMARQUE IMPORTANTE : dans les modèles usuels de description que nous adoptons (voir sous-section 1.5), le quotient de réaction ne dépend que de la pression et des quantités de matière des constituants gazeux ou dissous dans le solvant – et éventuellement du volume ou de la masse du solvant. En effet, seuls les coefficients d'activité ou de fugacité dépendent de la température. En particulier,  $Q_r$  ne dépend plus de la température, ce qui nous sera utile pour la suite notamment dans l'étude des « déplacements d'équilibre ».

## 1.4. Condition d'évolution spontanée pour une transformation purement chimique

La condition d'évolution spontanée en système fermé est, rappelons-le :  $\mathcal{A} \cdot d\xi > 0$ . Il suffit donc, pour connaître le sens d'évolution du système, de comparer les valeurs de la constante d'équilibre et du quotient de réaction dans les conditions caractérisant le système. Les résultats sont les suivants :

- si  $Q_r = K^\circ(T)$ , l'affinité chimique est nulle, le système est en équilibre, il n'y a pas d'évolution ;
- si  $Q_r < K^\circ(T)$ , l'affinité chimique est positive, l'évolution du système se fait dans le sens 1, de la gauche vers la droite avec augmentation de l'avancement ;
- si  $Q_r > K^\circ(T)$ , l'affinité chimique est négative, l'évolution du système se fait dans le sens 2, de la droite vers la gauche avec diminution de l'avancement.

## 1.5. Condition *usuelle* d'équilibre chimique établi

Ici, les gaz sont considérés comme parfaits, les solutions aqueuses infiniment diluées et les phases condensées sans volume. Les composés présents à l'état solide ou à l'état liquide (corps purs) sont pris purs dans leur phase.

Dans ce modèle, le potentiel chimique d'un constituant s'écrit :

— en phase gazeuse :  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{y_i p}{p^\circ}$

— en solution aqueuse, pour un soluté :  $\mu_j = \mu_j^\circ(T) + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ}$

— en phase condensée pure, ou pour le solvant (l'eau) :  $\mu_k = \mu_k^\circ(T)$

Par conséquent, le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{soluté}}} y_i^{\nu_i} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \left( \frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j}$$

En reportant cette expression dans celle de l'affinité chimique, nous obtenons :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{soluté}}} y_i^{\nu_i} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \left( \frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j}$$

À l'équilibre thermodynamique, à condition que tous les constituants sont présents dans le système ( $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$ ), ce que nous traduirons désormais en écrivant que « **l'équilibre chimique est établi** », l'affinité chimique est nulle et nous écrivons la condition d'équilibre chimique établi sous la forme :

$$(Q_r)_{\text{éq}} = \prod_{\substack{i, \text{gaz} \\ j, \text{soluté}}} y_{i, \text{éq}}^{\nu_i} \left( \frac{p_{\text{éq}}}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \left( \frac{c_{j, \text{éq}}}{c^\circ} \right)^{\nu_j} = K^\circ(T_{\text{éq}})$$

Dans cette expression,  $(Q_r)_{\text{éq}}$  représente la valeur du quotient de réaction dans les conditions d'équilibre.

La résolution de cette équation, dans une modélisation définie de l'évolution du système, permet l'obtention des valeurs numériques d'un paramètre intensif de description de l'état d'équilibre chimique du système, une fois les autres connus.



**ATTENTION !** Il est clair que la valeur de l'avancement à l'équilibre chimique est déterminé (souvent) par d'autres facteurs que la température. Mais la valeur de la constante d'équilibre ne dépend que de celle de  $T$  puisque la définition de cette grandeur est :  $\mathcal{A}^\circ(T) = RT \ln K^\circ(T)$

## 1.6. Détermination de l'état final

La détermination de l'état final d'un système en réaction chimique passe donc par les étapes suivantes :

- détermination de la valeur numérique de la constante d'équilibre ;
- identification du réactif limitant et calcul de l'avancement maximal, correspondant à son épuisement ;
- expression du quotient de réaction dans un état quelconque ;
- traduction de la condition d'équilibre chimique établi et obtention de la valeur  $\xi_{\text{éqchim}}$  de l'avancement dans ces conditions ;
- détermination de l'état final par la condition :  $\xi_F = \min(\xi_{\text{max}}, \xi_{\text{éqchim}})$

## 1.7. Obtention de la valeur de la constante d'équilibre

En séance de travaux pratiques, nous utilisons fréquemment la relation  $(Q_r)_{\text{eq}} = K^\circ(T_{\text{eq}})$  pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre à l'aide de mesures expérimentales. Cette méthode est rarement précise car :

- nous ne sommes jamais certains que l'équilibre thermodynamique est réalisé lors de la mesure ;
- la mesure d'une grandeur comme, notamment, la concentration molaire d'un soluté, ne conduit à une détermination de son activité que dans un modèle de calcul défini, dont la validité n'est pas assurée.

C'est pourquoi il est plus correct, comme nous l'avons fait au chapitre 14, de déterminer la valeur de la constante d'équilibre à l'aide des grandeurs thermodynamiques attachées à l'équation considérée.

- REMARQUE : il est donc tout à fait possible – même si l'intérêt en est très limité – de définir la constante d'équilibre attachée à une équation de réaction caractérisant l'évolution d'un système chimique qui ne peut jamais atteindre un état d'équilibre chimique...

## 1.8. COMPLÉMENT : cas du système le plus général

Ici nous considérons encore les gaz comme parfaits et les solutions infiniment diluées mais le volume des phases condensées n'est plus négligé. Alors le potentiel chimique d'un corps en phase condensée s'écrit :

$$\mu_k(T, p, \xi) = \mu_k^*(T, p) + RT \ln \beta_k(T, p, \xi) = \mu_k^\circ(T) + \int_{p^\circ}^p V_{m,k}^*(T, p') dp' + RT \ln \beta_k(T, p, \xi)$$

Faisons encore une fois l'hypothèse simplificatrice que les composés présents en phase condensée sont purs dans leur phase ( $\beta_k = 1$ ).

En reportant cette expression dans celle de l'affinité, nous obtenons :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \prod_{i, \text{gaz}} y_i^{v_i} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{v_i} - RT \sum_{\text{ph. cond.}} \left\{ \nu_k \int_{p^\circ}^p V_{m,k}^*(T, p') dp' \right\}$$

À l'équilibre chimique établi, si tous les constituants sont présents dans le système ( $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$ ), l'affinité chimique est nulle et nous écrivons :

$$RT \ln K^\circ(T) = RT \ln \left[ \prod_{i, \text{gaz}} y_i^{v_i} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{v_i} \right]_{\text{eq}} + RT \sum_{\text{ph. cond.}} \left\{ \nu_k \int_{p^\circ}^p V_{m,k}^*(T, p') dp' \right\}$$

La condition la plus générale d'équilibre chimique établi, dans le cas d'un système ne comportant que des phases condensées pures et des gaz parfaits, est donc très complexe. Nous ne l'envisagerons jamais...

