



Chapitre CG1

Description des systèmes en transformation chimique

La chimie a pour objet d'étude la matière, aussi bien la description des entités qui la compose que sa transformation. Toute évolution d'un système physico-chimique mettant en jeu la modification structurale d'un nombre incommensurable de particules, l'étude des propriétés d'un ensemble macroscopique d'espèces est extrêmement complexe. Une première approche consiste à nous limiter à une description *statistique* du comportement de cet ensemble, fondée sur la nature même des constituants, de leurs propriétés individuelles et de leurs interactions relatives.

Une seconde approche consiste à s'affranchir de toute hypothèse sur la nature physico-chimique des entités étudiées. Nous nous attachons alors à l'étude des propriétés *macroscopiques* du système, en le caractérisant par un petit nombre de grandeurs aisément mesurables. C'est l'objet de la thermodynamique classique axiomatique, fondée sur des principes ou des postulats dont les prédictions n'ont encore jamais été infirmées (dans le respect du modèle adopté bien entendu). Celle-ci étudie :

- les échanges énergétiques lors des transformations subies par le système considéré ;
- l'influence de la température et de la pression – plus généralement de l'ensemble des paramètres de description – sur l'évolution du système.

Plus précisément, l'objet de la thermodynamique des systèmes physico-chimiques est de déterminer, en dehors de toute considération mécanistique mettant en jeu la cinétique réactionnelle, les modifications de l'état et de la composition d'un système subissant des transformations physico-chimiques, à savoir :

- le sens de l'évolution (en général, les transformations physico-chimiques se font spontanément dans une direction et pas dans l'autre) ;
- les valeurs des paramètres décrivant l'état final du système ;
- la quantité d'énergie échangée entre le système et son extérieur.

Pour cela, il faut arriver à décrire le système par un nombre nécessairement limité de paramètres macroscopiques, dépendant des outils de mesure et de calcul dont dispose l'expérimentateur. En particulier, pour limiter au maximum le nombre de variables décrivant la composition du système, c'est-à-dire les quantités des différentes espèces physico-chimiques, il convient d'introduire la notion de **réaction chimique** associée à celle d'**avancement**. L'algèbre linéaire nous sera, dans les cas les plus complexes, d'un grand secours pour en déterminer les équations (de réaction), mais ceci est une autre histoire...

✎ REMARQUE – La lecture de ce chapitre et du suivant présuppose la connaissance du cours correspondant de thermodynamique des systèmes physiques.

La force de la thermodynamique est d'arriver à réduire le nombre astronomiques de variables de description microscopique (six par particule) à quelques paramètres de description macroscopiques pour caractériser complètement le comportement du système.

Sommaire

1.1	Description d'un système thermodynamique	1
1.1.1	Système	1
1.1.2	Descripteurs du système	1
1.1.3	Notion de phase	2
1.1.4	Constituant (espèce) physico-chimique	2
1.2	Modélisation d'une transformation chimique	3
1.2.1	Bilan de la transformation	3
1.2.2	Transformation renversable, transformation réversible	3
1.2.3	Réaction chimique, équation de réaction	3
1.3	Système modèle	5
1.4	Avancement d'une réaction	5
1.5	Lecture : les secrets mathématiques de l'équation de réaction	7
1.5.1	De la géométrie avant tout...	7
1.5.2	L'algèbre linéaire pour les cas difficiles : principe	8
1.5.3	Où l'algèbre linéaire montre sa puissance dans un cas complexe	10
1.5.4	Critère de JOUGUET	11

1.1 Description d'un système thermodynamique

Procédons à quelques brefs rappels du cours de physique de première année.

1.1.1 Système

Le *système* est la partie de l'univers prise en considération dans l'étude. Séparé de son extérieur par une frontière matérielle ou fictive, il est caractérisé par des variables de *réponse* aux variables de *contrainte* (ou, plus simplement, aux *contraintes* ou encore, aux paramètres de *contrôle*) imposées par l'environnement extérieur au système \otimes .

\otimes Certains auteurs définissent le système par l'ensemble des variables de réponse : A. PACAUD *et al.*, La thermo mot à mot, éd. de Boeck.

La nature des échanges entre le système et l'extérieur fait distinguer plusieurs types de systèmes :

- le système *isolé* n'échange avec l'extérieur ni matière ni énergie ;
- le système *fermé* ne peut échanger avec l'extérieur que de l'énergie, sous forme de *travail* (électrique, mécanique, *etc.*) ou sous forme thermique (chaleur ou, de manière préférable, *transfert thermique*) ;
- le système *ouvert* peut échanger avec l'extérieur matière et énergie.

1.1.2 Descripteurs du système

Le système est décrit par deux grands types de paramètres.

1.1.2.1 Paramètres extensifs

DÉFINITION

Les paramètres **extensifs** dépendent linéairement de la quantité de matière totale du système. Citons, par exemple, la masse, l'énergie ou le volume du système.

