

DESCRIPTION DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

I. DESCRIPTIONS DES SYSTEMES CHIMIQUES

1) Généralités

Un système chimique est avant tout un système thermodynamique, et les définitions ayant trait à ceux-ci s'y appliquent de la même manière :

- il s'agit de la matière contenue dans une portion de l'univers délimitée par une **enveloppe** ou **frontière** qui en fixe le volume. Cette frontière peut être ou non matérielle.
- l'espace qui n'appartient pas au système chimique est appelé **milieu extérieur**.
- un système sera dit **isolé** lorsqu'il n'opère aucun échange avec l'extérieur.
- il sera dit **fermé** lorsqu'il n'opèrera aucun échange de matière avec le milieu extérieur, les échanges d'énergie restant possibles. Dans le cas contraire, il sera dit **ouvert**.

2) Grandeurs d'état

Un système se caractérise par l'ensemble des valeurs de toutes les grandeurs mesurables s'y rattachant, ou de grandeurs déduites de celles-ci, l'ensemble définissant **l'état thermodynamique** du système. L'ensemble de ces grandeurs sont appelées **grandeurs d'état**.

Un système chimique sera dit **uniforme** si, lorsqu'on le partage en N sous-systèmes de volumes identiques, on obtient N sous-systèmes identiques.

On voit alors apparaître deux sortes de grandeurs d'état selon qu'elles ont un comportement analogue à celui du volume lors de la division ou non :

- les premières ont pour valeur Z/N dans chacun des sous-systèmes, si leur valeur est Z pour le système entier : elles sont dites **extensives**. Exemple :
- les autres ont même valeur dans chacun des sous-systèmes que dans le système entier : elles sont dites **intensives**. Exemple :

Ces distinctions se généralisent à un système quelconque, elles résultent des propriétés de la matière.

Les grandeurs extensives sont **additives** : si l'on considère deux systèmes adjacents, c'est-à-dire n'ayant pas de points communs autres qu'appartenant à leurs frontières, toute grandeur extensive du sur-système constitué de la réunion des deux est la somme des grandeurs extensives des systèmes de départ.

3) Phases uniformes

a) Définition

Un système chimique est constitué par une phase unique lorsque toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues de coordonnées spatiales.

Dans un tel système, l'état physique est unique : solide, liquide ou gaz essentiellement.

Les gaz sont parfaitement miscibles : un mélange gazeux est un système monophasé.

Les liquides peuvent n'être que partiellement miscibles, on assiste alors à une démixtion, le système étant alors polyphasé.

Hormis quelques cas de solutions solides, chaque espèce chimique solide constitue généralement une phase distincte.

Lorsque toutes les grandeurs intensives ont chacune même valeur en tout point d'un système chimique, celui-ci est alors constitué d'une **phase unique uniforme**. Lorsqu'il comprend plusieurs espèces chimiques, on l'appelle **solution**.

b) Composition chimique

La composition globale d'un système chimique est définie par les quantités n_1, n_2, \dots, n_r des r espèces chimiques présentes, ces quantités étant exprimées en moles.

Lorsque le système chimique est uniforme, on peut définir des variables intensives pour décrire la composition de la phase :

- Fraction molaire : c'est par définition la quantité $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$.

Cette grandeur est sans dimension et vérifie $\sum_i x_i = 1$.

On définit également par analogie la fraction massique : $\omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$.

Cette grandeur est sans dimension aussi et vérifie : $\sum \omega_i = 1$

- Concentration : on appelle **concentration molaire volumique** d'un constituant i d'un système chimique uniforme, le quotient de la quantité de matière n_i par le volume total du système : $c_i = \frac{n_i}{V}$. Si le volume est exprimé en litre, ce qui est courant en chimie, elle porte alors le nom de **molarité**. On définit également la **concentration en masse** par : $\rho_i = \frac{m_i}{V}$.