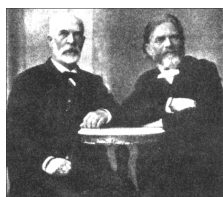
NOTE : Si, en outre, les composés en phase condensée se trouvaient ne pas être purs dans leur phase, il faudrait rajouter à l'expression de l'affinité un terme en  $\ln \prod_{k, \text{pc}} \beta_k^{v_k}$

## 2. LOIS DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

### 2.1. Relation de GULDBERG et WAAGE

Cette relation est la traduction du critère d'équilibre déjà rencontré : si le système décrit par une ou plusieurs équations chimiques indépendantes est en équilibre thermodynamique et qu'il y a coexistence *de tous les constituants* intervenant dans les équations, nous écrivons pour chaque équation de réaction :

$$K_i^o(T) = Q_{r,i,\text{éq}}$$



✂ Cato Maximilian GULDBERG (1839-1902) et Peter WAAGE (1833-1900), chimistes norvégiens, énoncèrent la « loi d'action des masses » en 1869.

Cette relation a été introduite au XIX<sup>ème</sup> siècle par deux chimistes norvégiens, GULDBERG et WAAGE ✂, et porte donc leur nom. Ils avaient établi cette relation à partir de considérations cinétiques entre masses des constituants et c'est pourquoi, historiquement, elle porte – à tort – le nom de « loi d'action des masses ». En effet, nous savons que ce sont les fugacités des gaz ou les activités des constituants en phase condensée qui interviennent dans la condition d'équilibre. En outre, il ne s'agit pas d'une loi d'action, mais d'une relation statique.

### 2.2. Relation de VAN'T HOFF

La relation de VAN'T HOFF ✂ établit la dépendance de la constante d'équilibre vis-à-vis de la température. À partir de la seconde relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^o(T)}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^o(T)}{T^2}$$

et en utilisant la relation :  $RT \ln K^o(T) = -\Delta_r G^o(T)$ , nous obtenons aisément la relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{d}{dT} \ln K^o(T) = \frac{\Delta_r H^o(T)}{RT^2}$$



✂ Johannes VAN'T HOFF (1852-1911), reçut le premier prix NOBEL de chimie en 1901.

Dans de nombreux cas et, en particulier, *sur un faible intervalle de température excluant les températures de changement d'état des constituants*, nous appliquons l'approximation d'ELLINGHAM qui postule que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction peuvent être considérées comme constantes. L'équation précédente est alors facilement intégrable et nous obtenons l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température en connaissant sa valeur à une température donnée.

- REMARQUE : si la réaction est athermique ( $\Delta_r H^o = 0$ ), la constante d'équilibre est indépendante de la température, comme pour l'estérification d'un acide carboxylique par un alcool.

## 3. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ÉTABLIS EN PHASE GAZEUSE PARFAITE

Nous nous limitons dans cette section à l'étude des mélanges parfaits de gaz parfaits.

### 3.1. Expression du quotient de réaction

Ces hypothèses posées, le quotient de réaction s'exprime sous la forme suivante :

$$Q_r = \prod_k \left[ \frac{p_k}{p^\circ} \right]^{v_k}$$

La pression partielle et la pression standard sont exprimées dans la même unité, souvent le bar ( $1 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ). Mais, dans les applications numériques, il faut systématiquement utiliser les unités internationales, donc le **pascal**.

Nous pouvons aussi exprimer le quotient de réaction à l'aide des fractions molaires  $y_k$  des constituants et de la pression totale  $p$ . Tous calculs faits il vient :

$$Q_r = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\Delta v_{\text{gaz}}} \prod_k y_k^{v_k}$$

☞  $\Delta v_{\text{gaz}}$  est la notation usuelle de  $\Delta_r n_{\text{gaz}}$

Dans cette expression,  $\Delta v_{\text{gaz}} = \sum_{\text{gaz}} v_k$  ☞ représente la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux.

Nous constatons que la pression intervient dans l'expression explicite du quotient de réaction, sauf si  $\Delta v_{\text{gaz}} = 0$ .

Si le système est à l'équilibre chimique, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre et nous écrivons la relation :

$$K^\circ(T_{\text{éq}}) = \prod_k \left[ \frac{(p_k)_{\text{éq}}}{p^\circ} \right]^{v_k} = \left( \frac{p_{\text{éq}}}{p^\circ} \right)^{\Delta v_{\text{gaz}}} \prod_k (y_k)_{\text{éq}}^{v_k}$$

Il est clair que la pression peut intervenir dans l'expression explicite de la condition d'équilibre mais, **en aucun cas**, la valeur de la constante d'équilibre ne dépend de la pression. Ce sont les valeurs des fractions molaires à l'équilibre qui en dépendent.

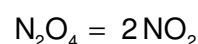
### 3.2. Exemple : dissociation du tétraoxyde de diazote

Étudions l'évolution du système gazeux constitué initialement par une quantité  $a$  de tétraoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_4$ , à pression et température données et constantes.

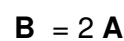
Il nous faut déterminer :

- l'état final d'équilibre du système ;
- le transfert thermique avec l'extérieur ;
- les variations des fonctions thermodynamiques  $H$ ,  $G$  et  $S$  du système.

La dissociation du tétraoxyde de diazote conduit à la formation de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . L'équation de réaction qui traduit l'évolution du système est la suivante :



Notons **A** le dioxyde d'azote et **B** le tétraoxyde de diazote. L'équation de réaction s'écrit alors sous forme simplifiée :





La transformation a lieu en phase gazeuse, à la température  $T$  et sous la pression  $p$  toutes deux constantes et uniformes. La constante d'équilibre est  $K^\circ(T)$ . Le tableau d'avancement s'écrit, en introduisant le taux de dissociation de **B** noté  $\alpha$  :

constituant	<b>B</b>	<b>A</b>
état initial	$a$	0
état quelconque	$a(1 - \alpha)$	$2a\alpha$
état final	$a(1 - \alpha_F)$	$2a\alpha_F$

L'avancement de la réaction est noté  $\xi$  et nous avons la relation :  $\xi = a\alpha$

### État final

L'état final est caractérisé par  $\alpha_F = \min(\alpha_{\max}, \alpha_{\text{éq}})$ . De toute évidence, nous avons  $\alpha_{\max} = 1$ . Calculons maintenant  $\alpha_{\text{éq}}$ .

Le quotient de réaction a pour expression 
$$Q_r = \frac{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)} = \frac{p_A^2}{p_B p^\circ}$$

En exprimant les pressions partielles à l'aide des fractions molaires et de la pression totale, nous obtenons les relations suivantes :

$$p_A = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} p \quad p_B = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p \quad Q_r = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^\circ}$$

Lorsque l'équilibre chimique est établi, le quotient de réaction s'identifie à la constante d'équilibre et nous obtenons ainsi l'expression de  $\alpha_{\text{éq}}$  :

$$\alpha_{\text{éq}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{K^\circ(T)} \frac{p}{p^\circ}}}$$

Puisque, manifestement,  $\alpha_{\text{éq}} < 1$ , l'état final est déterminé par :

$$\alpha_F = \alpha_{\text{éq}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{K^\circ(T)} \frac{p}{p^\circ}}}$$

✂ Ceci correspond à un système de variance égale à 2 (cf section 7).

Nous constatons que la composition intensive de l'état final est parfaitement déterminée par la connaissance de la température et de la pression d'équilibre ✂. Par ailleurs, plus la pression est élevée, plus l'état d'équilibre est positionné en faveur du tétraoxyde de diazote.

