

# Chapitre 4 : Notion et loi des équilibres chimiques

## 4.1. Introduction : notion de réaction totale et de réaction limitée

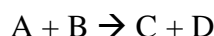
Pour un processus spontané ou irréversible  $\Delta G < 0$  et pour un processus réversible  $\Delta G = 0$ . Dans le cas d'une évolution spontanée, il s'agit d'une évolution vers un état d'équilibre accompagnée d'une décroissance d'enthalpie libre. L'état d'équilibre sera atteint lorsque l'enthalpie libre  $G$  présentera un minimum soit  $dG = 0$ .

Pour une réaction chimique, l'équilibre chimique sera atteint lorsque  $\Delta G = 0$ .

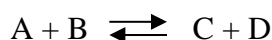
- ✚ L'équilibre chimique est un état final particulier d'une évolution où il y a coexistence de tous les constituants participant à la réaction chimique considérée. A l'équilibre toutes les caractéristiques restent constantes au cours du temps.

Pour la réaction  $(A + B \rightarrow C + D)$ , plusieurs cas peuvent se présenter.

- ✚ à l'état final, on trouve seulement C et D, la réaction est dite **totale** et s'écrit :

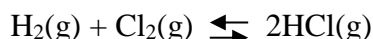


- ✚ à l'état final on trouve A, B, C et D, on a un **équilibre chimique** qu'on écrit :

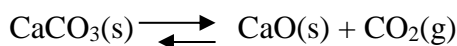


Il existe plusieurs types d'équilibres chimiques :

- ✚ L'équilibre **homogène** où A, B, C et D sont dans une seule phase solide, liquide et gazeuse même au microscope optique.



- ✚ L'équilibre **hétérogène** quand il existe plusieurs phases distinctes (A, B, C et D ne sont pas dans la même phase ou les phases sont discernables).



## 4.2. Lois de Guldberg et de Waage (loi d'action de masse) et constante d'équilibre thermodynamique

### 4.2.1. Variation d'enthalpie libre accompagnant une réaction chimique

Soit la réaction :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$  se déroulant à T, l'enthalpie libre de réaction est donnée par :

$$\Delta G_T = G_f - G_i \quad \Delta rG_T = (cG_{T_C} + dG_{T_D}) - (aG_{T_A} + bG_{T_B})$$

$$= [(G_{T_C}^\circ + cRT \ln a_C) + (G_{T_D}^\circ + dRT \ln a_D)] - [(G_{T_A}^\circ + aRT \ln a_A) + (G_{T_B}^\circ + bRT \ln a_B)]$$

$$\Delta rG_T = \Delta rG_T^0 + RT \ln \left( \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right) \text{ avec } \Delta rG_T^0 = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

En Posant  $M = \left( \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$  on aura  $\Delta rG_T = \Delta rG_T^0 + RT \ln M$

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque  $\Delta rG_T = \Delta rG_T^0 + RT \ln M = 0$  ce qui donne :

✚  $M_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = K_T$  : La valeur de M pour l'état d'équilibre du système est appelée **constante d'équilibre thermodynamique Kr.**

✚  $M_{eq} = K_T = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$  est la loi des équilibres ou loi de **Guldberg et Waage**. Elle ne s'applique qu'à un système fermé en équilibre.

## 4.2.2. Quelques expressions de la Constante d'équilibre

### 4.2.2.1. Constante d'équilibre en fonction des pressions partielles

Nous sommes dans le cas d'un mélange de gaz parfait :  $a_i = \frac{P_i}{P_0}$

$$K_{P,T} = \frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^c \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} P_0^{\Delta n}$$

Si on exprime les pressions en atmosphères et si on admet que la pression  $P_0$  est la pression de référence égale 1 atm la relation précédente devient :

$$\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = K_P(T) = \exp \left( - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right)$$