4) La réaction chimique

a) Bilans de matière

La composition d'un système chimique est définie par la liste des espèces chimiques présentes (A_1, A_2, \dots, A_r) et par les quantités de matière correspondantes (n_1, n_2, \dots, n_r). Dans le cas d'un système polyphasé, il convient de préciser la composition de chacune des phases ($n_{1\beta}, n_{2\beta}, \dots, n_{r\beta}$), $\beta=1, 2, \dots, \varphi$. La quantité totale de l'espèce A_i est alors donnée par : $n_i = \sum_{\beta=1}^{\varphi} n_{i\beta}$, $i=1, 2, \dots, r$.

La masse totale du système chimique est alors donnée par : $m = \sum_{i=1}^r n_i M_i$ où M_i est la masse molaire de A_i .

Il apparait donc ainsi deux types de bilans de matières : **molaires** ou **massiques**.

Dans ce cas des systèmes fermés, systèmes auxquels nous nous intéresserons essentiellement par la suite, aucun échange de matière ne se produisant avec l'extérieur, on en déduit :

$$m = \sum_{i=1}^r n_i M_i = \text{constante}$$

Si le système est polyphasé, on peut assister à un transfert de matière entre phases ; en l'absence de réaction chimique, la composition globale du système reste invariante alors que celles des phases varient :

$$n = \sum_{\beta=1}^{\varphi} n_{i\beta} = \text{constante}$$

Dans le cas où on assiste à une réaction chimique, la composition globale du système peut varier au cours du temps. Les quantités n_i sont affectées mais également la liste des espèces !

L'étude expérimentale nécessite donc l'observation simultanée de toutes les espèces présentes pour effectuer les bilans molaires. Cette observation fait apparaître trois comportements selon les espèces :

- certaines espèces A_r sont telles que : $\frac{dn_r}{dt} < 0$, elles sont appelées les **réactifs**.
- certaines espèces A_p sont telles que : $\frac{dn_p}{dt} > 0$, elles sont appelées les **produits**.
- certaines espèces A_i sont telles que : $\frac{dn_i}{dt} = 0$, c'est le cas des espèces chimiquement inertes ou des catalyseurs.

Remarque : Quoique le temps intervienne pour la définition des réactifs et des produits, il n'est en général pas pris en compte lors de l'étude thermodynamique d'un système chimique. Sa prise en compte relève de la **cinétique chimique**.

b) Équation-bilan

La représentation d'une réaction chimique doit rendre compte d'un ensemble de contraintes (bilans de matière) et fournir des informations sur la nature de la transformation.

En conséquence de quoi, toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction sont représentées ; on définit les *constituants* du système chimique en précisant simultanément leurs natures chimiques par leur formulation et les phases auxquelles ils appartiennent ($H_2O_{(l)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_2O_{(s)}$, suivant que l'espèce *eau* est liquide, gazeuse ou solide).

Une espèce chimique présente dans plusieurs phases définit autant de constituants qu'il y a de phases impliquées.

Les constituants sont parfaitement identifiés comme des réactifs ou produits de la réaction.

La conservation de la matière est respectée en s'appuyant sur une propriété de la matière : **au cours d'une réaction chimique, les quantités de chaque espèce d'atomes sont conservées.**

Les considérations qui précèdent sont prises en compte et conduisent à l'écriture normalisée des **équations-bilans** des réactions chimiques, appelées aussi **équations stœchiométriques**.

Les coefficients numériques écrits devant chaque formule chimique sont appelés **coefficients stœchiométriques**. Leurs valeurs traduisent à la fois le bilan de matière massique et un modèle de représentation de l'évolution globale du système (bilans molaires).

Les coefficients stœchiométriques ne fournissent aucune indication sur les quantités de matière impliquées réellement dans la réaction.

Le choix des coefficients stœchiométriques n'est pas unique. Quoique cela n'ait pas une importance fondamentale en thermodynamique, on pourra choisir le jeu de coefficients tel que ceux-ci soient entiers et premiers entre eux.

Il est à noter également que les coefficients stœchiométriques peuvent être algébrisés : on affecte alors d'un signe négatif ceux des réactifs et d'un signe positif ceux des produits de la réaction.

c) *Avancement de la réaction*

Après avoir choisi un jeu de coefficients algébriques ($\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$), il est possible de définir une variable unique ξ (ksi) telle que :

$$\frac{dn_1}{\alpha_1} = \frac{dn_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{dn_r}{\alpha_r} = d\xi$$

Ou généralement :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\alpha_i}$$

ξ est appelée **variable d'avancement de la réaction chimique** ou simplement **avancement de la réaction**.