### Transfert thermique avec l'extérieur

Puisque la transformation du système est isotherme et isobare, le transfert thermique s'identifie à la variation d'enthalpie du système. Entre deux états du système infiniment rapprochés, caractérisés par les valeurs  $\xi$  et  $\xi + \delta\xi$ , nous écrivons la variation élémentaire d'enthalpie, assimilée au premier ordre à la différentielle de  $H$  :

$$\delta H = dH = \Delta_r H(T, p, \xi) \cdot d\xi$$

L'enthalpie de réaction, pour un mélange parfait de gaz parfaits, s'identifie à l'enthalpie standard de réaction et nous en déduisons, par passage à la limite :

$$dH = \Delta_r H^\circ(T) \cdot d\xi$$

Par intégration sur la transformation isotherme nous obtenons immédiatement :

$$\Delta H = Q = \Delta_r H^\circ(T) \cdot \Delta \xi$$

La variation d'avancement entre l'état initial et l'état final est  $\Delta \xi = a \cdot \alpha_{\text{eq}}$ , ce qui nous donne la relation :

$$Q = \Delta H = a \cdot \Delta_r H^\circ(T) \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{K^\circ(T)} \frac{p}{p^\circ}}}$$

NOTE : si la transformation n'avait été que monobare et monotherme, la variation d'enthalpie aurait été la même, puisqu'elle ne dépend pas du chemin parcouru. Mais nous n'aurions pas pu mener le calcul sur la transformation à l'aide de la fonction enthalpie, puisque celle-ci n'est pas définie en tous points.

### Variation d'enthalpie libre

Pour calculer la variation de l'enthalpie libre du système, nous utilisons soit l'expression explicite de  $G$  à l'aide des potentiels chimiques des constituants, soit l'intégration sur le chemin suivi de la relation  $dG = -A(\xi) \cdot d\xi$ . Laissant de côté cette méthode purement calculatoire (et inutilisable sur une transformation qui ne serait que monotherme monobare), nous écrivons :

$$\Delta G = G_F - G_{\text{In}} = \sum_k (n_k \mu_k)_{\text{eq}} - \sum_k (n_k \mu_k)_{\text{In}}$$

Dans l'état d'équilibre, nous avons  $n_{k,\text{eq}} = n_{k,\text{In}} + \nu_k \xi_{\text{eq}}$ . Nous écrivons alors l'expression de la variation d'enthalpie libre sous la forme :

$$\Delta G = G_F - G_{\text{In}} = \sum_k (n_{k,\text{In}} \mu_{k,\text{eq}} + \nu_k \xi_{\text{eq}} \mu_{k,\text{eq}}) - \sum_k (n_k \mu_k)_{\text{In}}$$

ce qui nous donne, après avoir réorganisé l'expression :

$$\Delta G = \xi_{\text{eq}} \cdot \sum_k \nu_k \mu_{k,\text{eq}} + \sum_k n_{k,\text{In}} \cdot (\mu_{k,\text{eq}} - \mu_{k,\text{In}})$$

Le premier terme s'identifie à l'opposé du produit  $\xi_{\text{eq}} \cdot A_{\text{eq}}$  et il est de toute évidence nul. Nous écrivons finalement :

$$\Delta G = \sum_k n_{k,\text{In}} (\mu_{k,\text{eq}} - \mu_{k,\text{In}})$$

Dans le cas que nous étudions, le calcul est très simple puisqu'il n'y a qu'un seul constituant dans l'état initial, le tétraoxyde de diazote. Nous obtenons alors :

$$\Delta G = n_{\text{B,In}} \left[ \left( \mu_{\text{B}}^\circ(T) + RT \ln \frac{p_{\text{B,eq}}}{p^\circ} \right) - \left( \mu_{\text{B}}^\circ(T) + RT \ln \frac{p_{\text{B,In}}}{p^\circ} \right) \right]$$

soit, puisque la température n'a pas varié entre les deux états :  $\Delta G = a RT \ln \frac{1 - \alpha_{\text{eq}}}{1 + \alpha_{\text{eq}}}$

Il est clair que la variation d'enthalpie libre du système est négative, ce que nous attendions pour une transformation isotherme, isobare et spontanée.

NOTE : si la transformation n'avait été que monobare et monotherme, la variation d'enthalpie libre aurait été la même, puisqu'elle ne dépend pas du chemin parcouru.

### Variation d'entropie du système

La variation d'entropie du système se calcule par la relation :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

puisque la température est la même dans les états extrêmes. Nous obtenons tous calculs faits l'expression suivante :

$$\Delta S = -aR \ln \frac{1 - \alpha_{\text{éq}}}{1 + \alpha_{\text{éq}}} + a \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T} \alpha_{\text{éq}}$$

Puisque le système n'est pas isolé (sa température et sa pression sont maintenues constantes), le signe de la variation d'entropie est *a priori* quelconque.

La création d'entropie  $S_i$  dans le système se calcule en utilisant le second principe :

$\Delta S = S_i + S_E$  où  $S_E$  est l'entropie échangée avec l'extérieur, égale à  $Q/T$  puisque la transformation est isotherme (ou simplement monotherme).

Par conséquent :

$$S_i = -aR \ln \frac{1 - \alpha_{\text{éq}}}{1 + \alpha_{\text{éq}}} = -\frac{\Delta G_{\text{système}}}{T}$$

Cette grandeur est positive, ce qui est attendu pour une transformation isotherme isobare spontanée.

➤ REMARQUE : si  $\alpha_{\text{éq}} \rightarrow 0$ , la création d'entropie tend vers 0. Ce résultat n'a rien d'étonnant car, dans ces conditions, nous supprimons la cause de l'irréversibilité de la transformation en supprimant la réaction chimique.

## 4. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ÉTABLIS EN SYSTÈME GAZ – SOLIDE(S)

Nous étudions dans cette section un système hétérogène constitué de plusieurs phases : des solides non miscibles ou des systèmes comportant un ou des solides et une phase gaz.

Nous étudions ainsi le système dont l'évolution est régie par l'équation de réaction :



Le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium sont des solides purs considérés comme totalement non miscibles. Leur activité sera prise égale à l'unité. Le dioxyde de carbone est assimilé à un gaz parfait pur. Nous négligeons la variation du potentiel chimique des solides avec la pression et nous omettons les indices (cr) et (gaz) puisqu'il n'y a aucune confusion possible.

## 4.1. Données thermodynamiques

Plaçons-nous dans l'approximation dite d'ELLINGHAM. Nous disposons des enthalpies standard de formation des divers constituants et de leur entropie standard absolue à la température  $T_1 = 298 \text{ K}$ , données rassemblées dans le tableau I8.1.