### 4.2.2.2. Constante d'équilibre en fonction des concentrations

Dans le cas d'une réaction en solution :  $a_i = \frac{C_i}{C_0}$

$$K_{c,T} = \frac{\left(\frac{C_C}{C_0}\right)^c \left(\frac{C_D}{C_0}\right)^d}{\left(\frac{C_A}{C_0}\right)^a \left(\frac{C_B}{C_0}\right)^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} C_0^{\Delta n}$$

Si on prend une solution idéale avec  $C_0 = 1$  on aura  $\frac{(C_C)^c (C_D)^d}{(C_A)^a (C_B)^b} = K_C(T) = \exp - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$

#### 4.2.2.3. Relation entre des constantes

##### **Kp et Kc**

Pour tout constituant  $i$  d'un mélange gazeux,  $n_i$  étant la quantité de matière de  $i$ ,  $V$  le volume du mélange et  $P_t$  la pression totale dans le mélange, nous pouvons écrire :

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow (\sum P_i) \cdot V = (\sum n_i) \cdot RT$$

$$\frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\text{avec } (\sum P_i) = P_t \quad \text{et} \quad \frac{n_i}{\sum n_i} = \chi_i$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT = [i] \cdot RT ; \quad P_i = \chi_i \cdot P_t ; \quad P_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

En remplaçant  $P_i$  par ses différentes valeurs on retrouve d'autres expressions de la loi d'action des masses.

$$K_P(T) = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_C(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ loi d'action des masses relative à la concentration}$$

et en posant  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$  variation du nombre de moles gazeuses.

$$K_P(T) = K_C(T) \cdot (RT)^{\Delta n}$$

##### **Kp et Kx**

$$K_P(T) = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(\chi_C)^c (\chi_D)^d}{(\chi_A)^a (\chi_B)^b} (P_t)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_\chi(T) = \frac{(\chi_C)^c (\chi_D)^d}{(\chi_A)^a (\chi_B)^b} \text{ exprime la loi d'action des masses relative aux fractions molaires.}$$

$$K_P(T) = K_X(T) \cdot (P_t)^{\Delta n}$$

## **K<sub>P</sub> et K<sub>N</sub>**

$$K_P(T) = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b} \left( \frac{RT}{V} \right)^{(c+d)-(a+b)}$$

$K_N(T) = \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b}$  exprime la loi d'action des masses relatives aux nombre de moles.

$$K_P(T) = K_N(T) \cdot \left( \frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}$$

**Remarque :** A T, pour toute réaction pour laquelle  $\Delta n = 0$  on note que

$$K_P(T) = K_C(T) = K_X(T) = K_N(T)$$

D'une façon générale pour tout constituant i, on utilisera la notion d'activité notée  $a_i$  ou (i) avec :

(i) =  $a_i = \frac{P_i}{P_0}$  en phase gazeuse où  $P_0$  est la pression de référence égale  $10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$

(i) =  $a_i = \frac{\chi_i}{\chi_0}$  en phase liquide et solide où  $\chi_0$  est la fraction molaire de référence égale 1.

(i) =  $a_i = \frac{C_i}{C_0}$  en solution où i est le soluté et  $C_0 = 1 \text{ M}$  la concentration de référence

(i) =  $a_i = \gamma_i [i]$  où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité qui tend vers 1 pour les solutions infiniment diluées pour lesquelles (i) = [i] ; c'est dans cette situation nous nous placerons généralement cette année

### **Exercice d'application 4.1.**

Soit l'équilibre d'estérification en phase liquide homogène :



En déterminant le signe de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G_T$ , prévoir le sens d'évolution de cet équilibre lorsque la composition initiale du système est la suivante :

a- [acide] = 1,6M ; [alcool] = 0,4M ; [ester] = [eau] = 0,8M

b- [acide] = 0,2M ; [alcool] = 0,3M ; [ester] = 0,6M ; [eau] = 0,8M

### **4.2.3. Variation de la constante d'équilibre avec la température : Loi de Van't Hoff**

Pour toute réaction chimique, la condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta G_T^P = 0. \quad \text{soit} \quad \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln K_P = 0.$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_P \Rightarrow \ln K_P = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

$$\ln K_P = -\left(\frac{\Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0}{RT}\right)$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}$$

$$\text{✚} \quad \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad \text{qui exprime la loi isobare de Van't Hoff.}$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad \text{est la relation intégrée de Van't Hoff}$$

