

Sur le calcul de la variance

Mohamed Jemal

Résumé La variance calculée par application de la relation de Gibbs peut être retrouvée par la méthode de dénombrement qui consiste à soustraire du nombre de variables dont dépendent les potentiels chimiques, le nombre de relations entre ces variables à l'équilibre. Dans le cas général, pour un système non réactif, ces relations découlent des égalités de potentiels chimiques dans les phases. On montre ici que pour des systèmes contenant une (ou plusieurs) phase(s) à composition(s) constante(s), le nombre de relations à l'équilibre est réduit et les relations à considérer sont d'une part les égalités de potentiels chimiques individuels et d'autre part, les égalités de combinaisons linéaires de ces derniers. Des exemples d'illustration sont donnés et les conséquences pratiques d'un calcul de variance sont développées.

Mots-clés **Variance, relation de Gibbs, phase, composition constante, relations à l'équilibre.**

Abstract Variance value which is calculated according to Gibbs phase rule can be found again by subtracting from the number of intensive parameters on which depend the chemical potentials, the number of relationships between these parameters. Generally in non-reacting systems, such relations result from the equalities between individual chemical potentials, but for systems having one (or more) constant composition(s) phase(s), the number of relationships is less and the equilibrium is governed by the equalities between the chemical potentials together with the equalities between linear combinations of the latter. Some examples are given and the practical consequences of the variance calculation are developed.

Keywords **Variance, Gibbs rule, phase, constant composition, equilibrium relationship.**

P our calculer la variance d'un système, il est nécessaire de préciser au préalable la nature de ses constituants, qui peuvent être réels ou fictifs. Ainsi par exemple, pour le système obtenu par dissolution d'un sel dans l'eau, les constituants peuvent être les ions et l'eau, ou cette dernière et le sel neutre (constituant fictif). Mais quelle que soit la manière dont on définit les constituants, la variance est la même, car le nombre de constituants indépendants est le même. Ce dernier se calcule en soustrayant du nombre de constituants celui des relations particulières qui existent entre les compositions ; relations qui traduisent des bilans de matière (par exemple, le rapport entre les concentrations des ions) et/ou qui découlent de l'application de la loi d'action de masse (dans le cas des systèmes réactifs).

Du point de vue mathématique, la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants d'un système à l'équilibre. Pour la calculer, il suffirait donc de retrancher du nombre total de paramètres intensifs le nombre de relations qui existent entre ces paramètres à l'équilibre. Ce calcul a été effectué pour la première fois en 1875-76 par Gibbs [1] pour un système ne comportant que des équilibres entre phases (systèmes non réactifs). Les variables considérées étaient la température, la pression et les potentiels chimiques des constituants. À l'équilibre, le potentiel chimique d'un constituant donné étant le même dans toutes les phases, le nombre de variables potentiels chimiques est donc égal à celui des constituants. En tenant compte de la température et de la pression, le nombre total de variables intensives est de $(p + 2)$, où p est le nombre de constituants. Ces variables sont reliées par les relations de Gibbs Duhem, en nombre égal à celui des phases (ϕ), d'où l'expression de la variance $v = p + 2 - \phi$.

Plus tard, les potentiels chimiques ont été remplacés par les fractions molaires des constituants et les relations de Gibbs Duhem par les égalités des μ_i [2]. Si l'on admet que tous les constituants sont présents dans toutes les phases