**Tableau I8.1** — Données thermodynamiques

constituant	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CO}_{2\text{gaz}}$
$\Delta_f H^\circ(T_1) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-1,21 \times 10^6$	$-6,35 \times 10^5$	$-3,93 \times 10^5$
$S^\circ(T_1) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	88,7	39,8	214

Dans l'approximation d'ELLINGHAM, l'affinité chimique standard de la réaction vaut :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = T \cdot \Delta_r S^\circ(T_1) - \Delta_r H^\circ(T_1)$$

L'entropie standard et l'enthalpie standard de réaction s'expriment à l'aide des données :

$$\Delta_r S^\circ(T_1) = \sum_k \nu_k S_k^\circ(T_1) \quad \Delta_r H^\circ(T_1) = \sum_k \nu_k \Delta_f H_k^\circ(T_1)$$

Tous calculs faits il vient :  $\mathcal{A}^\circ(T) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,65 \times 10^2 \cdot (T / \text{K}) - 1,82 \times 10^5$

L'affinité chimique du système en réaction contenant tous les corps est donnée par la relation suivante :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

Les solides sont non miscibles et, en l'absence d'autre gaz, la pression partielle de dioxyde de carbone s'identifie à la pression totale. Nous écrivons alors l'expression de l'affinité sous la forme :

$$\mathcal{A}(T, p) = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

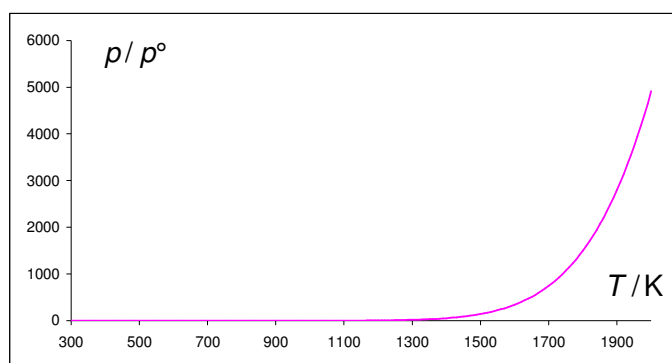
## 4.2. Condition d'équilibre chimique

Lorsque l'équilibre chimique est établi, l'affinité chimique est nulle et nous écrivons la relation entre la pression totale d'équilibre et la température  $T$  sous la forme suivante :

$$RT \ln \frac{p_{\text{éq}}}{p^\circ} = \mathcal{A}^\circ(T) = T \cdot \Delta_r S^\circ(T_1) - \Delta_r H^\circ(T_1)$$

Sous forme numérique, cette relation s'écrit :  $\ln \frac{p_{\text{éq}}}{p^\circ} = 19,8 - \frac{21,5 \times 10^3}{T/\text{K}}$

La courbe correspondante est représentée sur la figure I8.1.



**Figure 18.1** – Courbe représentative de la valeur de la pression d'équilibre en fonction de la valeur de la température

### 4.3. État du système selon les valeurs des paramètres

Considérons un point du plan  $(T, p)$ . Nous lui associons un système constitué des trois corps intervenant dans l'équation de réaction, sous la pression  $p$  et la température  $T$ . Le lieu des points où le système est stable est donné par la courbe  $p_{\text{eq}} = f(T)$  précédente. Tout point en dehors de cette courbe est représentatif d'un système pour l'instant instable. L'affinité chimique de ce système en déséquilibre vaut alors :

$$\mathcal{A}(T, p) = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \frac{p}{p^\circ} \text{ soit avec } \mathcal{A}^\circ(T) = RT \ln \frac{p_{\text{eq}}}{p^\circ} : \mathcal{A}(T, p) = RT \ln \frac{p_{\text{eq}}}{p}$$

À une température  $T$ , considérons un point situé « au dessus de la courbe », c'est-à-dire caractérisé par une pression  $p$  supérieure à la pression d'équilibre. L'affinité chimique du système correspondant est négative et la transformation évolue dans le sens 2, celui de la formation de carbonate de calcium au détriment de l'oxyde de calcium. Si nous nous plaçons en atmosphère illimitée de dioxyde de carbone, à pression constante, l'oxyde de calcium est le réactif limitant et va donc disparaître du système (tant que les trois corps sont en présence, l'affinité chimique est négative et le système évolue).

**La zone située « au dessus de la courbe » correspond donc à des systèmes où le carbonate de calcium est stable en présence de dioxyde de carbone.**

Inversement, considérons un système dont le point représentatif est situé « en dessous » de la courbe d'équilibre. L'affinité chimique est alors positive et le système évolue, dans les mêmes conditions, avec disparition du carbonate de calcium au profit de l'oxyde de calcium.

La zone située « en dessous » de la courbe est par suite caractéristique de systèmes où l'oxyde de calcium est stable en présence de dioxyde de carbone [figure 18.2].

NOTE : nous limitons la courbe à des valeurs un peu plus raisonnables ☺ de la pression.

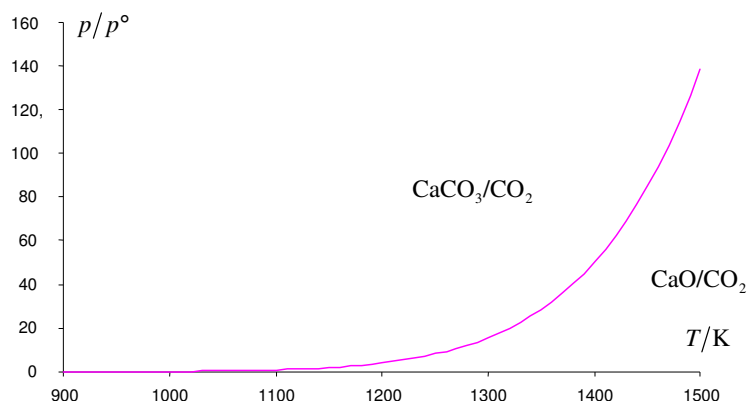


Figure 18.2 – Domaines de stabilité des espèces

## 5. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ÉTABLIS EN SOLUTION AQUEUSE

Le traitement des réactions en solution aqueuse est *a priori* beaucoup plus complexe qu'en phase gazeuse. En effet, si l'usage du modèle des gaz parfaits est fréquemment légitime, il est rarement possible de considérer que les solutions aqueuses sont suffisamment diluées pour que le potentiel chimique d'un soluté s'exprime aisément en fonction de la seule concentration molaire de celui-ci.

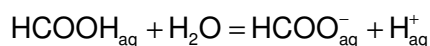
Néanmoins, les calculs ne sont aisés à développer que dans le modèle des solutions infiniment diluées, dans lequel nous nous plaçons délibérément, comme nous l'y invite aimablement le programme officiel. Néanmoins, nous nous souviendrons toujours, notamment en pratique expérimentale, que l'exploitation des mesures est délicate.

En solution aqueuse nous sommes amenés à distinguer le solvant du ou des solutés :

- l'activité du solvant est prise égale à 1 ;
- l'activité d'un soluté s'exprime relativement à l'état standard « dilution infinie » par la relation  $a_k = c_k / c^\ominus$ .

NOTE : rappelons que le coefficient d'activité d'une espèce chargée est notablement différent de 1 dès que la force ionique de la solution dépasse  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et, qu'au delà d'une force ionique  $I = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , nous ne savons plus fournir d'expression explicite permettant de déterminer sa valeur. Il est donc inutile (et même fallacieux) d'afficher des résultats numériques avec un nombre de chiffres significatifs supérieur à 3 car la prise en compte du caractère non infiniment dilué des solutions agit souvent sur la première décimale du résultat.