Qui se met sous la forme

$$\ln K_P = \frac{A}{T} + C^{te} \quad \text{où } A = -\frac{\Delta H_T^0}{R} \quad \text{et } C^{te} = \frac{\Delta S_T^0}{R}$$

En traçant la courbe donnant la variation de  $\ln K_P$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  on obtient une droite dont la pente

$$\text{est } A = -\frac{\Delta H_T^0}{R} \quad \text{et} \quad \text{l'ordonnée à l'origine est } \frac{\Delta S_T^0}{R}.$$

**Remarque :** A partir de la relation  $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$ , nous pouvons exprimer la variation de  $K_C$  avec la température.

$$\ln K_C = \ln K_P + \ln(RT)^{-\Delta n}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{d \ln K_P}{dT} + \frac{d \ln(RT)^{-\Delta n}}{dT}$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T} \cdot \left(\frac{RT}{RT}\right) \quad \text{soit} \quad \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_T^0}{RT^2}$$

$$\text{✚} \quad \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U_T^0}{RT^2} \quad \text{Loi isochore de Van't Hoff}$$

#### 4.2.4. Température d'inversion

Soit la réaction :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

La température d'inversion de cette réaction est par définition, la température  $T_i$  pour laquelle la réaction est à l'équilibre thermodynamique dans les conditions standard.

$$\Delta G^\circ = \Delta H_T^\circ - T_i \Delta S_T^\circ = 0 \quad \text{ce qui donne : } T_i = \frac{\Delta H_T^\circ}{\Delta S_T^\circ}$$

### 4.3. Loi de déplacement des équilibres chimiques

Dire qu'un système est en équilibre, c'est dire qu'il est capable de s'opposer à toute perturbation causée par la modification d'un des facteurs d'équilibre  $T$ ,  $P_t$ , composition chimique.

#### 4.3.1. Loi de LE CHATELIER

✚ Toute perturbation qui a pour effet de modifier une des variables intensives d'un système en équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui tend à s'opposer aux effets de cette perturbation.

Cette loi permet de prévoir qualitativement le sens de déplacement ( $G \rightarrow D$  ou  $D \rightarrow G$ ) d'un équilibre chimique des suites d'une modification d'une des variables intensives  $P_t$ ,  $t$  et  $\chi_i$ .

#### 4.3.2. Déplacement de l'équilibre avec la variation de $T$

##### 4.3.2.1. Approche qualitative

✚ Si la température augmente, il y a apport de chaleur et l'équilibre se déplace dans le sens de la consommation de la chaleur apportée, c'est-à-dire dans le sens endothermique.

✚ Si la température diminue, il y a disparition de chaleur et l'équilibre se déplace dans le sens de la libération de chaleur pour compenser la disparition de chaleur, c'est-à-dire dans le sens exothermique.

✚ Si la température ne varie pas, alors  $T$  est sans influence sur l'équilibre.

##### 4.3.2.2. Approche quantitative

Dans ce cas nous utiliserons la loi de VANT'HOFF

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2} \text{ (respectivement } \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^\circ_T}{RT^2} \text{ ) en remarquant que, } \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2} \text{ est la dérivée}$$

par rapport à  $T$  de  $\ln K_P$ . Cette dérivée est du signe de  $\Delta H^\circ$ .

- $\Delta H^\circ = 0, \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2} = 0$   $\ln K_P$  et  $K_P$  constantes quel que soit  $T$  qui est donc sans influence sur l'équilibre.