et qu'aucune composition n'est constante, le nombre de variables de composition sera de $p\phi$, et le nombre total de variables intensives $n = p\phi + 2$. D'autres variables doivent également être prises en considération dans le cas des systèmes sensibles au champ magnétique ou électrique et des systèmes divisés et colloïdaux [3]. Dans le cas le plus courant, les relations entre les variables sont de deux types : d'une part, les relations de définition des fractions molaires dans les phases ($\sum_i x_i^{(\alpha)} = 1$), au nombre de ϕ , et d'autre part, les égalités des potentiels chimiques des constituants, au nombre de $(p - 1)$ pour chacun⁽¹⁾. Le nombre total de relations est donc $m = p(\phi - 1) + \phi$ et la différence entre « n » et « m » conduit à $v = p + 2 - \phi$. Prigogine et Defay [2] ont fait remarquer dès 1950 que si l'un des constituants est absent de l'une des phases, cela fera disparaître à la fois sa fraction molaire et son potentiel chimique dans cette phase, et ainsi « n » et « m » auront diminué d'une unité chacun et la relation de Gibbs reste valable. Plus tard, d'autres auteurs ont rappelé cette assertion [4-6]. Il en est de même lorsque l'une des phases est formée d'un corps pur, à la différence près que dans ce cas, « n » et « m » auront diminué de $(p - 1)$ chacun. L'équilibre statique peut être considéré comme dérivant du cas général par soustraction de « n » et de « m » d'un nombre de paramètres et de relations égal à $p(\phi - 1)$ [7].

Quoi qu'il en soit, pour un système donné, la variance calculée par application de la relation de Gibbs doit pouvoir être retrouvée par la méthode du dénombrement, qui consiste à soustraire du nombre total de variables intensives dont dépendent les potentiels chimiques, le nombre de relations entre ces variables à l'équilibre. Ceci peut être vérifié dans des cas simples. Par exemple, dans le cas d'un système formé d'un liquide binaire (A + B) en équilibre avec le solide A, l'application de la relation de Gibbs conduit à une variance de 2 ; valeur qui peut être retrouvée en considérant les trois paramètres intensifs dont dépendent les potentiels chimiques (T, P et une composition dans la phase liquide) et

l'égalité des potentiels chimiques de A dans les deux phases.

On peut toutefois remarquer que si une (ou plusieurs) variable de composition reste constante dans le système lorsque les autres variables sont modifiées, elle ne sera pas prise en considération dans le lot des variables, et les potentiels chimiques des constituants n'en dépendent pas. Cette situation pose un problème. Par exemple, dans une certaine gamme de température, le système ternaire Ti-Nb-Al fait apparaître sous pression ordinaire un liquide (L) de composition variable, en équilibre avec une phase solide (S) répondant à la formule $Ti_xNb_{(1-x)}Al_3$ [8]. La composition du solide en Al est constante (3/4). Ce système peut être considéré comme étant formé de trois constituants : Ti, Nb et Al. Dans cette hypothèse, les variables de composition dont dépendent les potentiels chimiques dans les phases sont au nombre de trois (deux dans la phase liquide et une dans la phase solide), et le nombre total de variables intensives est de cinq, en incluant T et P. Si l'on retranche les trois égalités de potentiels chimiques, on arrive à une variance égale à 2. Or ce système est à trois constituants indépendants et sa variance calculée par la relation de Gibbs est de 3. On peut le vérifier en considérant ce système comme étant formé de cinq constituants : Ti, Nb, Al, $TiAl_3$ et $NbAl_3$ (ces deux derniers formant une solution solide de composition variable), entre lesquels il existe deux réactions chimiques équilibrées :



Il y a donc là une situation paradoxale dans laquelle la relation de Gibbs conduit à une valeur de la variance qui ne peut être retrouvée en appliquant la démarche qui a conduit à l'établissement de la formule générale. Cette situation se retrouve également dans les systèmes binaires qui donnent lieu à un (ou plusieurs) composé intermédiaire, A_xB_y , dans les domaines où ce dernier est en équilibre avec la phase liquide. Dans l'hypothèse où le composé intermédiaire est considéré comme phase binaire à composition constante, les égalités de potentiels chimiques dans les phases sont au nombre de deux. En considérant les trois variables intensives dont dépendent les potentiels chimiques (T, P et une composition dans le liquide), on trouve une valeur erronée de la variance : 1.