On remarque que :

- ξ est définie à une constante additive près,
- ξ est une variable **extensive**, représentant une quantité de matière,
- ξ dépend d'un choix arbitraire de coefficients stœchiométriques α_i .

Si ξ est définie à partir de ($\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$), la variable ξ' définie à partir de ($\lambda\alpha_1, \lambda\alpha_2, \dots, \lambda\alpha_r$) est relié à ξ par : $d\xi' = \frac{d\xi}{\lambda}$.

La variation de la quantité du constituant i est mesurée à l'aide de la variable ξ :

$$n_i - n_{i,0} = \int_{t_0}^t dn_i = \int_{\xi_0}^{\xi} \alpha_i d\xi = \alpha_i(\xi - \xi_0)$$

ξ étant définie à une constante additive près, on choisit, par convention, de lui affecter la valeur nulle à l'instant initial $t = 0$, début de la réaction.

On a alors : $n_i - n_{i,0} = \alpha_i \xi$, cette quantité mesure la variation de la quantité du composé i entre l'instant initial et un instant t donné, ce qui constitue une mesure de l'avancement de la réaction exprimée en moles.

ξ est une grandeur positive strictement croissante, liée à l'écriture de la réaction.

Comme il n'est pas possible de consommer des quantités de réactifs supérieures aux quantités initiales, on en déduit la relation suivante :

$$\xi \leq -\frac{n_{i,0}}{\alpha_i}, \forall i, \text{ réactifs } (\alpha_i < 0)$$

Le réactif A_k dont la valeur $-\frac{n_{k,0}}{\alpha_k}$ correspond à la plus petite des valeurs $-\frac{n_{i,0}}{\alpha_i}$ est appelé **réactif limitant**, car c'est lui qui sera épuisé le premier. La nature du réactif limitant dépend des conditions initiales.

II. EQUILIBRES

1) Activité et concentration d'un constituant

La concentration est une grandeur de dénombrement. Pour une espèce i elle est notée c_i ou $[i]$ et s'exprime couramment, en chimie des solutions en mol.L^{-1} :

$$c_i = \frac{n_i}{V} \text{ où } n_i \text{ est le nombre de moles de l'espèce } i \text{ et } V \text{ le volume de } \underline{\text{la solution}}.$$

L'activité est, quant à elle, une grandeur de comportement. C'est elle qui intervient dans tout contexte thermodynamique

L'activité dérive de la notion de potentiel chimique (cours de thermodynamique de deuxième année) ; elle dépend de la nature de l'espèce, de son environnement (composition de la solution) et du choix d'un état de référence.

La différence entre activité et concentration réside dans le fait que les molécules, et bien plus encore les ions, sont en interaction du fait des attractions et des répulsions électrostatiques, et par conséquent, se gênent mutuellement (sauf bien entendu à dilution infinie).

Leur nombre, dans un volume donné, n'est plus la seule grandeur à refléter leur comportement. La liberté du choix de l'état de référence et de la variable de composition (fraction molaire, pression partielle, concentration,...) permet d'adopter pour l'activité la définition la mieux adaptée à chaque cas (solvant, soluté, gaz dissous, solide,...).

L'activité est toujours exprimée par un nombre sans dimension. L'état de référence correspond à une activité unité.

Pour la chimie des solutions, conventions sont les suivantes (à savoir absolument) :

- ❖ Pour le solvant S : $a_S = \gamma_S x_S$, x_S étant la fraction molaire, γ_S son coefficient d'activité, facteur traduisant l'écart de comportement dû à la présence du ou des solutés. L'état de référence correspond au solvant pur : $a = 1, x = 1$
- ❖ Pour un soluté i : $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_{réf}}$, avec par convention $c_{réf} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\gamma_i \rightarrow 1$ quand toutes les concentrations tendent vers zéro (dilution infinie).
- ❖ Pour un gaz dissous en équilibre avec une phase gazeuse : $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p_{réf}}$, avec par convention $p_{réf} = 1 \text{ bar}$.
- ❖ Pour un solide seul dans sa phase : $a = 1$.

