

VARIANCE

I. Définitions

On appelle **facteur d'équilibre** d'un système physico-chimique tout paramètre d'état **intensif** de ce système dont la variation modifie la position de l'équilibre.

Exemples : P, T, fractions molaires, pressions partielles, concentrations.

La **variance** d'un système physico-chimique est le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaires et suffisants à la détermination de l'équilibre (ou paramètres intensifs indépendants).

C'est donc le nombre de « degrés de liberté » du système.

Pour déterminer cette variance, il faut dénombrer les paramètres intensifs, p, puis compter le nombre de relations qui les relient, r ; la variance, v vaut alors $v = p - r$

Notons, comme nous le démontrerons plus loin, que :

- Si l'équilibre étudié est athermique, $\Delta_r H^\circ = 0$, la température n'est pas facteur d'équilibre.
- Si $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$, la pression n'est pas facteur d'équilibre.

II. Exemples :

- Nous avons déjà vu que pour tout équilibre de changement d'état la variance est égale à 1 : P et T sont facteurs d'équilibre et sont reliés par :

$$\mu_{\text{phase 1}}(T, P) = \mu_{\text{phase 2}}(T, P)$$

R : Si l'équilibre entre phases n'est pas établi, P et T peuvent varier indépendamment l'une de l'autre ; le système a alors deux degrés de liberté, il est divariant.

- $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

La pression totale, les trois pressions partielles et la température sont facteurs d'équilibre : $p = 5$.

Il existe $r = 2$ relations entre ces paramètres : $P = \sum_i P_i$ ainsi que la loi d'action de masse reliant $K^\circ(T)$ et les pressions partielles à l'équilibre.

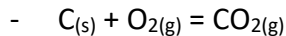
La variance du système est trois.

- $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} = \text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

La pression totale, la pression partielle de l'eau et la température sont facteurs d'équilibre : $p = 3$

Il existe $r = 2$ relations entre ces paramètres :

La pression partielle de l'eau est égale à la pression totale et $K^\circ(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}$; la variance est donc égale à 1.



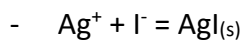
La pression totale, les deux pressions partielles et la température sont, *a priori*, facteurs d'équilibre.

Il existe une relation entre les pressions partielles et la température : $K^{\circ}(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$ et une entre les pressions partielles et P.

Cependant $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$: La pression n'est donc pas facteur d'équilibre. La variance (parfois qualifiée de *réduite* et notée alors v') vaut donc $v' = 1$.

R : On peut aussi dire dès le début du raisonnement : $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$ donc la pression n'est pas facteur d'équilibre.

Les facteurs d'équilibre sont x_{O_2} , x_{CO_2} et T ; or $\sum_i x_{i,gaz} = 1$ et $K^{\circ}(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = \frac{x_{CO_2}}{x_{O_2}}$; la variance vaut alors $v' = 3 - 2 = 1$.



Cette réaction a lieu en phase condensée (solution aqueuse et phase solide) : l'absence de gaz entraîne que la pression n'est pas facteur d'équilibre.

Cette réaction est athermique, la température n'est pas, non plus, facteur d'équilibre.

Il faut connaître les deux concentrations, qui sont liées par l'écriture de la constante d'équilibre lorsque le précipité est présent ; la variance vaut donc $v = 2 - 1 = 1$.

R : Notons que si les deux espèces Ag^+ et I^- sont présentes mais pas le précipité, les deux concentrations peuvent varier indépendamment l'une de l'autre : le système est alors divariant.



Nous avons vu que la variance du système est $v = 3$.

Supposons que les conditions initiales correspondent aux proportions stœchiométriques des réactifs.

Alors à tout instant, et donc à l'équilibre, ces proportions sont conservées : il s'ajoute une relation entre les facteurs d'équilibre : $P_{O_2} = \frac{1}{2} P_{H_2}$.

La variance n'est alors plus que $v' = 2$ (ici aussi qualifiée parfois de variance réduite).

On voit en fait que l'expérimentateur a « utilisé » un des degrés de liberté pour imposer une contrainte supplémentaire (stœchiométrie ici).