Cas où la composition dans une phase reste constante

La relation de Gibbs a été établie en admettant que toutes les compositions sont susceptibles de varier, ce qui a conduit à un nombre total de variables égal à $n = p\phi + 2$. Mais si l'une des variables de composition est maintenue constante par le système lorsque les autres variables intensives varient, le nombre de variables dont dépendent les potentiels chimiques diminue d'une unité, alors que celui des potentiels chimiques ne change pas. Il en est de même de celui des relations de définition des fractions molaires. Que devient alors l'expression de la variance ?

Si l'on désigne par $x_1^{(1)}$ cette composition, on a :

$$x_1^{(1)} = n_1^{(1)} / [n_1^{(1)} + n_2^{(1)} + \dots + n_p^{(1)}]$$

En différenciant cette expression, on obtient :

$$dn_1^{(1)} = x_1^{(1)} [dn_1^{(1)} + dn_2^{(1)} + \dots + dn_p^{(1)}],$$

ce qui conduit à la relation :

$$dn_1^{(1)} = [dn_2^{(1)} + dn_3^{(1)} + \dots + dn_p^{(1)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] \quad (I)$$

La variation dG de l'enthalpie libre globale correspondant au transfert de matière à T et P constantes, depuis la phase (1) vers une autre phase, (2) par exemple, a pour expression :

$$dG = [\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] dn_1^{(1)} + [\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}] dn_2^{(1)} + \dots + [\mu_p^{(1)} - \mu_p^{(2)}] dn_p^{(1)}$$

Si toutes les compositions étaient variables, les $dn_i^{(1)}$ seraient indépendants et cette relation conduirait, à l'équilibre, à l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant. Dans le cas présent, en remplaçant $dn_1^{(1)}$ par son expression (I) ci-dessus, on obtient :

$$dG = \{[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}\} dn_2^{(1)} + \{[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_3^{(1)} - \mu_3^{(2)}\} dn_3^{(1)} + \dots + \{[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_p^{(1)} - \mu_p^{(2)}\} dn_p^{(1)} \quad (II)$$

À l'équilibre, $dG = 0$ quelles que soient les quantités de matière transférées, ce qui conduit à $(p - 1)$ relations du genre :

$$[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)} = 0 \text{ avec } i = 2, 3, \dots, p$$

On en déduit $(p - 1)$ égalités de type :

$$x_1^{(1)} \mu_1^{(1)} + [1 - x_1^{(1)}] \mu_i^{(1)} = x_1^{(1)} \mu_1^{(2)} + [1 - x_1^{(1)}] \mu_i^{(2)} \quad (III)$$

Les $(\phi - 2)$ phases restantes ont des compositions variables et sont en équilibre avec la phase (2). Il y a au total $(\phi - 1)$ phases à composition variable. Les relations d'équilibre entre ces phases sont les égalités des potentiels chimiques individuels : il y en a $(\phi - 2)$ pour chaque constituant et $p(\phi - 2)$ pour l'ensemble. Si l'on tient compte des relations de définition des fractions molaires, au nombre de ϕ , le nombre total de relations entre les variables intensives sera de $m = (p - 1) + p(\phi - 2) + \phi = p(\phi - 1) + \phi - 1$. Par rapport à son expression initiale [$m = p(\phi - 1) + \phi$], « m » a diminué d'une unité et la relation de Gibbs reste ainsi valable, mais certaines relations qui régissent l'équilibre ne sont pas les mêmes que celles qui sont à la base de l'établissement de la relation de Gibbs.

On peut donc conclure que le nombre de degrés de liberté d'un système où toutes les phases ont des compositions variables n'est pas affecté si l'une de ces compositions devient constante, pourvu que le nombre de phases ne change pas. On peut montrer qu'il en est de même lorsque deux ou plusieurs compositions dans les phases deviennent constantes [9]. Pour ces systèmes, le calcul de la variance s'effectue par simple application de la relation de Gibbs ; par contre, la méthode du dénombrement conduit à un résultat erroné si l'on considère, pour tous les constituants, les égalités des potentiels chimiques individuels. Dans l'exemple cité ci-dessus, il n'y a qu'une phase à composition variable (le liquide) en équilibre avec une autre phase ayant une composition fixe (le solide) ; de ce fait, l'équilibre n'est pas régi par des égalités de potentiels chimiques individuels, mais par des combinaisons linéaires de type de la relation (III), qui doivent être écrites pour les $(p - 1)$ constituants dont la composition n'est pas restée constante, à savoir ici Ti et Nb. Ces combinaisons conduisent aux relations suivantes :