Du point de vue mathématique, ce sont des fonctions *homogènes de degré un* des quantités de matière des q constituants du système, notées $[n_1, n_2, \dots, n_q]$ qui, pour toute valeur réelle de λ , vérifient la relation suivante :

$$f(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_q) = \lambda \cdot f(n_1, n_2, \dots, n_q) \quad (1.1)$$

Par ailleurs, considérons deux systèmes homogènes disjoints Σ_1 et Σ_2 , *de même composition, en équilibre donc à la même température et à la même pression, non couplés ou très faiblement couplés*. Soit z une grandeur extensive qui prend les valeurs respectivement z_1 et z_2 pour les deux systèmes précédents.

Considérons maintenant le système Σ obtenu en juxtaposant les deux systèmes précédents. La valeur de la grandeur $z(\Sigma_1 \cup \Sigma_2)$ qui le caractérise est alors simplement égale à la somme des grandeurs z_1 et z_2 :

$$z(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = z(\Sigma_1) + z(\Sigma_2) \quad (1.2)$$

ATTENTION ! Ce faisant, nous négligeons « les effets de bord » ainsi que toute interaction possible entre les constituants des deux sous-systèmes (hypothèse du faible couplage). Dans le cas inverse de système fortement couplés, où les effets de surface sont importants – par exemple, lorsque l'on rapproche deux gouttes d'eau de faible surface –, les phénomènes de tension superficielle modifient considérablement les prévisions précédentes.

1.1.2.2 Paramètres intensifs

DÉFINITION

Les paramètres *intensifs* ont des valeurs indépendantes de la quantité de matière totale du système et sont souvent définis comme le quotient de deux paramètres extensifs relatifs au même système ou sous-système.

Du point de vue mathématique, ils sont des fonctions *homogènes de degré 0* des quantités de matière. Ces grandeurs sont donc des « fonctions de point », par exemple : la pression, la température, la concentration

molaire en solution, le potentiel électrostatique, le potentiel chimique, la masse volumique ou la fraction molaire d'un constituant physico-chimique §.

Lors de la réunion de deux sous-systèmes homogènes, en équilibre, faiblement ou non couplés, caractérisés par la même valeur d'une grandeur intensive z , il y a conservation de cette grandeur, ce que nous traduisons, avec les notations précédentes, par la relation :

$$z(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = z(\Sigma_1) = z(\Sigma_2) \quad (1.3)$$

§ La fraction molaire d'un constituant physico-chimique est le rapport de sa quantité de matière à celle de la phase qui le contient.

1.1.3 Notion de phase

DÉFINITION

Une **phase** est une région de l'espace où les grandeurs intensives sont des fonctions **continues** des variables d'espace.

Un système constitué d'une seule phase est dit **monophasé**. Dans le cas contraire il est dit **polyphasé** et, par conséquent, **hétérogène**. La surface de séparation de deux phases est définie par la surface de discontinuité de la grandeur intensive non continue.

ATTENTION ! Une phase n'est pas nécessairement **uniforme**, autrement dit les grandeurs intensives ne sont pas nécessairement indépendantes du point où elles sont mesurées : citons, par exemple, une phase liquide contenant une espèce soluble dont la concentration n'est pas uniforme, par suite d'une agitation insuffisante. Une colonne de liquide au sein de laquelle la pression varie en fonction de la cote est un autre exemple de phase non uniforme.

DÉFINITION

Une phase où **toutes** les grandeurs intensives sont uniformes est une **phase homogène**. Une phase où l'une au moins des grandeurs intensives n'est pas uniforme est qualifiée de phase **inhomogène**.

Les propriétés du système peuvent pratiquement toujours être caractérisées par une *équation d'état*, relation explicite ou implicite liant les paramètres de description. Les systèmes que nous étudierons – mélanges en transformation chimique et/ou en situation de changement d'état – sont ainsi caractérisés par une relation implicite $f(T, p, V, n_1, \dots, n_q) = 0$ qui permet – du moins en théorie – d'exprimer le volume en fonction de la pression, de la température et des quantités de matière.

C'est pourquoi nous choisissons fréquemment d'exprimer les grandeurs caractéristiques du système en fonction de ces variables, même si ce ne sont pas les variables dites *canoniques* ou *naturelles*.

1.1.4 Constituant (espèce) physico-chimique

DÉFINITION

Un constituant (une espèce) physico-chimique est une espèce chimique dans un état physique donné, pour un état d'agrégation donné.

Ainsi l'ozone O_3 , le dioxygène O_2 et l'atome d'oxygène O sont trois états d'agrégation de l'élément oxygène.

La notion d'état d'agrégation, introduite par l'IUPAC § recouvre tout à la fois :

- l'état physique du constituant (liquide, solide, gazeux) ;
- à l'état solide, la structure cristalline du constituant (CF, CS, etc.) ;
- à l'état gazeux, l'atomicité du constituant.

L'ozone gazeux $O_3(g)$, le dioxygène liquide $O_2(l)$ et le dioxygène gazeux $O_2(g)$ sont trois constituants physico-chimiques différents.

Plus généralement, toute entité identifiable, y compris une espèce sans masse comme un site vacant dans un cristal, peut être considérée comme un constituant physico-chimique §.

§ International Union of Pure and Applied Chemistry

§ Il faut pour cela qu'il y ait une variation d'énergie et/ou d'entropie associée à la formation de cette entité.