Prenons l'exemple de la dissociation d'un acide faible comme l'acide méthanoïque. L'équation de réaction correspondante s'écrit :



Dans la suite de l'exposé, pour la simplification des notations, nous ne mentionnons plus les indices (aq). Dans le modèle adopté, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{\frac{c_{\text{H}^+}}{c^\ominus} \frac{c_{\text{HCOO}^-}}{c^\ominus}}{\frac{c_{\text{HCOOH}}}{c^\ominus} \cdot 1} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCOO}^-}}{c_{\text{HCOOH}} \cdot c^\ominus}$$

- **REMARQUE** : malheureusement, l'usage le plus courant est d'omettre  $c^\ominus$  dans les expressions de ce type. Le symbole  $c_X$  désigne alors, selon le contexte, soit la concentration molaire de l'espèce  $X$ , soit la valeur numérique de cette grandeur exprimée dans l'unité de  $c^\ominus$ . Comme dans pratiquement tous les cas, nous utilisons comme unité la *mole par litre*, la valeur numérique de la concentration standard est prise égale à  $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ce qui permet dans les calculs numériques de ne pas la faire apparaître.

Dans le modèle des phases condensées sans volume, où le potentiel chimique ne dépend pas de la pression, la constante d'équilibre s'identifie au quotient de réaction à l'équilibre chimique et nous écrivons la condition d'équilibre chimique :

$$K^\ominus(T) = \frac{(c_{\text{H}^+})_{\text{eq}} \cdot (c_{\text{HCOO}^-})_{\text{eq}}}{(c_{\text{HCOOH}})_{\text{eq}} \cdot c^\ominus}$$

Dans le cours de première année, cette constante a été notée  $K_A$ , constante d'acidité de l'acide méthanoïque en solution aqueuse.



**ATTENTION !** La détermination expérimentale de la constante d'acidité, comme d'ailleurs de toute constante d'équilibre en solution aqueuse, pose de très grandes difficultés. En effet, l'expression précédente n'est valable qu'à très grande dilution et il est tout à fait illusoire de l'appliquer si nous travaillons avec des solutions dont la concentration molaire est supérieure à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ou en présence d'ions réputés indifférents. Il faut donc procéder par extrapolation des valeurs expérimentales à dilution infinie ou travailler dans des conditions où les valeurs des coefficients d'activité sont connues ou calculables. Nous déterminons ainsi fréquemment, en séance de travaux pratiques, des constantes d'équilibre « à une force ionique donnée », en imposant cette dernière par une forte concentration d'électrolyte indifférent comme le perchlorate de sodium ou, plus simplement, le chlorure de potassium quand les ions chlorure peuvent être considérés comme chimiquement inertes.

NOTE : il est clair que le « produit des concentrations à l'équilibre » n'est une constante que dans le cadre du modèle des solutions très diluées. Il ne faut donc pas s'étonner de trouver différentes valeurs numériques pour cette « constante », car la seule vraie constante est le produit des activités à l'équilibre<sup>(1)</sup>, dans le modèle des solutions où les corps purs ont un volume molaire nul.

Remarquons enfin que si nous étudions un équilibre en solution aqueuse ne faisant pas intervenir explicitement le solvant, le traitement du problème est tout à fait analogue à celui réalisé en phase gazeuse (à condition de se limiter aux solutions très diluées bien entendu). En effet, il suffit dans l'expression du quotient de réaction de remplacer le terme  $p_k/p^\ominus$  par  $c_k/c^\ominus$ .

## 6. RÉACTIONS DE FORMATION DE SOLIDES EN SOLUTION AQUEUSE

Intéressons-nous au problème suivant, dont nous avons proposé l'étude dans le cours de première année : que se passe-t-il lorsque nous mélangeons une solution aqueuse

<sup>(1)</sup> Le terme complémentaire  $\prod \gamma_k^{v_k}$  dépend en effet de la force ionique de la solution, que l'expérimentateur essaye au moins de maintenir constante dans une détermination expérimentale.

de nitrate de calcium et une solution aqueuse de sulfate de sodium ?

## 6.1. Modélisation

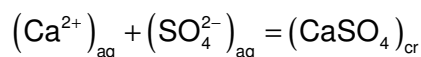
Cette étape est en fait la plus délicate.

Il nous faut identifier toutes les espèces chimiques impliquées dans l'évolution du système et écrire les équations de réaction correspondantes. Très souvent, nous faisons des approximations consistant à négliger l'intervention d'espèces en quantité très faibles devant les quantités apportées, de façon à ce que le calcul soit réalisable sans moyens sophistiqués et que la résolution numérique du problème étudié ne se transforme pas en manipulation de méthodes d'approximation numériques...

Ces approximations sont fréquemment fondées sur des considérations de bon sens. Par exemple, l'introduction de constituants à caractère exclusivement acide en solution aqueuse ne pourra jamais conduire à une solution de pH supérieur à 7. Il n'y a donc pas à « vérifier des hypothèses », comme une lecture superficielle pourrait le laisser croire. Nous vérifions simplement si le calcul mené avec des approximations *a priori* raisonnables ne conduit à aucune contradiction interne.

Si tel n'est pas le cas, il nous faudra recourir aux moyens informatiques. Par ailleurs, comme nous l'impose le programme, nous nous plaçons dans le modèle des solutions très diluées, en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique des espèces en phase condensée.

Dans la situation étudiée, nous *considérons* que la seule équation par laquelle le système peut évoluer est la formation de sulfate de calcium solide :



Ce faisant, nous négligeons :

- le caractère très faiblement basique de l'ion sulfate (le  $pK_A$  du couple  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  est voisin de 2) : c'est une approximation tout à fait légitime, validée par l'expérience (le pH de la solution est voisin de 7, donc la concentration des ions hydrogénosulfate est *a priori* négligeable devant la concentration en ions sulfate),
- la présence de paires d'ions intimes  $(\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})_{\text{aq}}$  : cette hypothèse est beaucoup plus critiquable mais nous l'envisageons pour la simplicité des calculs,
- la présence de dioxyde de carbone, qui agirait légèrement sur le pH de la solution et risquerait de faire intervenir la précipitation de carbonate de calcium : il suffit, pour que cette hypothèse soit légitime, de travailler sous atmosphère inerte.

La littérature fournit la valeur du « produit de solubilité » du sulfate de calcium ( $pK_s = 4,0$  à une température de 298 K) qui est la constante d'équilibre de l'équation de dispersion des ions constitutifs du solide. La constante d'équilibre de l'équation envisagée vaut donc l'inverse du produit de solubilité.

- REMARQUE : en séance de Travaux Pratiques, dans une détermination expérimentale du produit de solubilité du sulfate de calcium par mesure de la solubilité de ce constituant, nous ne pourrions ni valider la seconde approximation ni négliger le caractère non infiniment dilué des solutions.



## 6.2. Mise en équation

Les concentrations apportées sont les quotients des quantités de matière introduites par le volume de la solution.