- $\Delta H^\circ < 0, \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2} < 0$   $\ln K_P$  est une fonction décroissante de  $T$ ,  $\ln K_P$  et  $T$  varient en sens inverse

✚ Si  $T$  augmente,  $\ln K_P$  et  $K_P$  diminuent ce signifie que l'équilibre se déplace de la  $D \rightarrow G$ .

✚ Si T diminue,  $\ln K_P$  et  $K_P$  augmentent ce signifie que l'équilibre se déplace de la G  $\rightarrow$  D.

- $\Delta H^\circ > 0, \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} > 0$   $\ln K_P$  est une fonction croissante de T,  $\ln K_P$  et T varient dans le même sens.

✚ Si T augmente,  $\ln K_P$  et  $K_P$  augmentent ce signifie que l'équilibre se déplace de la G  $\rightarrow$  D.

✚ Si T diminue,  $\ln K_P$  et  $K_P$  diminuent ce signifie que l'équilibre se déplace de la D  $\rightarrow$  G.

#### 4.3.3. Déplacement de l'équilibre avec la variation de $P_t$ .

Considérons :  $K_\chi = K_P \cdot (P_t)^{-\Delta n}$  soit  $\ln K_\chi = \ln K_P + \ln(P_t)^{-\Delta n}$

$$\frac{d \ln K_\chi}{dP_t} = \frac{d \ln K_P}{dP_t} + \frac{d \ln(P_t)^{-\Delta n}}{dP_t} \quad \text{soit} \quad \frac{d \ln K_\chi}{dP_t} = -\Delta n$$

$\frac{d \ln K_\chi}{dP_t} = -\Delta n$  la dérivée par rapport à  $P_t$  de  $\ln K_\chi$  est du signe de  $(-\Delta n)$ .

- $\Delta n = 0$ ,  $\ln K_\chi$  et  $K_\chi$  constantes quelque soit  $P_t$  qui est donc sans influence sur l'équilibre.
- $\Delta n < 0$ ,  $\ln K_\chi$  est une fonction croissante de  $P_t$ ,  $\ln K_\chi$  et  $P_t$  varient dans le même sens
  - ✚ Si  $P_t$  augmente,  $\ln K_\chi$  et  $K_\chi$  augmentent ce signifie que l'équilibre se déplace de la G  $\rightarrow$  D.
  - ✚ Si  $P_t$  diminue,  $\ln K_\chi$  et  $\ln K_\chi$  diminuent ce signifie que l'équilibre se déplace de la D  $\rightarrow$  G.
- $\Delta n > 0$ ,  $\ln K_\chi$  est une fonction décroissante de  $P_t$ ,  $\ln K_\chi$  et  $P_t$  varient en sens inverse.
  - ✚ Si  $P_t$  augmente,  $\ln K_\chi$  et  $K_\chi$  diminuent ce signifie que l'équilibre se déplace de la D  $\rightarrow$  G.
  - ✚ Si  $P_t$  diminue,  $\ln K_\chi$  et  $K_\chi$  augmentent ce signifie que l'équilibre se déplace de la G  $\rightarrow$  D.

✚ Pour une augmentation de la pression, le système évoluera dans le sens d'une diminution du nombre total de moles à l'état gazeux.

✚ Pour une diminution de la pression le système évoluera dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles à l'état gazeux.

#### 4.3.4. Déplacement de l'équilibre avec la variation de la composition chimique.

La modification de composition peut se faire de plusieurs manières et peut impliquer des constituants participant à la réaction ou non (constituant inerte).

##### 4.3.4.1. Modification de composition à P et T constantes

L'approche quantitative utilise la relation :

$$K_\chi = K_N \cdot (N)^{-\Delta n} \quad \text{soit} \quad \ln K_\chi = \ln K_N + \ln(N)^{-\Delta n}$$

- $\Delta n = 0$ , l'ajout d'un constituant participant à la réaction provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la disparition du constituant ajouté pour que  $K_N$  reste une constante.