1.2 Modélisation d'une transformation chimique

Tout comme une histoire, avec un début et une fin, se raconte avec des phrases, constituées de mots – eux-mêmes formés de lettres, une transformation chimique se caractérise par un **bilan**, c'est-à-dire un état initial et un état final, et se décrit dans un langage universel avec des **équations de réaction** – les phrases du chimiste – fabriquées à l'aide de formules chimiques – les mots du langage universel de la chimie – eux-mêmes constitués des éléments chimiques connus, aujourd'hui au nombre de cent dix huit – les lettres du chimiste.

1.2.1 Bilan de la transformation

⚡ La nature des atomes reste inchangée, ce qui ne serait pas le cas dans une transformation nucléaire.

⚡ L'indice « c », pour rappeler que le système évolue sous contraintes.

Considérons un système subissant une transformation physico-chimique, c'est-à-dire une modification de sa composition moléculaire ⚡ et/ou de son état physique. Nous nous limitons à l'étude de systèmes fermés, de sorte que la composition atomique du système soit inchangée.

Comme nous l'avons indiqué en préambule, cette transformation est caractérisée par un état initial et un état final, pour lesquels la composition est supposée parfaitement définie : les quantités de matière des différents constituants physico-chimiques sont connues.

Prenons l'exemple de la transformation d'un système fermé maintenu, par un réservoir d'énergie et de volume, à une température T_c et à une pression p_c données ⚡ supposées constantes. Le système est initialement constitué de dibrome gazeux $\text{Br}_2(\text{g})$ (quantité a), de monoxyde d'azote gazeux $\text{NO}(\text{g})$ (quantité b) et de bromure de nitrosyle gazeux $\text{NOBr}(\text{g})$ (quantité c) : les constituants apportés sont souvent appelés les réactants.

Ce système évolue avec transformation partielle des constituants apportés les uns en les autres (et/ou, éventuellement, en de nouveaux produits) ; ici, l'état final est constitué, en première approximation, uniquement des constituants physico-chimiques précités, avec des quantités de matière qui sont devenues respectivement a' , b' et c' .

Le bilan de la transformation est donc, dans la modélisation de l'évolution qui consiste à ne considérer comme espèces présentes que celles indiquées, une variation simple des quantités de matière de celles-ci.

1.2.2 Transformation renversible, transformation réversible

DÉFINITION

La transformation est dite *renversible* si elle peut être effectuée dans un sens ou dans l'autre selon les conditions initiales et les transferts d'énergie avec l'extérieur.

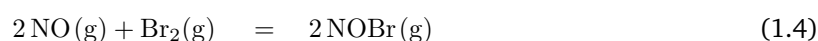
ATTENTION ! Il convient de ne pas confondre une transformation renversible avec une transformation réversible.

Nous verrons en effet qu'une transformation chimique spontanée est nécessairement irréversible, source de création d'entropie au sein de l'univers ! Malheureusement, la notion de réversibilité est utilisée à tort et à travers en chimie, comme nous aurons l'occasion de nous en rendre compte !

1.2.3 Réaction chimique, équation de réaction

⚡ Il convient de ne pas utiliser l'expression usuelle « équation-bilan », surtout si le bilan de la transformation ne peut se modéliser par une seule réaction !

Depuis les écrits d'Antoine LAVOISIER en 1777, nous savons que la matière, et plus précisément les atomes, se conserve dans le système fermé considéré. Afin de traduire les lois de conservation des atomes, les chimistes écrivent une (ou plusieurs) « équation(s) de réaction » ⚡, *relation purement mathématique* ne préjugant en rien de la nature – totale ou non – ou du sens de la transformation. Apprendre à « ajuster une équation de réaction » – on dit encore souvent « équilibrer une équation » mais le terme *ajuster* se veut la traduction de l'anglo-saxon *to balance* – fait partie des premiers savoir-faire enseignés aux étudiants chimistes. Il est souvent très simple d'établir cette équation, lorsque le nombre de constituants impliqués dans la transformation est faible, comme dans le cas envisagé ici, où elle s'écrit :



⚡ REMARQUE – Le signe « = » est utilisé pour des raisons que nous justifierons ultérieurement dans un complément mathématique. Au premier abord, il peut paraître saugrenu car ce qui est à gauche du signe égal n'est pas identique à ce qui est à sa droite.

Nous semblons perdre, par ailleurs, le caractère directionnel de la transformation que nous enseigne la thermodynamique.

Mais, en fait, nous verrons que cette équation de réaction n'est rien d'autre qu'une équation vectorielle, obtenue grâce aux outils puissants de l'algèbre linéaire, indispensables dans les situations complexes où le nombre de constituants dépasse la dizaine ! En outre, l'utilisation d'autres symboles comme la double flèche ou la simple flèche est relative à des conditions expérimentales données et n'est donc pas aussi générale que le signe égal introduit et recommandé par l'IUPAC.