Notons  $c_1$  et  $c_2$  les concentrations *apportées* respectivement en ions calcium et en ions sulfate. Pour déterminer l'évolution du système, nous calculons l'affinité chimique de la réaction de précipitation et nous déterminons son signe. Pour cela, nous supposons que le système contient une quantité infime de sulfate de calcium solide, quantité suffisante pour assurer une activité définie et unitaire de ce constituant, mais négligeable devant les quantités de matière apportées. Nous avons alors la relation :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q_r} = RT \ln \frac{K_s^{-1}}{\left(\frac{c_1}{c^\ominus}\right)^{-1} \left(\frac{c_2}{c^\ominus}\right)^{-1}} = RT \ln \frac{c_1 \cdot c_2}{c^{\ominus 2} K_s}$$

Trois situations mutuellement exclusives sont possibles :

—  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c^{\ominus 2}} < K_s$

L'affinité chimique est négative et la réaction évolue dans le sens de dissolution du solide. La faible quantité de sulfate de calcium disparaît, ce qui signifie que, globalement, le système n'évolue pas : le mélange des solutions ne conduit pas à la précipitation du sulfate de calcium.

—  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c^{\ominus 2}} = K_s$

L'affinité chimique est nulle et le système est en équilibre, il ne se passe rien.

—  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c^{\ominus 2}} > K_s$

L'affinité chimique est positive et la réaction évolue dans le sens de la précipitation du sulfate de calcium.

Nous retrouvons ainsi les résultats que nous avons admis en première année :

**Un état stable du système correspond à  $\frac{c_1 \cdot c_2}{c^{\ominus 2}} \leq K_s$**

Si la composition du système évolue avec précipitation du solide ( $c_1 c_2 > K_s c^{\ominus 2}$ ), nous savons que dans l'état final, le solide coexiste avec les ions qui le constituent et que les concentrations à l'équilibre vérifient la relation  $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T)$  soit :

$$\frac{(c_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{éq}} \cdot (c_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{éq}}}{c^{\ominus 2}} = K_s$$

## 7. VARIANCE DES SYSTÈMES EN ÉQUILIBRE CHIMIQUE



**ATTENTION !** La notion de variance ne concerne que des systèmes en équilibre thermodynamique, pour lesquels les équilibres chimiques et physiques invoqués sont établis.

## 7.1. Objectifs et modélisation

L'objectif est de préciser le **nombre de degrés de liberté** d'un système en équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le nombre de **paramètres intensifs indépendants** dont le choix est libre pour l'expérimentateur, dans des conditions d'évolution définies.

Le système est supposé décrit par un nombre  $n$  de constituants chimiques, dispersés éventuellement dans plusieurs phases en équilibre. Il y a par conséquent  $N$  constituants physicochimiques. Dans certaines situations, une espèce chimique peut être présente dans deux phases simultanément (cette situation est délicate à traiter et ne fera l'objet que d'exercices).

Les transformations chimiques sont modélisées par un ensemble de  $r$  équations de réactions indépendantes entre constituants chimiques et, en tout,  $R$  équations indépendantes faisant intervenir les espèces physicochimiques. La recherche du nombre minimal d'équations de réaction nécessaires à la description du système peut être systématique, à l'aide des outils de l'algèbre linéaire [chapitre I1].

## 7.2. Définitions

### *Paramètres intensifs de description*

Nous distinguons deux catégories de paramètres intensifs :

☞ Une espèce physicochimique est une espèce chimique dans une phase donnée.

- **les paramètres « physiques »**, comme la pression, la température, éventuellement le potentiel électrique, le champ magnétostatique, la tension superficielle, etc.
- **les paramètres de composition** : ce sont les fractions molaires des différentes espèces physicochimiques ☞ intervenant dans l'ensemble des équations qui traduisent l'évolution de la composition du système.
- REMARQUE : en phase gazeuse, il est courant d'utiliser les pressions partielles pour décrire la composition du système. Mais comme ce paramètre renferme deux informations, l'une liée à la composition du système, l'autre étant la pression totale donc un paramètre « physique », il est maladroit de décrire la composition de la phase gazeuse à l'aide des pressions partielles.

### *Systèmes de même espèce*

#### Définition

**Deux systèmes de même espèce sont constitués des mêmes espèces physicochimiques, c'est-à-dire des mêmes espèces chimiques dans les mêmes phases, pour un modèle de description donné.**

Ils diffèrent donc, soit par la *composition quantitative* des différentes phases, soit par les valeurs des paramètres intensifs physiques comme la pression ou la température.

**Nombre de constituants indépendants dans l'ensemble des systèmes de même espèce****Définition**

**Le « nombre de constituants indépendants » dans l'ensemble des systèmes de même espèce est défini comme le nombre minimum de constituants physicochimiques qui permettent d'engendrer, par les transformations physicochimiques traduites par les équations de réaction envisagées dans la description du système, la totalité des constituants physico-chimiques.**

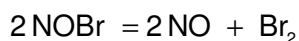
✂ Qui ne sont pas combinaisons linéaires les uns des autres.

✂ Dans cette modélisation, nous négligeons la dimérisation de NO.

Le nombre de constituants indépendants  $c$  est donné par la valeur de la différence entre le nombre de constituants physicochimiques  $N$  et le nombre  $R$  d'équations de réaction physicochimiques indépendantes ✂. Il est aussi égal au nombre de constituants chimiques  $n$  diminué du nombre  $r$  d'équations de réaction chimiques indépendantes.

Prenons l'exemple du système constitué de dibrome, de bromure de nitrosyle NOBr et de monoxyde d'azote NO ✂. Le dibrome est gazeux si sa pression partielle est inférieure à sa pression de vapeur saturante. Dans le cas contraire, il est présent sous forme liquide et sous forme vapeur. Le monoxyde d'azote et le bromure de nitrosyle sont gazeux. Nous assimilons la phase gazeuse à un mélange parfait de gaz parfaits.

L'équation de réaction entre espèces purement chimiques est unique. Nous l'écrivons sous la forme :



Les systèmes sont de deux espèces distinctes :

- soit ils contiennent du dibrome sous forme exclusivement gazeuse,
- soit le dibrome est en équilibre liquide-vapeur.

Dans le premier cas, un seul constituant ne peut engendrer l'ensemble des systèmes : en effet, ce constituant devrait être NOBr (il manque un élément chimique dans chacun des deux autres). Mais le bromure de nitrosyle ne peut engendrer par sa décomposition en dibrome et monoxyde d'azote que des systèmes où les quantités de matière de ces constituants sont dans le rapport 1/2. Le nombre de constituants indépendants  $c$  est donc ici égal à 2, nombre de constituants (égal à 3) diminué du nombre d'équations chimiques (égal à 1).

Si le système comporte du dibrome liquide, la réponse est identique. Il faut ici deux équations de réaction physicochimiques, indépendantes, pour décrire l'évolution de toutes les quantités de matière, par exemple :



La différence entre nombre d'espèces physicochimiques (4) et nombre d'équations physicochimiques indépendantes (2) reste égale à 2.

**Déplacement – Rupture d'un équilibre**

Considérons un système en équilibre thermodynamique, où les équilibres chimiques sont établis, auquel nous faisons subir une perturbation en modifiant l'un des paramètres d'état, intensif ou extensif. Le système évolue alors pour retrouver un

nouvel état d'équilibre thermodynamique.

