

# Chapitre 1

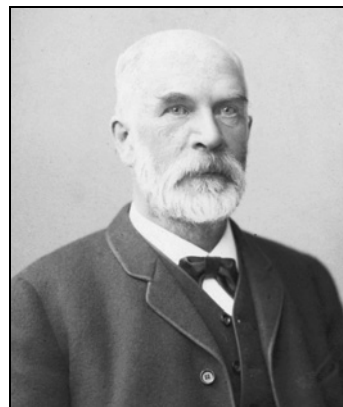
# État et évolution d'un système chimique

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 de masse*. 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, formulée pour la première fois en 1864, n'attira que peu d'attention de la part de la communauté scientifique, jusqu'à ce que Jacobus **van 't Hoff**, en 1877, parvienne à une relation similaire et démontre expérimentalement sa validité.

Il admit toutefois sans discussion la priorité des travaux de Guldberg et Waage.



Cato Maximilian Guldberg  
1836-1902

## ■■■ Objectifs

### ■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ Les différents états de la matière et les transformations de la matière
- ▷ Les paramètres permettant de décrire l'état d'un système physico-chimique
- ▷ L'expression du quotient de réaction associé à une équation donnée
- ▷ Le critère d'évolution spontanée d'un système en transformation

### ■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique
- ▷ Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique
- ▷ Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système
- ▷ Déterminer la composition d'un système dans l'état final d'une transformation chimique

## ■ États et transformations de la matière

### □ États de la matière

Suivant les conditions de pression et de température, un corps pur peut se présenter sous différentes **phases** (ou **états de la matière**) : principalement solide, liquide et gaz (ou vapeur).

Selon le degré d'organisation des solides, on distingue en général :

- les solides **amorphes**, dans lesquels l'arrangement des entités est totalement désordonné ;
- les solides **cristallins**, qui correspondent à un état parfaitement ordonné et sont constitués d'un arrangement périodique d'entités dans l'espace ;
- les solides **semi-cristallins**, dans lesquels seules certaines zones sont cristallisées.

D'autre part, un corps pur peut présenter des structures cristallines différentes, dites **variétés allotropiques** : on parle alors de polymorphisme.

### □ Transformations

Selon les modifications qu'elles font intervenir, les transformations de la matière sont :

- des transformations **physiques**, au cours desquelles la structure des entités microscopiques des constituants (atomes, molécules, ions) n'est pas modifiée ;
- des transformations **chimiques**, qui mettent en jeu des modifications de la structure électronique des atomes, ions ou molécules ;
- des transformations **nucléaires**, qui mettent en jeu des modifications de la structure des noyaux atomiques.

Transition de phase (ou changement d'état)

La transformation physique qui correspond au passage d'une phase à l'autre pour un corps pur est une **transition de phase**, fréquemment appelée aussi **changement d'état**.

Le diagramme d'état ( $P, T$ ) d'un corps pur fait apparaître les domaines d'existence du corps sous ses différentes phases, selon les conditions de température et de pression (voir chapitre 16).

## ■ Description d'un système physico-chimique

### □ Système physico-chimique

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 sa température, sa pression, la nature et l'état physico-chimique de ses espèces (solide, liquide, gaz, ou soluté), son étendue, sa composition...

## □ Composition d'un système

Elle peut être décrite par les quantités de matière  $n_{A_i}$  (en mol) des constituants  $A_i$  du système.

### 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 molaire d'une espèce

dissoute  $A_i$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) vaut :  $[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V_{\text{sol}}}$  où  $V_{\text{sol}}$  est le volume de la solution (en L). Sa

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

### Systèmes gazeux

En chimie, on considère que les gaz se comportent comme des **gaz parfaits**. Dans ce modèle, on admet que les molécules de gaz sont ponctuelles et n'interagissent pas entre elles. Les grandeurs pression, volume, température et quantité de matière totale d'un système gazeux sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits :  $PV = n_{\text{tot,gaz}}RT$ .

$P$  s'exprime en pascals (Pa),  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $n_{\text{tot,gaz}}$  en moles (mol),  $T$  en kelvins (K), et  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  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 :  $P_i V = n_{A_i} RT$ .

On définit la **fraction molaire**  $x_i$  d'un constituant gazeux  $A_i$  dans un mélange gazeux par la

relation :  $x_i = \frac{n_{A_i}}{n_{\text{tot,gaz}}}$ . En particulier,  $P_i = x_i \times P$ .

## ■ Évolution d'un système 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 :

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

On peut signaler en indice l'état physique 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 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  $c^\circ$  ou  $P^\circ$  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 :

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

L'expression de  $K^\circ(T)$  en fonction des activités à l'équilibre est appelée **loi de Guldberg et Waage** (ou **loi d'action des masses**).

⇒ **Méthode 1.1. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système**

### □ Avancement d'une transformation chimique

L'**avancement** (noté  $\xi$  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  $\xi_f$  (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  $\nu_i$ , vaut à un instant quelconque :  $n_{A_i}(t) = n_{A_i}(t=0) + \nu_i \cdot \xi(t)$ .

⇒ **Méthode 1.2. 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  $\xi$  augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale  $\xi_{\max}$  permise par les quantités introduites.

Une transformation est **limitée** (non totale) lorsque l'avancement final  $\xi_f$  n'atteint pas la valeur maximale  $\xi_{\max}$ . 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 1.3. Déterminer la composition d'un système dans l'état final**

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

### □ Méthode 1.1. 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 1.5 à 1.9

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 éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- 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  $\text{NH}_3$

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 1.2. 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 1.2 à 1.5, 1.7 à 1.9

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 :  $n_{\text{CH}_3\text{COOH},i} = n_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  mol ;

$n_{\text{NH}_3,i} = n_4 = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol ;  $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-,i} = n_3 = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol et  $n_{\text{NH}_4^+,i} = n_2 = 5,0 \cdot 10^{-5}$  mol .

Le tableau d'avancement s'écrit alors :

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

### Remarques

- Pour les réactions en solution aqueuse, lorsque le volume ne varie pas, il est possible d'établir un tableau d'avancement en concentrations. Les concentrations aux instants  $t = 0$ ,  $t$  et  $t_f$  devront alors apparaître, et la variable « avancement » sera l'avancement volumique, noté  $x$ , en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- On omet parfois une des deux dernières lignes du tableau d'avancement par souci de rapidité. L'instant quelconque envisagé peut alors ou non désigner l'état final de la transformation.