Observons que cette équation peut être écrite avec n'importe quel jeu de nombres stœchiométriques respectivement proportionnels à 2, 1 et 2, éventuellement fractionnaires. En effet, l'équation de réaction indique simplement que, lorsque p molécules de dibrome et $2p$ molécules de monoxyde d'azote se transforment, il ne se forme que $2p$ molécules de bromure de nitrosyle (et inversement) afin de traduire la conservation à la fois des atomes de brome, d'oxygène et de d'azote. Elle traduit aussi l'égalité des masses m des molécules de chaque côté du signe égal, pondérées par les nombres stœchiométriques, ou de n'importe quel nombre \mathcal{N} de ces molécules : $2\mathcal{N}m(\text{NO}) + \mathcal{N}m(\text{Br}_2) = 2\mathcal{N}m(\text{NOBr})$

L'équation de réaction peut même, si le sens usuel (occidental !) de lecture ne veut pas être privilégié, être écrite avec des nombres stœchiométriques négatifs, sous la forme :

$$0 = 2\text{NOBr}(\text{g}) - 2\text{NO}(\text{g}) - \text{Br}_2(\text{g}) \quad (1.5)$$

ou encore, pour des raisons liées à l'usage de l'algèbre linéaire :

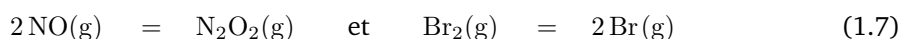
$$-2\text{NO}(\text{g}) - \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{NOBr}(\text{g}) = 0 \quad (1.6)$$

ATTENTION ! L'écriture d'une seule équation de réaction pour traduire l'évolution du système est beaucoup plus restrictive qu'il n'y paraît.

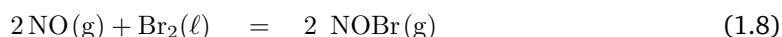
En effet, cela revient à dire qu'il n'y a aucune autre espèce physicochimique présente dans le réacteur que celles figurant dans l'équation. Or il est relativement clair que la transformation de la matière, à l'échelle particulière, ne peut se dérouler comme il est écrit dans l'équation de réaction : un choc trimoléculaire ne peut raisonnablement pas constituer un acte élémentaire !

Ainsi l'analyse plus fine du milieu réactionnel fait-elle apparaître la présence d'atomes de brome, issus soit de la décomposition homolytique du dibrome, soit d'un choc inélastique entre le dibrome et le monoxyde d'azote. En outre, d'autres espèces sont observées, comme le dimère $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ dont la formation ne peut être expliquée par le modèle simpliste précédent.


Il faut donc, si ces espèces doivent être prises en compte dans l'analyse chimique, écrire des équations de réaction supplémentaires comme, par exemple :



Le problème se compliquerait encore si nous opérions sous plus forte pression, car le dibrome pourrait exister sous forme liquide. Il faudrait alors ajouter une nouvelle équation de réaction, par exemple :



La détermination du nombre minimal d'équations de réaction linéairement indépendantes \S s'obtient, dans les cas les plus simples, manuellement et rapidement. Les cas les plus complexes requièrent l'usage des outils de l'algèbre linéaire et, en particulier, la détermination du rang d'une matrice rectangle bien choisie et du noyau de l'application linéaire associée.

 REMARQUE – Quand l'équation fait intervenir des espèces électriquement chargées, elle traduit aussi la conservation de la charge.

NOTE – Dans la terminologie actuelle (un peu franco-française...), la notion de « réaction chimique » ne doit pas être confondue avec la notion de transformation. Pour une transformation donnée, **représentable par une seule équation de réaction**, la réaction chimique est un chemin hypothétique particulier par lequel les constituants apportés se transforment en ceux qui se retrouvent dans l'état final (dans le cas précédent, comme si deux molécules de monoxyde d'azote réagissaient avec une molécule de dibrome pour donner deux molécules de bromure de nitrosyle – ou inversement). Sur le plan purement mathématique, la réaction chimique est une variété linéaire affine de dimension un dans un espace affine dont la dimension est le nombre de constituants physico-chimiques que comporte le système (se reporter au complément mathématique).

\S Au sens mathématique du mot, c'est-à-dire qui ne sont pas des combinaisons linéaires les unes des autres, ou qui constituent une base dans un espace vectoriel bien choisi d'équations, cf complément mathématique.

1.3 Système modèle

Considérons un système fermé d'espèces physico-chimiques, constitué de phases homogènes, pouvant évoluer selon une transformation modélisée par une seule réaction chimique. L'équation de cette réaction est écrite sous la forme condensée suivante :

$$\sum_i g_i G_i = \sum_j d_j D_j \quad , \quad (1.9)$$

Pour éviter de privilégier l'un ou l'autre des membres, nous écrivons l'équation sous la forme :

$$0 = \sum_j d_j D_j - \sum_i g_i G_i$$

ou, de façon encore plus compacte :

$$0 = \sum_k \nu_k B_k \quad (E) \quad (1.10)$$

Le nombre algébrique ν_k est le nombre stœchiométrique algébrique du constituant B_k :

- positif s'il s'agit d'un constituant présent dans le membre de droite, dans le sens usuel de lecture (produit) ;
- négatif dans le cas contraire (réactif).

Toute fonction d'état du système peut être exprimée à l'aide de la température T , de la pression p et des quantités $n(G_i)$ et $n(D_j)$ des différents constituants.