### Définition

**Si le nouvel état d'équilibre correspond à un système de même espèce que le système initial, nous dirons qu'il y a eu un *déplacement d'équilibre*.**

**Si, en revanche, le nouvel état d'équilibre correspond à un système d'une autre espèce (il y a eu disparition ou apparition d'une espèce physicochimique), nous dirons qu'il y a eu *rupture d'équilibre*.**

### Facteur d'équilibre

### Définition

**Un *facteur d'équilibre* est un paramètre de description du système dont une modification engendre soit un déplacement, soit une rupture d'équilibre pour le système initialement en équilibre.**

Prenons deux exemples pour illustrer cette définition.

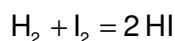
Considérons les systèmes de même espèce comportant, en équilibre, du carbone graphite et les oxydes de carbone CO et CO<sub>2</sub>. La phase gazeuse est supposée idéale. L'évolution de la composition du système est régie par l'équation de BOUDOUARD :



Les paramètres intensifs de description sont la pression  $p$ , la température  $T$  et les fractions molaires  $y(\text{CO})$  et  $y(\text{CO}_2)$ . La fraction molaire en carbone, constituant pur dans sa phase, est égale à 1.

L'expérience montre que la modification de l'un quelconque de ces paramètres (autre que la fraction molaire en carbone qui ne peut être modifiée sans adjonction d'un autre constituant auquel il serait miscible) engendre une modification de l'état du système. Chaque paramètre intensif de description est facteur d'équilibre.

Considérons maintenant les systèmes de même espèce comportant en équilibre, en phase gazeuse, du dihydrogène H<sub>2</sub>, du diiode I<sub>2</sub> et de l'iodure d'hydrogène HI. La phase gazeuse est supposée idéale. L'évolution de la composition du système est régie par l'équation de réaction :



Les paramètres intensifs de description sont la pression  $p$ , la température  $T$  et les trois fractions molaires en phase gazeuse. Dans le modèle de description que nous avons choisi, le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{y_{\text{HI}}^2}{y_{\text{I}_2} \cdot y_{\text{H}_2}}$$

Nous voyons qu'une modification de la pression n'entraîne aucune modification du quotient de réaction. Un système initialement en équilibre, subissant une modification de pression, reste donc en équilibre car l'affinité chimique reste nulle après la perturbation. Ainsi, nous constatons que la pression totale n'est pas facteur d'équilibre.



**ATTENTION !** Le raisonnement que nous avons développé n'est peut-être plus correct si la phase gazeuse n'a plus un comportement idéal, notamment aux fortes pressions. En effet, le quotient de réaction s'exprime alors à l'aide des fugacités et non des pressions partielles, et l'expression peut faire intervenir la pression.

### 7.3. Définitions de la variance

Nous nous intéressons plus précisément à la « variance de l'ensemble des systèmes de même espèce » en équilibre physique.

#### Définition explicite de la variance

Soit un système en équilibre thermodynamique décrit, dans un modèle précisé, par le choix de  $X$  paramètres intensifs non indépendants : pression, température et fractions molaires des différents constituants. Le nombre  $X$  est donc égal à :

$$X = N + 2$$

où  $N$  représente le nombre de fractions molaires, donc le nombre d'espèces physico-chimiques présentes dans le système.

Entre ces différents paramètres existent *a priori*  $Y$  relations :

- $R$  relations traduisant l'établissement des équilibres physiques ou chimiques :
  - pour les équilibres physiques indépendants, du type  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ,
  - pour les équilibres chimiques indépendants, du type  $Q_{r,i,\text{éq}} = K_i^\circ(T)$
- $\Phi$  relations entre fractions molaires au sein d'une même phase  $\alpha$ , du type  $\sum_i x_i^\alpha = 1$ ,  $\Phi$  étant le nombre de phases distinctes du système.

#### Variance de l'ensemble des systèmes de même espèce

**Le nombre  $X - Y$  s'il est positif ou nul, représente le nombre de paramètres intensifs indépendants de description dont l'opérateur peut fixer arbitrairement les valeurs sans que les  $Y$  relations cessent d'être vérifiées (donc sans que le système quitte son état d'équilibre). Ce nombre  $v = X - Y$  est appelé *variance du système en équilibre et des systèmes de même espèce*.**

Un système de variance nulle sera dit *zérovariant* : dans une telle situation, le système d'espèce donnée n'existe que pour un seul ensemble de valeurs des paramètres de description.

Un système de variance égale à 1 est dit *monovariant* : fixer un seul paramètre intensif détermine les valeurs de tous les autres. Tel est le cas, dans les mêmes hypothèses, du système constitué par un corps pur présent sous deux phases en équilibre (*cf* cours

de physique de PCSI) ou d'un système de deux constituants chimiques existant sous trois phases liquide, liquide et vapeur [chapitre I5]

Un système de variance 2 sera *divariant*, etc.

Une autre formulation pour la définition de la variance est la suivante :

### Variance de l'ensemble des systèmes de même espèce

**La variance de l'ensemble des systèmes en équilibre de même espèce est le nombre de paramètres intensifs de description qui peuvent subir des variations *indépendantes* au cours des *déplacements* d'équilibre d'un système de l'espèce donnée.**

- REMARQUE : ce nombre  $\nu$  est à la fois un nombre *maximal* et un nombre *minimal*. La fixation des valeurs de  $\nu$  paramètres *indépendants* détermine parfaitement et sans ambiguïté un système donné. Les valeurs des autres paramètres dépendant des premiers sont calculables.
- La fixation d'un nombre de paramètres *indépendants* inférieur à  $\nu$  ne permet pas la détermination des valeurs des autres paramètres et le système n'est pas défini :  $\nu$  est donc le *nombre minimal de paramètres indépendants dont il faut définir la valeur* pour définir l'état du système d'espèce donnée en équilibre.
- La fixation arbitraire d'un paramètre supplémentaire fait sortir de l'ensemble des systèmes de cette espèce : il y a rupture d'équilibre par disparition d'un composant ou d'une phase ou bien le système ne peut exister.  $\nu$  représente donc le *nombre maximal de paramètres intensifs indépendants dont l'opérateur peut fixer arbitrairement les valeurs*, dans un modèle donné, pour définir un système en équilibre d'espèce donnée.

## 7.4. Modes de calcul de la variance d'un système

Limitons-nous dans cette sous-section à des systèmes ne contenant pas d'entités chargées en solution aqueuse. D'autres cas seront abordés en exercice.

Soit un système en équilibre thermodynamique décrit, dans le modèle précédemment décrit, par le choix de  $X$  paramètres intensifs non indépendants : pression, température et fractions molaires des différents constituants. L'évolution de ce système est décrite par  $R$  équations physicochimiques de réaction indépendantes.

### Calcul direct

Nous recensons simplement :

- les paramètres de description,
- les relations indépendantes qui existent entre ces paramètres.

Nous calculons la valeur de la variance en effectuant la différence de ces deux nombres :

$$\nu = N + 2 - (\Phi + R)$$

C'est **la** méthode à préférer car elle est très simple. Elle oblige à effectuer la modélisation et permet de faire la différence entre les paramètres sur lesquels l'opérateur peut agir et ceux dont la valeur est imposée par le système et sur lesquels l'opérateur n'a pas de prise (fractions molaires dans des corps purs, par exemple).