$$3 \mu_{Al}^{(S)} + \mu_{Ti}^{(S)} = 3 \mu_{Al}^{(L)} + \mu_{Ti}^{(L)} \\ \text{et } 3 \mu_{Al}^{(S)} + \mu_{Nb}^{(S)} = 3 \mu_{Al}^{(L)} + \mu_{Nb}^{(L)} \quad (III)$$

L'existence de ces deux relations au lieu des trois égalités de potentiels chimiques permet de retrouver la valeur 3 de la variance.

On peut remarquer que si ce système contenait en plus une autre phase liquide (L'), le nombre de variables intensives serait augmenté de 2, qui peuvent être $X_{Ti}^{(L')}$ et $X_{Nb}^{(L')}$, et le nombre de relations serait accru de 3, qui sont les égalités des potentiels chimiques des constituants dans les liquides (L) et (L'). La différence conduirait à la valeur 2 qui peut être retrouvée par la relation de Gibbs.

Dans le cas du composé binaire en équilibre avec le liquide, cité précédemment, les égalités de potentiels chimiques dans les phases sont à remplacer par l'unique relation :

$$x \mu_A^{(S)} + y \mu_B^{(S)} = x \mu_A^{(L)} + y \mu_B^{(L)} \quad (IV)$$

Cette équation relie T, P et $X_A^{(L)}$ (ou $X_B^{(L)}$), ce dernier paramètre n'étant présent que dans l'expression des potentiels chimiques de A et de B dans le liquide. On retrouve ainsi la valeur 2 de la variance.

Si le composé A_xB_y présente une fusion congruente, à sa température de fusion, le liquide a une composition fixe. De ce fait, le nombre de paramètres intensifs dont dépendent tous les potentiels chimiques est réduit à 2, T et P, entre lesquels existe la relation (IV). La variance de ce système est donc de 1 ; valeur que l'on peut retrouver par application de la relation de Gibbs en considérant le système comme étant formé d'un corps pur de formule A_xB_y , et la relation (IV) donne la variation de la température de fusion de ce composé avec la pression. Cette variation peut également être établie en égalisant les potentiels chimiques du composé intermédiaire dans les phases solide et liquide.

Les relations (III) et (IV) rappellent celles que l'on écrit pour un système comprenant une réaction chimique à l'équilibre (système réactif). Dans le premier exemple, tout se passe comme si on avait affaire à une réaction entre (3 Al + Ti) à l'état solide pour donner (3 Al + 1 Ti) dans l'état liquide, ou inversement. Dans le deuxième exemple, cela fait penser à une réaction entre (x A et y B) dans un état physique donné, pour donner (x A + y B) dans l'autre état. Mais la ressemblance n'est que formelle car d'une part, la réaction chimique transforme la nature des constituants, ce qui n'est pas le cas ici, et d'autre part, l'apparition d'une réaction chimique dans un système, sans modification du nombre et de la nature de ses constituants, fait diminuer son nombre de degrés de liberté⁽²⁾, alors que lorsque la composition de l'une de ses phases devient constante, ce dernier n'est pas affecté.

On peut donc conclure que la relation de Gibbs reste valable pour des équilibres qui sont régis par des égalités de potentiels chimiques individuels et/ou par des combinaisons linéaires de ces derniers, alors qu'elle a été établie en considérant uniquement les égalités des μ . Du reste, dans la démonstration originelle, ces derniers avaient été pris pour des variables. Cette démonstration ne pouvait donc pas s'appliquer pour des systèmes ayant une (ou plusieurs) phase(s) à composition fixe.