1.4 Avancement d'une réaction

Si l'évolution de la composition du système en transformation chimique se modélise par la seule réaction d'équation (E), les variations δn_k des quantités de matière des différents constituants physico-chimiques ne sont pas indépendantes. La conservation de la matière entraîne, quels que soient i , j et k :

$$-\frac{\delta n(G_i)}{g_i} = +\frac{\delta n(D_j)}{d_j} = \frac{\delta n(B_k)}{\nu_k} \quad (1.11)$$

NOTE – Avec les notations différentielles usuelles nous écrivons :

$$-\frac{dn(G_i)}{g_i} = +\frac{dn(D_j)}{d_j} = \frac{dn(B_k)}{\nu_k}$$

DÉFINITION

L'avancement de la réaction, noté ξ , est la grandeur définie par les relations : quel que soit k ,

$$\delta \xi = \frac{\delta n(B_k)}{\nu_k} \quad (1.12)$$

Elle représente la quantité d'événements identifiés comme la transformation d'une molécule d'un constituant. Sa dimension est celle de la quantité de matière et son unité, la mole \mathfrak{M} .

\mathfrak{M} Souvent la millimole pour un chimiste de laboratoire et, pour un industriel, au moins la kilomole sinon la mégamole !

Si les variations de quantité de matière tendent vers 0, nous passons à la limite et nous écrivons la relation suivante :

$$\lim_{\delta \xi \rightarrow 0} \frac{\delta n(B_k)}{\delta \xi} = \frac{dn(B_k)}{d\xi} = \nu_k \quad (1.13)$$

Par intégration de cette relation entre l'état initial – caractérisé le plus souvent par une valeur nulle de l'avancement – et l'état courant, nous pouvons exprimer la quantité de matière de tout constituant en fonction de l'avancement de l'unique réaction :

$$n(B_k) = n_{\text{initial}}(B_k) + \nu_k \cdot \xi \quad (1.14)$$

\mathfrak{M} REMARQUE – Dans la suite de l'exposé, par souci de simplification des notations, $n(B_k)$ sera souvent noté n_k .

Comme les quantités de matière sont des grandeurs positives ou nulles, il existe une valeur maximale (positive) et une valeur minimale (négative) ξ de l'avancement pour un système donné, définies par les relations :

$$\xi_{\min} = \inf \left(-\frac{n_{\text{initial}}(D_j)}{\nu_j} \right) \quad \text{et} \quad \xi_{\max} = \inf \left(-\frac{n_{\text{initial}}(G_i)}{\nu_i} \right) \quad (1.15)$$

§ Selon que la réaction, dans l'écriture usuelle, avance de gauche à droite ou de droite à gauche.

DÉFINITION

Le (les) constituant(s) correspondant(s) est (sont) alors appelé(s) réactif(s) limitant(s). Il(s) est (sont) le(s) seul(s) pour qui la transformation peut être totale, c'est-à-dire épuiser le(s) réactif(s) limitant(s).

↪ REMARQUE – Le taux d'avancement de la réaction (dans le sens direct) est défini par la relation :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad (1.16)$$

τ est un nombre sans dimension, dont la valeur varie entre 0 et 1.

Toutes les quantités de matière s'exprimant en fonction de l'avancement ξ et des quantités de matière initiales, toutes les fonctions d'état peuvent s'exprimer uniquement en fonction des trois variables température, pression et avancement de la réaction, une fois l'équation de réaction connue et l'état initial identifié. Nous avons donc encore réduit le nombre de variables de description de notre système, l'objectif fixé est atteint.

Dans la suite de ce cours et sauf avis contraire, nous nous placerons dans les conditions du modèle précédent. Nous étudions un système fermé, dont l'évolution peut se traduire par une réaction chimique d'équation du type (E), caractérisée par l'avancement ξ . Le système peut être monophasé ou polyphasé et la transformation chimique peut alors faire intervenir des constituants présents dans une ou plusieurs phases. Bien entendu, les situations réelles sont plus complexes et des outils de calcul plus performants doivent être mis en œuvre pour la résolution numérique des équations.

*
* *

1.5 Lecture : les secrets mathématiques de l'équation de réaction

Ou comment l'algèbre linéaire sous-tend la modélisation de l'évolution des systèmes en transformation chimique.

L'équation de réaction, avec son signe égal si controversé, existe depuis la nuit des temps, ou presque. On en trouve trace dans les cahiers de laboratoire de Charles FRIEDEL en 1877, où l'auteur décrit l'acylation du benzène à laquelle il laissa son nom, conjointement à James M. CRAFTS. Dès 1921, dans le Journal de l'École polytechnique de Paris¹, le chimiste Émile JOUGUET publie un article où sont détaillés les concepts que nous allons présenter.

1.5.1 De la géométrie avant tout...

Prenons pour commencer un exemple extrêmement simple, la dimérisation en phase gazeuse des molécules de dioxyde d'azote NO₂, gaz roux, en molécules de tétraoxyde de diazote N₂O₄, gaz incolore. Celle-ci s'effectue selon des chocs bimoléculaires et l'équation de réaction s'écrit aisément :



L'expérience montre que la transformation est renversable et qu'un choix judicieux des conditions de température et de pression² permet d'orienter l'évolution dans un sens ou dans l'autre, comme nous le montrerons dans le cours de thermodynamique, de manière plus ou moins favorable à l'un ou l'autre des constituants.

