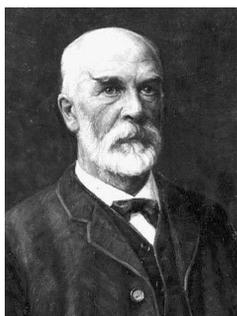


État et évolution d'un système chimique

UN SCIENTIFIQUE



Le scientifique norvégien **Cato GULDBERG** (1836-1902) suit une formation universitaire en mathématiques et physique à Christiania (actuelle Oslo), où il enseigne par la suite. Son beau-frère, le chimiste Peter WAAGE, le motive pour travailler avec lui sur les équilibres chimiques. Les deux hommes publient leurs recherches en 1864 en norvégien, puis en 1867 en français, sous le titre *Études sur les affinités chimiques*, ouvrage dans lequel est énoncée la loi d'action des masses.

■ Un peu d'histoire

Les travaux de recherche des deux mathématiciens et chimistes norvégiens Cato GULDBERG et Peter WAAGE ont permis de concilier les approches cinétique et thermodynamique de l'équilibre chimique, en proposant la loi d'action des masses. Dans sa formulation cinétique, cette loi établit que la vitesse d'une réaction élémentaire est proportionnelle aux concentrations des espèces réactives. Dans sa formulation thermodynamique, elle donne l'expression de la constante d'équilibre associée à une équation de réaction.

Ces deux aspects, complémentaires, mettent en lumière la notion d'équilibre dynamique. Cette loi n'attira que peu d'attention de la part de la communauté scientifique, jusqu'à ce que Jacobus VAN 'T HOFF parvienne à une relation similaire et démontre expérimentalement sa validité, et que GIBBS en fournisse une démonstration fondée sur les principes de la thermodynamique.

■■ Objectifs

■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ Les grandeurs physiques permettant de décrire l'état d'un système physico-chimique
- ▷ L'expression de l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange
- ▷ L'expression du quotient réactionnel associé à une équation donnée
- ▷ Le critère d'évolution spontanée d'un système en transformation

■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système
- ▷ Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes
- ▷ Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable
- ▷ Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique
- ▷ Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique
- ▷ Identifier un état d'équilibre chimique
- ▷ Déterminer la composition d'un système dans l'état final d'une transformation chimique
- ▷ Identifier les paramètres d'influence d'un état d'équilibre et déterminer leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable

■ Description d'un système physico-chimique

□ Système physico-chimique

Une **espèce** (ou un **constituant**) physico-chimique est une substance caractérisée par sa formule chimique et son état physico-chimique (solide, liquide, gaz, ou soluté). Un **système physico-chimique** peut être constitué d'une seule espèce chimique (**corps pur**) ou de plusieurs espèces chimiques (**mélange**). Un **état** de ce système est caractérisé par la donnée de certaines grandeurs physiques, pouvant être extensives ou intensives.

□ Grandeurs intensives et extensives

Une grandeur **extensive** est relative à un système entier, elle constitue un stock contenu dans le système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes. Exemples : quantité de matière, masse, volume, énergie...

Une grandeur **intensive** est définie en chaque point d'un système, elle décrit une propriété locale. Un système dans lequel les grandeurs intensives ont même valeur en tout point est qualifié d'**homogène**. Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive. Exemples : température, pression, masse volumique, concentration en quantité de matière...

⇒ **Méthode 1.1. Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable**

□ Composition d'un système

Elle peut être décrite par les quantités de matière n_{A_i} (en mol) des constituants A_i du système. Selon les cas, on utilise aussi d'autres grandeurs.

Mélange homogène

La **fraction molaire** x_i d'un constituant A_i d'un mélange homogène est le rapport $x_i = \frac{n_{A_i}}{n_{\text{totale}}}$.

Système gazeux

En chimie, on considère généralement que les gaz se comportent comme des **gaz parfaits**. On peut alors utiliser l'équation d'état : $PV = n_{\text{tot,gaz}}RT$.

P s'exprime en pascals (Pa), V en mètres cubes (m^3), $n_{\text{tot,gaz}}$ en moles (mol), T en kelvins (K) ; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

La **pression partielle** P_i d'un constituant gazeux A_i du système est définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume total V du système à la température T considérée.

Dans le modèle du gaz parfait : $P_i V = n_{A_i} R T$.

La pression partielle de A_i est donc proportionnelle à sa fraction molaire x_i : $P_i = x_i \times P$.

Espèce dissoute

La dissolution d'un soluté dans le solvant eau conduit à une solution aqueuse. Les constituants de cette solution (sauf l'eau) sont des **espèces dissoutes**. La **concentration en quantité de**

matière d'une espèce dissoute A_i est $[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V_{\text{sol}}}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) où V_{sol} est le volume de la

solution (en L). Sa **concentration en masse** est $c_{\text{m},A_i} = \frac{m_{A_i}}{V_{\text{sol}}}$ (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) où m_{A_i} est la masse du constituant (en g).