- $\Delta n > 0$  ( $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ), l'ajout d'un constituant participant à la réaction provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la compensation des effets de ce ajout donc dans le sens de la disparition du constituant ajouté pour que  $K_N$  reste une constante. Si on ajoute par exemple A,  $n_A$  augmente et  $K_N$  et  $N^{-\Delta n}$  diminuent. Le système évolue jusqu'à ramener l'égalité  $K_X = K_N \cdot N^{-\Delta n}$
- $\Delta n < 0$  quand on ajoute un constituant participant à la réaction,, l'équilibre se déplace de façon à modérer l'augmentation du nombre de moles du constituant ajouté.

✚ A T et P constantes si on ajoute (ou enlève) un constituant qui participe à la réaction, l'équilibre est déplacé dans le sens de sa consommation (ou restitution).

✚ Si à T et P constante on ajoute un constituant inerte, N augmente :

- si  $\Delta n = 0$ , l'ajout est sans effet sur l'équilibre.
- si  $\Delta n$  différent de 0 ( $\Delta n < 0$  et  $\Delta n > 0$ ), l'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses.

#### 4.3.4.2. Modification de composition à V et T constantes

$$K_c = K_N \cdot V^{-\Delta n}$$

✚ Si on ajoute un constituant, l'équilibre se déplace dans le sens de la disparition du constituant ajouté.

✚ L'ajout d'un constituant inerte à V et T constants est sans effet sur l'équilibre.

#### Exercice d'application 4.2.

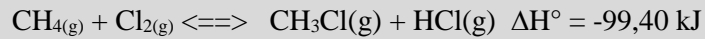
1. Pour la réaction à 25 °C  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$  avec  $\Delta G^\circ_f = -33\,280\text{J}$ 
  - a- Cette réaction évolue vers un équilibre. Calculer la constante d'équilibre K à 25 °C.
  - b- A 25 °C, on place dans une enceinte fermée 1 mole de  $N_2$ , 1mole de  $H_2$  et 1mole de  $NH_3$ . A l'instant initial le mélange gazeux à une pression totale  $P^\circ = 1\text{bar}$  dans quel sens va évoluer la réaction ?
2. A 25 °C, on met 0,05 mole de  $N_2O_4$  gazeux dans un ballon de volume constant  $V = 1\text{L}$ .  $N_2O_4$  se décompose en  $NO_2$  jusqu'à atteindre l'équilibre gazeux :
 
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A partir des enthalpies libres standard de formation de ces deux espèces on a déterminé la constante d'équilibre K de l'équilibre ci-dessus  $K = 0,14$ .

- a- Quelle est la pression initiale  $P^\circ$  dans le ballon ?
- b- Quelle est la fraction de  $N_2O_4$  qui s'est décomposée en  $NO_2$  à 25 °C à l'équilibre ?
- c- Quelle est la pression totale à l'équilibre ?



3. Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre quand :



a- la température augmente,

b-  $P_t$  diminue,

c- on ajoute  $\text{Cl}_2$  à P et T constante,

d- on ajoute de l'argon à P et T constante ?

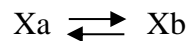
#### 4.4. Equilibre de changement d'état d'un corps pur

Tout corps peut subir un changement d'état, qui peut être :

Une fusion (solide  $\rightleftharpoons$  liquide), une vaporisation (liquide  $\rightleftharpoons$  vapeur), une sublimation (solide  $\rightleftharpoons$  gaz), un changement de variété allotropique ( structure cristalline 1  $\rightleftharpoons$  structure cristalline 2)

Dans ce cas il est possible de définir une constante d'équilibre.