Dans un système contenant initialement des quantités a en dioxyde d'azote et b en tétraoxyde de diazote, la conservation de chacun des éléments N et O se traduit par l'équation :

$$n(\text{NO}_2) + 2n(\text{N}_2\text{O}_4) = a + 2b \quad (1.18)$$

Dans cette relation, $n(X)$ désigne la quantité (variable pendant la transformation) du constituant X supposé gazeux. Notons $\bar{n} = n/\text{mol}$ la valeur numérique de la quantité d'un constituant, à savoir « le nombre de moles » ! Plaçons-nous dans un espace affine à deux dimensions et portons sur les axes (Ox) et (Oy) les valeurs $\bar{n}(\text{NO}_2)$ et $\bar{n}(\text{N}_2\text{O}_4)$ des quantités de matière. Nous observons [figure 1.1] qu'un point M représentatif de l'évolution du système est astreint à se déplacer sur la droite (Δ) d'équation $y = -x/2 + \bar{a}/2 + \bar{b}$, à partir du point A de coordonnées (\bar{a}, \bar{b}) .

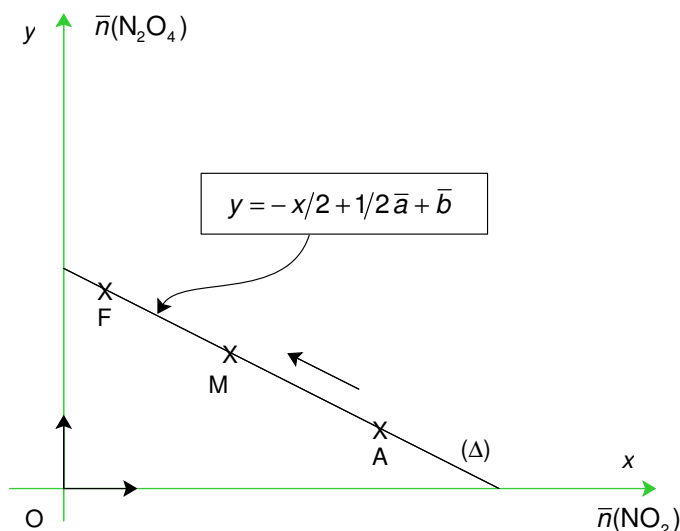


FIGURE 1.1 – Dimérisation du dioxyde d'azote

L'état final (F) du système peut être déterminé à l'aide des outils de la thermodynamique, connaissant les conditions de l'évolution de celui-ci et les caractéristiques thermodynamiques des différents constituants, en résolvant l'équation $Q_r(\text{éq}) = K^\circ(T)$. Ce que nous savons avec certitude, c'est que son point représentatif F se trouve quelque part sur cette droite, avec des coordonnées évidemment positives.

1. Emile JOUGUET, *Journal de l'École polytechnique de Paris*, 21 (1921) 61, accessible en ligne sur <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k433652p>

2. L'expérience peut être visualisée sur la Toile, par exemple : www2.unine.ch/chs/page9843.html

Prenons un autre exemple, un peu plus complexe, mais où l'évolution du système peut encore être modélisée par une seule réaction chimique. L'un des exemples les plus classiques et les plus raisonnables est la réduction, en phase gazeuse et à haute température, du diiode I_2 par le dihydrogène H_2 , qui conduit par des collisions réactives de ces deux molécules à la formation exclusive d'iodure d'hydrogène HI. Ce système a été étudié par Max BODENSTEIN au début du vingtième siècle et se modélise par l'unique réaction d'équation, très facile à écrire :



Considérons un système fermé, contenant initialement les trois constituants I_2 , H_2 et HI, avec des quantités de matière respectives a , b et c . Comme précédemment, la conservation des éléments hydrogène H et iode I s'écrit :

$$2n(H_2) + n(HI) = 2a + c \quad \text{et} \quad 2n(I_2) + n(HI) = 2b + c \quad (1.20)$$

Plaçons-nous dans un espace affine à trois dimensions et portons respectivement sur les axes (Ox) , (Oy) et (Oz) les valeurs $\bar{n}(H_2)$, $\bar{n}(I_2)$ et $\bar{n}(HI)$ des quantités de matière des trois espèces. Les deux relations précédentes définissent deux plans (Π_1) et (Π_2) d'équations respectives :

$$2x + z = 2\bar{a} + \bar{c} \quad \text{et} \quad 2y + z = 2\bar{b} + \bar{c}$$

de toute évidence non parallèles, de sorte qu'un point M représentatif de l'état du système, de coordonnées $(\bar{n}(H_2), \bar{n}(I_2), \bar{n}(HI))$ est astreint à se déplacer sur la droite (Δ) intersection de ces deux plans.

Un minimum de calcul (ou de géométrie) permet de montrer qu'un vecteur directeur de cette droite, dans l'espace vectoriel de dimension trois dirigeant l'espace affine considéré, a pour composantes $((-1), (-1), (+2))$, c'est-à-dire justement les nombres stœchiométriques des espèces dans l'équation de réaction écrite sous forme algébrique $-H_2 - I_2 + 2HI = 0$!

De même, pour la dimérisation du dioxyde d'azote, le vecteur directeur de la trajectoire du point représentatif de l'évolution du système avait pour composantes $((-2), (+1))$, c'est-à-dire les nombres stœchiométriques des espèces dans l'équation de réaction écrite sous forme algébrique $-2 NO_2 + N_2O_4 = 0$.