Conséquences pratiques d'un calcul de variance

Du point de vue pratique, la variance calculée pour un système donné est la même pour tous les systèmes de même nature (ou espèce), c'est-à-dire les systèmes qui ont les mêmes constituants dans les mêmes phases (les compositions des phases peuvent être différentes d'un système à l'autre), si bien que si l'expérimentateur veut modifier les conditions expérimentales sans vouloir changer

la nature des constituants et des phases à l'équilibre, il ne peut jouer que sur un nombre de variables intensives ne dépassant pas la variance. La variance d'un système à l'équilibre apparaît ainsi comme étant le nombre maximal de variables intensives que l'on peut faire varier arbitrairement dans ce système sans que la nature de ses constituants ni celle de ses phases ne soit modifiée lorsque l'équilibre sera rétabli. De plus, lorsque l'expérimentateur a fixé parmi le lot des paramètres intensifs un nombre égal à la variance, à l'équilibre les autres paramètres seront fixés par le système lui-même.

Si l'expérimentateur impose un nombre de paramètres plus élevé que la variance, l'équilibre qui s'établira sera d'une espèce différente de celle pour laquelle la variance a été calculée, c'est-à-dire qu'il comprendra un nombre de phases et/ou de constituants différent, car la variance a été calculée pour un système contenant les réactifs et les produits de toutes les transformations et ces dernières ont une enthalpie libre nulle. Si on impose un nombre de paramètres intensifs supérieur à la variance, certaines transformations ou leurs inverses auront une enthalpie libre négative, et de ce fait elles se produiront jusqu'à disparition de certains constituants et/ou de certaines phases

Premier exemple : la solubilité d'un solide

Lorsque l'on dissout progressivement un solide A dans un liquide B, la solution devient saturée lorsque la dissolution s'arrête et le système à l'équilibre comportera deux phases. Un tel système a une variance de 2. Les paramètres intensifs susceptibles de varier, et dont dépendent les potentiels chimiques, sont au nombre de 3 (T, P et une fraction molaire dans le liquide, $x_A^{(lq)}$ par exemple). Parmi ces paramètres, seuls deux sont indépendants, ce qui veut dire que si l'on fixe les valeurs de T et P, l'équilibre des deux phases imposera une valeur bien déterminée de $x_A^{(lq)}$, qui n'est autre que la solubilité de A exprimée en fraction molaire. On en conclut que sous une pression donnée, la solubilité d'un solide dans un liquide donné ne dépend que de la température. Ce résultat peut être retrouvé en partant de l'égalité des potentiels chimiques de A dans les phases liquide et solide, et en développant les expressions des μ_A . De plus, en partant de l'équilibre des deux phases, si par un moyen quelconque on impose à température et pression données une composition en A dans le liquide plus faible que la solubilité, la dissolution – devenant thermodynamiquement possible – se produira jusqu'à disparition du solide, et le système ne contiendra à la fin que la phase liquide.

Deuxième exemple : la solution solide $Ti_xNb_{(1-x)}Al_3$ en équilibre avec la phase liquide

Ce système a une variance de 3, ce qui veut dire que parmi les cinq paramètres intensifs dont dépendent les potentiels chimiques des constituants – T, P, $X_{Al}^{(L)}$, $X_{Ti}^{(L)}$ et $X_{Ti}^{(S)}$ (ou x) –, seuls trois sont indépendants. De ce fait, quand on fixe trois paramètres, le système fixera à l'équilibre la valeur des deux restants. Par contre, si on n'en fixe que deux parmi les trois restants, un seul sera indépendant. En conséquence, à T et P données, la composition de la phase solide (x) ne dépend que de $X_{Al}^{(L)}$ ou de $X_{Ti}^{(L)}$. Si bien que si l'on veut rechercher la corrélation entre x et la composition du liquide, en vue de fabriquer un solide de composition déterminée, il suffirait d'analyser les solides en équilibre avec des liquides ayant différentes teneurs en Al par exemple,