■ Évolution d'un système physico-chimique

□ Transformation chimique

Un système physico-chimique pris dans un état initial est susceptible d'évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées, selon une **transformation chimique**.

La **réaction chimique** est un modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique du système lors de la transformation chimique (passage des **réactifs** aux **produits**), et qui donne lieu à une écriture symbolique appelée **équation de réaction**, que l'on peut mettre sous la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \text{où } \nu_i \text{ est le } \mathbf{\text{nombre stœchiométrique algébrique}} \text{ du constituant } A_i, \\ \text{positif pour un produit, négatif pour un réactif.}$$

On peut signaler en indice l'état physico-chimique des espèces intervenant : (g) pour un constituant gazeux, (s) pour un solide, (l) pour un liquide et (aq) pour un soluté en solution aqueuse (dans le solvant eau).

□ Quotient de réaction

Pour un système chimique siège d'une réaction d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$, le **quotient de réaction**

Q_r est une grandeur sans dimension caractérisant l'état du système :

$$Q_r = \prod_i a(A_i)^{\nu_i}$$

où les $a(A_i)$ sont les **activités** des diverses espèces chimiques à l'instant considéré.

Expressions des activités

- Pour un constituant A_i sous forme de solide ou de liquide pur : $a(A_i) = 1$.
- Pour le solvant (l'eau pour les solutions aqueuses) : $a(A_i) = 1$.
- Pour un soluté en solution très diluée : $a(A_i) = \frac{[A_i]}{c^\circ}$ où $[A_i]$ est la concentration molaire de A_i et $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est donc la valeur numérique de $[A_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Pour un gaz parfait dans un mélange gazeux : $a(A_i) = \frac{P_i}{P^\circ}$ où P_i est la pression partielle de A_i et $P^\circ = 1 \text{ bar}$. C'est donc la valeur numérique de P_i en bar.

Par abus de notation, on omet parfois d'écrire c° ou P° dans les calculs.

□ Évolution spontanée d'un système

Lors de l'évolution spontanée du système, le quotient de réaction Q_r tend vers la **constante d'équilibre** $K^\circ(T)$, caractéristique de l'équation de réaction, et qui ne dépend que de la température. Ceci constitue la **loi de Guldberg et Waage** (ou **loi d'action des masses**), dont l'expression mathématique est donc :

$$K^\circ(T) = \prod_i a(A_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$$

⇒ **Méthode 1.2. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système**

□ Avancement d'une transformation chimique

L'**avancement** (noté ξ et exprimé en mol) permet de décrire l'état du système au cours de la transformation chimique. Il est nul dans l'état initial et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f (lorsque le système n'évolue plus macroscopiquement). Un tableau d'avancement permet de faire un bilan de matière de la transformation chimique.

La quantité de matière d'un constituant quelconque A_i , de nombre stœchiométrique algébrique ν_i , vaut à un instant quelconque : $n_{A_i}(t) = n_{A_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$.

⇒ **Méthode 1.3. Établir le tableau d'avancement d'une transformation**

□ État final d'un système chimique

L'état final du système est atteint lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique.

La transformation est **totale** si elle s'achève lorsque l'on a consommation totale d'un des réactifs (appelé **réactif limitant**). L'avancement ξ augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale ξ_{max} permise par les quantités introduites.

Une transformation est **limitée** (non totale) lorsque l'avancement final ξ_f n'atteint pas la valeur maximale ξ_{max} . L'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est un état d'**équilibre chimique**, où réactifs et produits coexistent : $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$.

Le caractère total ou limité d'une transformation chimique dépend de la composition initiale du système, de la stœchiométrie de la réaction et de la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction.

⇒ **Méthode 1.4. Déterminer la composition d'un système dans l'état final**

■ Optimisation d'un procédé chimique

Lorsqu'un procédé met en jeu une ou plusieurs réactions chimiques, on peut jouer sur les valeurs des paramètres d'influence du système pour optimiser une synthèse, ou pour minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable par exemple.

□ Paramètres d'influence

Parmi les paramètres descriptifs d'un système physico-chimique, certains sont des paramètres d'influence d'un état d'équilibre : leur modification entraîne une évolution du système jusqu'à un nouvel état final. Lorsque l'évolution se fait jusqu'à un nouvel état d'équilibre du même système chimique, on parle de **déplacement d'équilibre**. Lorsque l'évolution se traduit par l'apparition ou la disparition totale d'un constituant du système, il y a **rupture d'équilibre**.

□ **Modification de la valeur de la constante d'équilibre**

La constante d'équilibre associée à une équation dépend de la température (sauf si la réaction est athermique). Une modification de la température à pression et composition constantes entraîne donc une évolution du système chimique.

□ **Modification de la valeur du quotient réactionnel**

Une modification de la pression (à température et composition constantes), ou de la composition du système (par ajout d'un constituant actif ou inactif dans la réaction chimique) peut influencer sur la valeur du quotient réactionnel et entraîner une évolution du système chimique.