1.5.2 L'algèbre linéaire pour les cas difficiles : principe

Rechercher l'équation de réaction qui permet la description de l'évolution d'un système s'est pour l'instant révélé très simple, car les systèmes étudiés ne l'étaient pas moins. Dans « la vraie vie », celle qui ne se laisse pas modéliser simplement, il en va tout autrement ! Il faut donc disposer d'une méthode systématique, de préférence informatisable, que nous allons introduire sur l'exemple précédent.

Aux formules chimiques, éventuellement physicochimiques, c'est-à-dire aux mots du langage chimique, nous allons associer des vecteurs d'un espace vectoriel construit sur le corps \mathbb{Q} des rationnels. Une formule chimique peut en effet être considérée comme un n -uplet de rationnels, rangés dans un ordre bien déterminé, par exemple celui des numéros atomiques Z croissants, le rationnel de position k dans le n -uplet indiquant le nombre d'atomes de l'élément chimique de numéro atomique $Z = k$ dans ladite formule. À ce jour, cent dix-huit éléments sont recensés, même si pour les plus « lourds », seuls quelques noyaux de durée de vie très faible ont pu être isolés.

✎ REMARQUE – Pour le cas où le système est constitué d'espèces chargées, on adjoint au 118-uplet une 119^e composante, le nombre de charge de l'espèce, ce qui revient à caractériser l'espèce par un 119-uplet de rationnels, le premier étant conventionnellement le nombre de charge, correspondant à un 119^e élément symbolique, de numéro atomique nul.

Chaque n -uplet peut alors être associé à un vecteur d'un espace vectoriel de dimension n , muni de la base canonique $(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_n)$ où le vecteur \vec{e}_Z a pour composantes $(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$, 1 étant la composante de position Z ($0 \leq Z \leq n$) dans le n -uplet. Ce vecteur représente donc l'élément chimique de numéro atomique Z .

Évidemment, le système chimique est en général constitué de seulement quelques éléments chimiques, au nombre de m . Ainsi, pour le système des trois constituants I_2 , H_2 et HI, seuls deux éléments H et I sont présents et il est possible de ne considérer qu'un sous-espace vectoriel de l'espace précédent, engendré ici par les seuls vecteurs \vec{e}_1 et \vec{e}_{53} (qui, évidemment, sera renuméroté en \vec{e}_2) correspondant aux deux éléments présents, donc de dimension deux. Dans cette base, les trois vecteurs associés aux trois constituants chimiques sont représentés par des matrices colonnes à deux lignes, qui s'écrivent respectivement

$\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$. Le système chimique se voit donc associé à une matrice rectangle $\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$ de trois colonnes (plus généralement d'autant de colonnes que d'espèces physicochimiques p) et de deux lignes (plus généralement d'autant de lignes que d'éléments chimiques m), c'est-à-dire à une application linéaire f d'un espace vectoriel \mathbb{Q}^p muni de sa propre base canonique, dans \mathbb{Q}^m muni de la base canonique $(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_m)$.

Les équations de conservation des atomes d'hydrogène et d'iode peuvent alors s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n(\text{H}_2) \\ n(\text{I}_2) \\ n(\text{HI}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a + c \\ 2b + c \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

La solution générale d'un tel système linéaire de m équations (ici deux) à p inconnues (ici trois) est la somme d'une solution particulière :

$$\begin{pmatrix} n(\text{H}_2) \\ n(\text{I}_2) \\ n(\text{HI}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

correspondant à l'absence d'évolution du système chimique, et de la solution générale du système linéaire homogène associé (S) :

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

Résoudre le système homogène revient donc à rechercher le noyau de l'application linéaire f , sous-espace vectoriel de \mathbb{Q}^p .

Ce système est de rang $c = 2$, puisqu'il est possible d'extraire de la matrice \mathcal{A} au moins un déterminant 2×2 non nul, par exemple $\begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = 4$.

L'espace vectoriel \mathbb{Q}^p étant de dimension finie p , le théorème du rang s'applique et la dimension R du noyau $\text{Ker}(f)$ est égale à $p - c$ soit 1 : le noyau de f est ici une droite vectorielle, dirigée par le vecteur \vec{U} de composantes $((-1), (-1), (+2))$ comme le montre un calcul simple.

DÉFINITION

La relation précédente signifie aussi que parmi les trois « vecteurs formules » considérés, deux seulement sont linéairement indépendants et que le troisième est une combinaison linéaire des deux autres. Les chimistes traduisent cette propriété mathématique en disant que le système comporte deux (plus généralement, $c = p - R$) **constituants indépendants**.

Si maintenant nous traduisons l'appartenance du vecteur \vec{U} au noyau de f sous la forme :

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{soit} \quad -\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} + 2\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

nous constatons que cette égalité matricielle est strictement équivalente à notre équation de réaction $-\text{H}_2 - \text{I}_2 + 2\text{HI} = 0$, ce qui justifie totalement l'introduction du signe égal dans cette équation ! Rechercher l'équation de réaction (ou les équations de réaction dans le cas général) revient donc à rechercher le noyau de l'application linéaire dont la matrice est définie par les formules de composition des différents constituants physicochimiques du système en évolution. La dimension du noyau nous donne alors le nombre R d'équations linéairement indépendantes (le nombre de vecteurs de la base du noyau), c'est-à-dire qui ne sont pas combinaisons linéaires les unes des autres, nécessaires à la description complète de l'évolution du système.