D'une façon générale, quand deux phases a et b d'une mole d'un corps pur X coexistent en équilibre on peut écrire  $G_a = G_b$  (ou  $\mu_a = \mu_b$ ) et l'équilibre s'écrit :



Si on impose au système une perturbation élémentaire provoquant dT et dP, sans pour autant entraîner la disparition d'une des phase a ou b au détriment de l'autre, la condition qui exprime que le nouvel état d'équilibre est atteint s'écrit :

$$G_a + dG_a = G_b + dG_b$$

$$\text{Comme on avait } G_a = G_b \text{ alors } dG_a = dG_b$$

$$\text{Puisque } dG = V.dP - S.dT$$

$$\text{Soit : } V_a.dP - S_a.dT = V_b.dP - S_b.dT$$

$$(V_b - V_a)dP = (S_b - S_a)dT$$

$$\Delta V.dP = \Delta S.dT \text{ soit } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Ala transformation de changement d'état ,  $\text{X}_a \rightleftharpoons \text{X}_b$  correspond

$$\Delta H^\circ_{a \rightarrow b} \text{ et } \Delta S^\circ_{a \rightarrow b} \text{ avec } \Delta S^\circ_{a \rightarrow b} = \frac{\Delta H_{a \rightarrow b}}{T_{a \rightarrow b}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{a \rightarrow b}}{T_{a \rightarrow b} \Delta V}$$

d'où

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{a \rightarrow b}}{T_{a \rightarrow b} \Delta V} \quad \text{qui exprime la loi de CLAPEYRON pour le changement d'état.}$$

$\Delta H^\circ_{a \rightarrow b}$  est la chaleur latente du changement d'état  $a \rightarrow b$ .

**Cas particulier :** le changement d'état fait intervenir une phase gazeuse (supposé parfait).

*Il s'agit de la vaporisation et de la sublimation.*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{liq \rightarrow gaz}}{T_{liq \rightarrow gaz} (V_{gaz} - V_{liq})} \quad \text{avec } V_{liq} \ll V_{gaz}$$

$$V_{gaz} - V_{liq} = V_{gaz} \quad \text{et} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{liq \rightarrow gaz}}{T_{liq \rightarrow gaz} V_{gaz}}$$

$$V_{gaz} = \frac{PV}{RT} \quad \text{et} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{liq \rightarrow gaz}}{T_{liq \rightarrow gaz}} \frac{P}{RT_{a \rightarrow b}}.$$

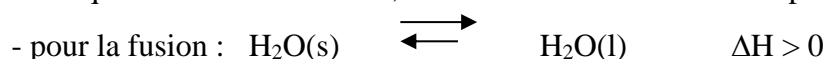
$$\frac{dP}{dT} = \Delta H^\circ \cdot \frac{P}{RT^2} \quad \text{d'où} \quad \frac{dP}{P} = d(\ln P) = \Delta H^\circ \cdot \frac{dT}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{qui est la même que la relation de VANT'HOFF puisque } K_P = P$$

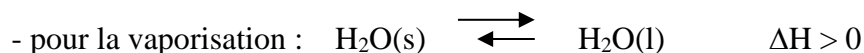
## Représentation des domaines d'existence des phases

Les états d'équilibre ( $\Delta G = 0$  c'est-à-dire  $G_a = G_b$ ) de changement d'états d'un composé peuvent être représentés par des fonctions  $P = f(T)$  dont les pentes sont toujours de type  $\frac{\Delta H^\circ}{T \Delta V}$ .

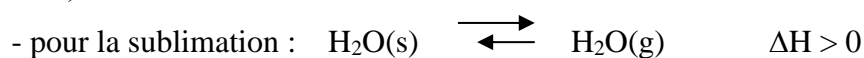
**Exemple de l'eau :** De part et d'autre des courbes on obtient des domaines de T et de P dans lesquels  $\Delta G < 0$  et  $\Delta G > 0$ , domaines où existe une seule phase.



la pente  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{T \Delta V}$  est donnée par le signe de  $\Delta V = V(l) - V(s) < 0$  ( $V(l) < V(s)$  dans le cas de l'eau).