⇒ **Méthode 1.5. Choisir la modification d'un paramètre d'influence pour optimiser un procédé chimique**

■ Comment décrire l'évolution d'un système chimique ?

□ Méthode 1.1. Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable

Soit Y une variable descriptive d'un système physico-chimique.

Soient Σ_1 et Σ_2 deux sous-systèmes identiques, tels que $Y(\Sigma_1) = Y(\Sigma_2)$.

– Si, lorsqu'on réunit Σ_1 et Σ_2 , on a $Y(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = Y(\Sigma_1) + Y(\Sigma_2)$, Y est une grandeur extensive.

– Si, lorsqu'on réunit Σ_1 et Σ_2 , on a $Y(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = Y(\Sigma_1) = Y(\Sigma_2)$, Y est une grandeur intensive.

Par ailleurs, une variable définie comme le rapport de deux grandeurs extensives est intensive.

⇒ Exercice 1.1

Considérons deux sous-systèmes identiques Σ_1 et Σ_2 contenant chacun un volume $V = 1$ L d'eau liquide. Lorsqu'on rassemble ces deux sous-systèmes, le volume vaut $V(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = V + V = 2V = 2$ L. Le volume est donc une grandeur extensive.

Considérons deux salles identiques, chacune à la pression $P = 1,013$ bar. La réunion de ces deux salles sera elle aussi caractérisée par une pression $P = 1,013$ bar. La pression est donc une grandeur intensive.

La concentration en quantité de matière d'une espèce dissoute est définie par : $[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V_{\text{sol}}}$. La

quantité de matière et le volume étant deux grandeurs extensives, la concentration en quantité de matière est une grandeur intensive.

□ Méthode 1.2. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système

Calculer le quotient de réaction à l'instant considéré.

– Si $Q_r < K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction (de la gauche vers la droite).

– Si $Q_r > K^\circ(T)$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation de réaction (de la droite vers la gauche).

– Si $Q_r = K^\circ(T)$, le système est à l'équilibre.

⇒ Exercices 1.6 à 1.11

On donne (à 25 °C) la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction suivante : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$ $K^\circ(25\text{ °C}) = 2,5 \cdot 10^4$.

On souhaite prévoir le sens d'évolution du système lorsqu'on mélange :

- un volume $V_1 = 15\text{ mL}$ d'une solution S_1 d'acide éthanoïque CH_3COOH
- un volume $V_2 = 5,0\text{ mL}$ d'une solution S_2 de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$)
- un volume $V_3 = 10\text{ mL}$ d'une solution S_3 d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$)
- un volume $V_4 = 10\text{ mL}$ d'une solution S_4 d'ammoniac NH_3

Les solutions S_1 , S_2 , S_3 et S_4 ont la même concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculons le quotient de réaction dans l'état initial.

$$Q_{r,i} = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)_i \cdot a(\text{NH}_4^+)_i}{a(\text{CH}_3\text{COOH})_i \cdot a(\text{NH}_3)_i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i \cdot [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \cdot [\text{NH}_3]_i}$$

En tenant compte de la dilution lors du mélange des quatre solutions :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = \frac{cV_3}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{NH}_4^+]_i = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 3,8 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{NH}_3]_i = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On calcule alors $Q_{r,i} = 0,33 < K^\circ(25\text{ °C})$. Le système évolue donc dans le sens direct de l'équation de réaction.

□ Méthode 1.3. Établir le tableau d'avancement d'une transformation

Calculer les quantités de matière des espèces présentes dans l'état initial.

Dans un tableau faisant apparaître l'équation de la réaction :

- indiquer sur une première ligne la composition du système dans l'état initial ;
- exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement à un instant quelconque de la transformation, avec $n_{A_i}(t) = n_{A_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$;
- exprimer les quantités de matière en fonction de l'avancement final dans l'état final de la transformation.

Le tableau d'avancement peut être établi sous forme littérale ou numérique.

⇒ Exercices 1.3 à 1.8, 1.10, 1.11

Établissons le tableau d'avancement de la transformation sur l'exemple précédent. Comme l'évolution du système se fait dans le sens direct de l'équation, ce sens est conservé dans le tableau d'avancement.

Avec les notations précédentes, les quantités initiales sont : $n_{\text{CH}_3\text{COOH},i} = n_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$; $n_{\text{NH}_3,i} = n_4 = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$; $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-,i} = n_3 = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ et $n_{\text{NH}_4^+,i} = n_2 = 5,0 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$.

Le tableau d'avancement s'écrit alors :

mol	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	$+ \text{NH}_3(\text{aq})$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$+ \text{NH}_4^+(\text{aq})$
$t = 0$	n_1	n_4		n_3	n_2
t	$n_1 - \xi$	$n_4 - \xi$		$n_3 + \xi$	$n_2 + \xi$
t_f	$n_1 - \xi_f$	$n_4 - \xi_f$		$n_3 + \xi_f$	$n_2 + \xi_f$