

Licence Science de la Mer et de l'Environnement

Physique Générale

Chapitre 14 : Les équilibres physiques

1 – Notion de phase

Une phase est la partie homogène d'un ensemble hétérogène. Une même phase n'a pas besoin d'être continue, elle peut être en plusieurs portions.

La notion d'homogénéité dépend de la façon dont on regarde. Le lait peut être considéré comme homogène, mais à la loupe, il apparaît hétérogène.

2 - Equilibres

Un système est en équilibre quand il subsiste identique à lui-même. L'équilibre est physico-chimique quand les compositions et les propriétés de ses phases sont invariantes.

Un équilibre est hétérogène s'il existe plusieurs phases entre lesquelles peuvent avoir lieu des échanges de matière. Il est homogène si les constituants appartiennent à une seule phase.

3 – Facteurs de l'équilibre

Ce sont par exemple : la température, la pression, les titres des solutions etc...qui peuvent provoquer la transformation du système sans modifier l'espèce.

Par exemple, une solution saturée de NaCl dans l'eau est en équilibre. Si on augmente la température, on provoque la dissolution d'une partie du sel.

4 – Equilibres réversibles

Par exemple l'équilibre liquide-vapeur : Une faible augmentation de la température vaporise du liquide. Une faible baisse de la température condense de la vapeur. C'est la même chose avec un liquide en saturation : une augmentation de température dissout la phase solide, une baisse de température dépose du solide.

L'état d'équilibre se produit quand il y a équilibre entre les deux transformations inverses. Un équilibre est dit réversible si une variation très petite de l'un des facteurs d'équilibre provoque une très petite évolution du système. Le sens change avec le sens de la variation.

Un équilibre n'est pas statique, il se produit en permanence un changement dans un sens et dans l'autre.

5 – Equilibres métastables

Par exemple, H_2 et O_2 mélangés sont en équilibre métastable. Une variation de température ou de pression ne change pas cet équilibre. Par contre si on met un catalyseur, la réaction se produit : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ en dégageant beaucoup d'énergie. Par contre il n'y a pas de retour en arrière possible.

6 – Constituants indépendants : c

Soit c le nombre de constituants indépendants. Pour un corps pur $c=1$. Par exemple un mélange eau-glace il n'y a qu'un seul constituant : $c=1$. Pour une solution avec un soluté $c=2$.

7 – La variance : v

Par exemple l'équilibre liquide-vapeur dépend de la température $p=f(T)$, un seul de ces facteurs, pression ou température suffit à modifier l'équilibre. Il est univariant : $v=1$.

Les titres des phases liquide et vapeur pendant l'ébullition d'un mélange de deux corps purs peuvent être modifiés par l'action non liée de la pression et de la température. La variance est $v=2$.

Définition :

La variance d'un système en équilibre est le nombre de facteurs d'équilibre que l'on peut faire varier arbitrairement sans changer le nombre ou la nature des phases.

8 – Règle des phases et règle de Gibbs

Gibbs a montré que la variance était reliée au nombre de constituants c et au nombre de phases : φ par la relation :

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

9 – Intérêt de la règle des phases

Par exemple dans le cas de la fusion \leftrightarrow solidification :

Un seul constituant : $c=1$

Deux phases : liquide et solide : $\varphi=2$

$$\text{Donc } v=c+2-\varphi=1$$

Une seule variable, la pression ou la température suffisent à faire déplacer l'équilibre.

10 – Classification des équilibres d'après la variance

a) Equilibres invariants : v=0

Exemple : un seul constituant $c=1$, et trois phases ; $\varphi=3$.

C'est le cas de la coexistence des trois phases : liquide-solide-gaz pour un corps pur. C'est le point triple : température et pression sont fixés.

b) Equilibres uni-variants : v=1

Exemple : un seul constituant d'un corps pur $c=1$ dans un système di-phasé $\varphi=2$.

$$v=c+2-\varphi=1$$

c) Equilibres di-variants : v=2

Exemple : vaporisation d'un mélange de deux liquides : deux composants $c=2$, et deux phases (liquide et vapeur) $\varphi=2$.

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

11 – Lois des déplacements de l'équilibre

L'évolution d'un équilibre se fait dans le sens qui rétablit un équilibre et provoque des transformations qui s'opposent à la perturbation qui les a engendrés.

a) Loi de Van't Hoff

Une élévation de température à pression constante d'un système en équilibre stable provoque une évolution qui si elle se produisait seule à pression et température constantes absorberait de la chaleur. C'est à dire une transformation endothermique.

b) Loi de Le Châtelier

Une augmentation de pression à température constante d'un système à l'équilibre stable provoque une évolution qui si elle se produisait seule à température et pression constante entraînerait une diminution du volume.