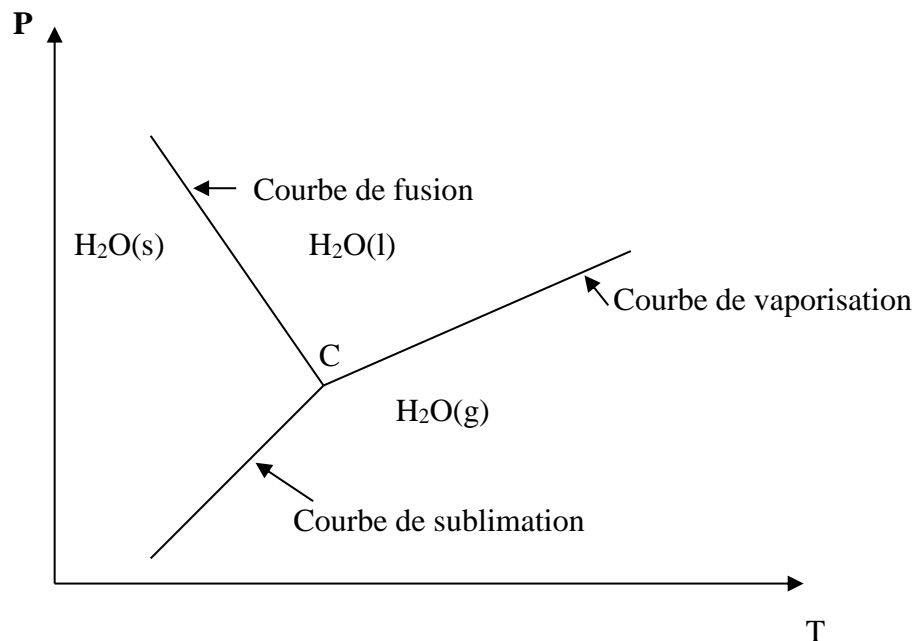


la pente  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{T \Delta V}$  est donnée par le signe de  $\Delta V = V(g) - V(l) > 0$  ( $V(l) < V(g)$  dans le cas de l'eau).



la pente  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{T \Delta V}$  est donnée par le signe de  $\Delta V = V(g) - V(s) > 0$  ( $V(s) < V(g)$  dans le cas de l'eau).

Ces différents raisonnements conduisent au diagramme ci-dessous qui indique les domaines des trois phases solide, liquide et gaz.



## 4.5. Règle des phases (Calcul de la variance d'un système)

### 4.5.1. Définition

L'état d'équilibre d'un système chimique dépend de différentes variables intensives appelées variables d'état ou facteur d'équilibre : température, pression totale, la composition chimique - concentration, pression partielle) des constituants.

Le nombre de ces variables que l'on peut fixer pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique est appelé variance  $v$  du système. Autrement dit, c'est le nombre de facteur que l'on peut modifier indépendamment sans qu'il ait rupture de l'équilibre chimique. La variance correspond au degré de liberté du système étudié.

### 4.5.2. Calcul de la variance d'un système chimique

La formule ou théorème de Gibbs permet de calculer la variance d'un système chimique :

$$\underline{v = C + 2 - \varphi}$$

Avec :

$$C = N - r \text{ ou}$$

N : le nombre total d'espèces chimiques

r : le nombre d'équation chimique indépendant reliant les espèces.

$\phi$  : le nombre de phases

2 : représente les deux variables physiques température et pression.

**Si  $v = 0$  le système est invariant**

**Si  $v = 1$  le système est monovariant ou univariant**

**Si  $v = 2$  le système est bivariant ;**

**Si  $v = 3$  le système est trivariant**

On peut aussi donner un nom au système en fonction de la valeur de C :

**C = 1 système unaire ou du premier ordre**

**C = 2 système binaire ou du deuxième ordre**

**C = 3 système ternaire ou du troisième ordre**

#### **4.5.3. Exercice d'application**

**Calculer la variance des systèmes suivants :**