Ce critère mathématique, énoncé par Stuart R. BRINKLEY en 1946 [*J. Chem. Phys.* 14 (1946) 563], permet de vérifier la cohérence de l'étude, soit *a posteriori* une fois déterminées les équations de réaction, soit *a priori* comme nous allons le voir dans un cas plus délicat.

1.5.3 Où l'algèbre linéaire montre sa puissance dans un cas complexe

À ce stade, on peut se demander quel est l'intérêt de tout ce formalisme... Voyons un exemple nettement plus complexe, la décomposition thermique d'un alcane ramifié comme le 2,2-diméthylpropane. Étudiée en phase gazeuse à haute température, cette transformation complexe conduit à la formation de nombreux produits dont au moins quatre ont été identifiés et leurs proportions mesurées en tout début d'évolution [tableau 1.1].

TABLEAU 1.1 – Décomposition thermique du 2,2-diméthylpropane

	C_5H_{12}	C_4H_8	CH_4	C_2H_6	H_2
Nom	2,2-diméthylpropane	2-méthylpropène	méthane	éthane	dihydrogène
Vecteur $\begin{pmatrix} H \\ C \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 8 \\ 4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 6 \\ 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}$
Proportion	non déterminée	0,50	0,28	0,11	0,11

La matrice \mathcal{A} des vecteurs formules, à $m = 2$ lignes (deux éléments chimiques, H et C) et $p = 5$ colonnes (cinq constituants physico-chimiques) est $\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix}$. Rechercher la ou les équations de réaction linéairement indépendantes revient à résoudre l'équation matricielle :

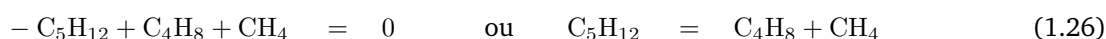
$$\begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ t \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Le système est de rang $c = 2$ car un déterminant 2×2 non nul peut être extrait de la matrice \mathcal{A} , par exemple $\begin{vmatrix} 6 & 2 \\ 2 & 0 \end{vmatrix}$. Par conséquent, la dimension R du noyau vaut $p - c = 3$: trois équations linéairement indépendantes sont nécessaires à la description de l'évolution du système.

Avec quelques lignes de calcul, on montre aisément (par exemple, en utilisant la méthode du pivot de GAUSS) que le noyau de l'application linéaire f de l'espace vectoriel \mathbb{Q}^5 vers \mathbb{Q}^2 , associée à la matrice \mathcal{A} , est engendré, par exemple, par les trois vecteurs :

$$\vec{U}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{U}_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ 3/4 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{U}_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ 5/4 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Dans le langage du chimiste, les trois équations de réaction linéairement indépendantes, permettant la description de l'évolution du système, s'écrivent alors :



REMARQUE – Le noyau de f étant un sous-espace vectoriel de \mathbb{Q}^p , toute combinaison linéaire d'équations de réaction est aussi une équation de réaction acceptable. Ainsi l'équation $(E4) = 1/4((1.27) + (1.28))$, qui s'écrit $2C_5H_{12} = 2C_4H_8 + C_2H_6 + H_2$, peut avantageusement remplacer l'une ou l'autre des équations (1.27) ou (1.28).

1.5.4 Critère de JOUGUET

Avec la méthode rigoureuse présentée ci-avant, il n'est pas nécessaire de vérifier l'indépendance linéaire des trois équations. En revanche, lorsque les équations de réaction sont obtenues par des méthodes plus empiriques, à partir notamment de l'analyse cinétique de l'évolution du système, il convient de vérifier :

- à l'aide du critère de BRINKLEY, que le nombre d'équations obtenu est suffisant (égal à $p - c$, ici 3) ;
- que celles-ci sont bien linéairement indépendantes donc bien choisies.

Pour ce faire, il suffit d'utiliser les ressources de l'algèbre linéaire et de vérifier que le rang de la matrice \mathcal{B} des nombres stœchiométriques dans les équations obtenues est bien égal à $p - c$. Ici, par construction,

le rang de la matrice $\mathcal{B} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 1 & 3/4 & 5/4 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ est bien égal à $5 - 2 = 3$ car les vecteurs colonnes qui la

constituent sont linéairement indépendants (il est aussi possible d'en extraire un déterminant 3×3 non nul). Cette méthode a été proposée par Émile JOUGUET en 1921 et porte le nom de « critère de JOUGUET ».

Le chimiste peut donc faire bon usage de la puissance de l'algèbre linéaire pour modéliser avec rigueur son système (bien entendu, la complexité de la modélisation, donc du nombre de constituants et, par suite d'équations de réaction retenues, dépend de la précision de l'analyse chimique – on peut dans un premier temps, négliger les produits présents à l'état de traces). Une fois cette opération effectuée, il ne reste plus qu'à exprimer les quantités de matière de chaque constituant en fonction des avancements des équations de réaction pour obtenir les valeurs de ceux-ci et déterminer quelles sont la ou les équations de réactions prépondérantes.

*
* *