### **Règle des phases (théorème de GIBBS)**

Considérons un système d'espèce donnée, le plus général possible, pour lequel il n'y a pas de relations particulières imposées par l'opérateur. Ce système est constitué de  $N$  espèces physicochimiques et il existe  $R$  équations de réaction indépendantes qui traduisent l'évolution de la composition du système.

Nous savons que le nombre de constituants indépendants  $c$  est calculé par la relation  $c = N - R$ . Nous en déduisons la formule de GIBBS :

$$v = c + 2 - \Phi$$

- REMARQUE : il vaut mieux éviter d'appliquer « brutalement » cette formule car elle masque souvent la complexité éventuelle du système et limite les possibilités d'interprétation du résultat numérique obtenu.

## **7.5. Systèmes particularisés**

Nous avons jusqu'à présent considéré le système le plus général, sans tenir compte d'éventuelles relations ou conditions que l'opérateur pouvait imposer. Il est clair que si certains paramètres sont fixés par l'opérateur (le plus facile est d'imposer les valeurs des paramètres physiques, pression et température), la variance réelle du système chute d'une unité par paramètre fixé. Nous introduisons alors la variance particularisée  $v'$  qui est le nombre maximal de paramètres réellement libres dont l'opérateur peut faire varier indépendamment les valeurs sans qu'il y ait rupture de l'équilibre. Si tous les paramètres intensifs sont facteurs d'équilibre, ce nombre mesure le « nombre de degrés de liberté » du système, dans les conditions imposées par l'opérateur.

## **7.6. Exemples de mise en œuvre**

### **Premier exemple**

Reprenons l'exemple du système constitué de dibrome, de bromure de nitrosyle NOBr et de monoxyde d'azote NO tous gazeux, en l'absence de dibrome liquide.

Une seule équation de réaction suffit pour décrire l'évolution de la composition de ce système :  $2 \text{NOBr} = 2 \text{NO} + \text{Br}_2$

Les paramètres intensifs de description sont :

- les paramètres physiques, pression  $p$  et température  $T$ ,
- les fractions molaires des divers constituants, au nombre de 3.

Les relations indépendantes entre paramètres intensifs sont :

- la traduction du caractère ternaire de la phase gazeuse :  $x_{\text{NO}} + x_{\text{NOBr}} + x_{\text{Br}_2} = 1$
- la condition d'équilibre chimique :  $Q_{\text{éq}} = K^\circ(T)$

La variance du système le plus général est donc égale à  $5 - 2$  : le système est *trivariant*.

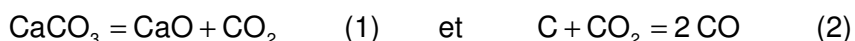
Le résultat obtenu par application du théorème de GIBBS est bien entendu identique :  $\nu = 2 + 2 - 1$

Dans le cas particulier où le système en équilibre est engendré par la décomposition de bromure de nitrosyle, la stœchiométrie de l'équation impose la condition :  $x(\text{NO}) = 2 x(\text{Br}_2)$ . Il se rajoute alors une relation supplémentaire et la variance du système ainsi particularisé n'est plus égale qu'à 2. Cela signifie que seules les valeurs de deux paramètres intensifs parmi les 5 peuvent être librement choisies. Comme la pression et la température sont toutes deux facteurs d'équilibre ( $\sum_{k,\text{gaz}} \nu_k = 1$ ) et  $\Delta_r H^\circ \neq 0$ ), le nombre de degrés de liberté du système est bien égal à 2.

### Second exemple

Considérons le système obtenu à partir de carbonate de calcium solide en présence de carbone. L'analyse montre que les constituants chimiques sont le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , le carbone graphite  $\text{C}$ , l'oxyde de calcium solide  $\text{CaO}$  et les deux oxydes de carbone gazeux  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . Les solides ne sont pas miscibles.

Deux équations de réaction indépendantes suffisent pour décrire l'évolution d'un tel système, par exemple :



Le nombre de constituants indépendants est ici égal à 3. Pour calculer la valeur de la variance du système le plus général en équilibre chimique, nous procédons selon la méthode indiquée dans la sous section précédente.

Le nombre de paramètres intensifs de description est égal à 7 : 5 fractions molaires (chaque constituant est présent dans une seule phase) et les deux paramètres physiques, pression et température.

Les relations qui existent entre ces paramètres sont les suivantes :

$$x_{\text{C}} = 1 \quad x_{\text{CaCO}_3} = 1 \quad x_{\text{CaO}} = 1 \quad (\text{ces corps sont purs dans leur phase})$$

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} = 1 \quad Q_{r1,\text{éq}} = K_1^\circ(T) \quad Q_{r2,\text{éq}} = K_2^\circ(T)$$

Il y a donc 6 relations indépendantes, ce qui conduit à une variance égale à 1. Ainsi, par exemple, si la pression totale est imposée dans le système, toutes les valeurs des paramètres intensifs sont déterminées. Nous pouvons le vérifier en explicitant les deux conditions d'équilibre, qui s'écrivent respectivement, dans les modèles usuels (les indices « éq » sont omis par souci de lisibilité) :

$$K_1^\circ(T) = y_{\text{CO}_2} \frac{p}{p^\circ} \quad \text{et} \quad K_2^\circ(T) = \frac{y_{\text{CO}}^2}{y_{\text{CO}_2}} \frac{p^\circ}{p} = \frac{(1 - y_{\text{CO}_2})^2}{y_{\text{CO}_2}} \frac{p^\circ}{p}$$

En remplaçant dans la seconde expression la fraction molaire en dioxyde de carbone par  $K_1^\circ(T)p^\circ/p$ , nous obtenons une relation qui nous permet implicitement de déterminer la valeur de la température en fonction de celle de la pression. Une fois  $T$  connue, la détermination des valeurs des fractions molaires est immédiate.

Il est clair que l'application de la formule de GIBBS aurait donné le même résultat, puisque le nombre de constituants indépendants  $c$  est égal à 3 et que le nombre de phases  $\Phi$  vaut 4.



- REMARQUE : il aurait été possible de ne pas considérer les fractions molaires des solides comme des paramètres de description puisque leurs valeurs sont imposées par la modélisation (les solides sont réputés non miscibles). Le nombre de paramètres intensifs aurait été de 4, le nombre de relations de 3 et la variance aurait bien entendu conservé sa valeur unitaire.

Considérons maintenant un système particulier, engendré à partir de carbonate de calcium et de carbone comme seuls constituants. Cette particularisation induit-elle une modification de la valeur de la variance ou, plus précisément, du nombre de degrés de libertés du système ?

Introduisant les avancements  $\xi_1$  et  $\xi_2$  des deux équations de réaction, nous écrivons les quantités de matière des différents constituants dans le tableau ci-après. Même s'il existe une relation entre quantités de matière :  $n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2) + 1/2 n(\text{CO})$ , elle ne peut être transformée en relation entre paramètres intensifs car elle fait intervenir les quantités de matière de composés n'appartenant pas à la même phase. La variance du système ne change donc pas et reste égale à 1.

constituant	$\text{CaCO}_3$	C	CaO	CO	$\text{CO}_2$
état initial	$n_0$	$n_1$	0	0	0
état d'équilibre	$n_0 - \xi_1$	$n_1 - \xi_2$	$\xi_1$	$2 \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$