Plus la dilution augmente, plus le comportement se rapproche de celui d'une solution idéale :

- ❖ Pour le solvant S : $a_S = 1$.
- ❖ Pour un soluté i : $a_i = \frac{c_i}{c_{réf}}$.
- ❖ Pour un gaz : $a_i = \frac{p_i}{p_{réf}}$.
- ❖ Pour un solide seul dans sa phase : $a = 1$.

Pour un soluté qui n'est pas infiniment dilué, assimiler la valeur numérique de sa concentration en mol.L^{-1} à son activité est donc une approximation qu'on emploiera pourtant désormais tant que les concentrations seront inférieures à 1 mol.L^{-1} .

2) Loi de Guldberg et Waage, ou loi d'action de masse

a) Généralités

De nombreuses réactions chimiques sont renversables, c'est-à-dire que les produits formés peuvent réagir entre eux pour redonner les réactifs de départ. On a alors deux transformations simultanées et opposées qui aboutissent à un état stationnaire quand leurs vitesses sont égales. Toutes les espèces concernées coexistent alors et la composition du système, désignée sous le nom d'état d'équilibre, ne varie plus. Ce type de réaction est appelée de manière abrégée équilibre et est symbolisé par une double flèche : \rightleftharpoons .

b) Loi d'action de masse

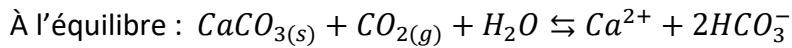
La thermodynamique permet de montrer que les équilibres sont régis par la loi dite d'action de masse qui, pour l'équilibre général : $\beta_1 A_1 + \beta_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \beta'_1 A'_1 + \beta'_2 A'_2 + \dots$ s'écrit :

$$K(T) = \frac{\prod_j (a'_j)^{\beta'_j}}{\prod_i (a_i)^{\beta_i}}$$

Les a_i et les a'_j étant les activités des réactifs et des produits à l'équilibre !

$K(T)$ est une grandeur sans dimension, appelée **constante d'équilibre**, qui ne dépend que de la température et des états de référence choisis. Comme on l'a dit précédemment, il est usuel, en solution, d'assimiler activité et valeur numérique de la concentration (en mol.L⁻¹) pour les faibles concentrations.

Exemple :



On associe la constante : $K = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{p_{CO_2}}$

Remarque très importante :

La définition de la constante d'équilibre est liée à l'écriture de l'équation bilan. Si les coefficients stœchiométriques sont multipliés par n , la constante est élevée à la puissance n . Si on privilégie l'autre sens de la réaction, il convient de prendre l'inverse de la première constante.

De même, si un équilibre est la superposition de plusieurs équilibres, la constante est le produit des constantes des composantes.

c) Réaction thermodynamiquement favorisée

Une valeur de $K \gg 1$ est le signe d'un équilibre favorisé vers la droite ; comme cas limite, il existe des réactions totales (\rightarrow) : à l'équilibre, l'un au moins des réactifs est épuisé et donc $K = +\infty$.

d) Déplacement des équilibres

On appelle **déplacement** d'un équilibre toute modification de l'état d'équilibre consécutive à la variation d'un facteur d'équilibre. En solution, imaginons que l'on apporte, à volume constant, Δn_1 moles de A_1 : $[A_1]$ devient $[A_1] + \Delta[A_1]$, et de ce fait :

$$Q_r = \frac{\prod_j (a'_j)^{\beta'_j}}{\prod_i (a_i)^{\beta_i}} = \frac{\prod_j [A'_j]^{\beta'_j}}{\prod_i [A_i]^{\beta_i}} < K = \frac{\prod_j [A_j]_{\text{éq}}^{\beta'_j}}{\prod_i [A_i]_{\text{éq}}^{\beta_i}}$$

les concentrations des produits augmentent pendant que celles des réactifs diminuent. Les conclusions auraient été contraires si on avait ajouté un produit de la même façon.

La quantité Q_r est appelée **quotient de réaction**.

L'addition à volume constant d'une espèce soluble participant à un équilibre en solution (espèce active) provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui modère la perturbation.