QUE SIGNIFIE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME CHIMIQUE NON REACTIF ?

Marc PALMA,
Laboratoire de Chimie-Physique des Solutions,
Université Blaise Pascal,
63177 AUBIERE cedex

Résumé

Une équation stoechiométrique peut ,dans certains cas, ne pas représenter le bilan d'un système réactionnel direct. On peut alors se demander que signifie la constante d'équilibre associée au G° de cette équation. Dans un exemple, qui présente un nouveau type de molécules (les caténanes) et de liaison (liaison topologique), on montre que la composition du mélange monomère-dimère correspondant à $K = \Pi a_i^{\nu_i}$ est la seule où le système est dans un état où son enthalpie libre est minimum. Cela veut dire qu'on a dans cet état un équilibre stable et que K conserve bien sa signification de constante d'équilibre.

Introduction

On sait que les équations stoechiométriques du type:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... \qquad (1)$$

ne représentent qu'un bilan de matière entre des espèces chimiques A_i séparées par un signe égal. Elles n'impliquent en aucune façon qu'un processus réactionnel direct entre les constituants figurant à gauche et à droite de l'équation est suceptible d'exister. L'absence de réactivité est généralement due au fait que la barrière de potentiel à franchir entre les systèmes formés par ces constituants est très grande. Le premier principe de la thermodynamique nous permet de calculer les variations des grandeurs thermodynamiques entre l'état final et l'état initial en parcourant un cycle quelconque de transformations partant du même état initial et aboutissant au même état final. Cette méthode permet de calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_1 G^\circ$ de la transformation représentée par le bilan stoechiométrique (1). Si le système représenté par (1) correspond à un processus réactionnel ,il évolue vers un équilibre dont la constante K_1° est liée à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction par la relation:

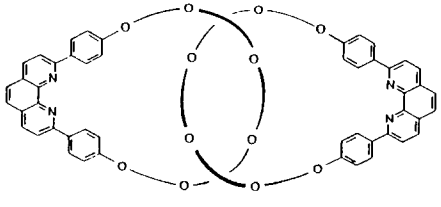
$$\Delta_1 G^\circ + RT \ln K_1^\circ = 0 \qquad (2)$$

Dans le cas d'un système non réactif, cette équation permet de calculer une constante K_1 mais on peut se demander si dans un système non évolutif la notion d'équilibre n'a pas perdu toute signification. L'exemple proposé ici, loin d'être exceptionnel dans le genre, illustre bien la question que l'on se pose.

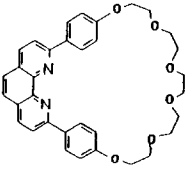
Exemple d'une Dimérisation Topologique.

Les caténanes sont des molécules formées d'une paire de cycles entrelaçés. Cette espèce chimique, découverte par Frisch et Wasserman [1] diffère de celle formée par les deux anneaux séparés qui la composent. On peut remarquer que les liaisons chimiques reliant les atomes composant les deux monomères cycliques séparés, sont rigoureusement identiques à celles qui relient les deux cycles entrelaçés. Le passage des deux cycles séparés au caténane (ou l'opération inverse) ne peut se réaliser sans qu'il y ait rupture d'une liaison. C'est ce qu'on appelle une liaison topologique. Les caténanes sont connus comme étant de bons complexants des cations. Ils forment avec eux des composés, synthétisés pour la première fois il y a une dizaine d'années au laboratoire de chimie Organo-minérale de l'Université de Strasbourg, appelés caténates [2].

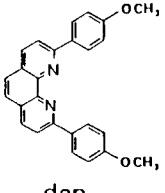
Considérons le mélange à une composition quelconque du caténane **cat-30** et de son monomère cyclique **m-30** en solution dans la N-N-dimethylformamide (DMF) (cf fig.1).



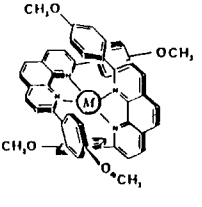
cat - 30



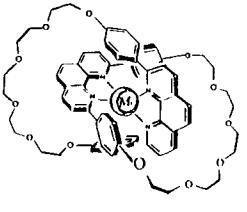
m - 30



dap



$M(dap)_2^+$



$M(cat-30)^+$

liaison oxyéthylénique

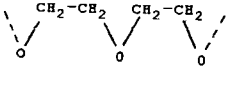


Figure 1

On peut écrire l'équation stoechiométrique correspondante de façon schématique :

(3)

m-30 est synthétisé à partir du précurseur 2,9-di(p-anisyl)-1,10-phenanthroline (dap) caténé par une chaîne pentaoxyéthylénique (poe).

Appelons M^+ un cation monovalent complexé par le caténane. Le cycle thermodynamique de la figure 2 illustre comment à partir du premier principe et de quatre réactions expérimentalement réalisables on peut calculer $\Delta_3 G°$.

Si le bilan (3) correspondait à un système réactif on aurait affaire à un équilibre. La liaison topologique étant très forte,l'expérience précédente montre que le système reste dans son état initial quel qu'il soit. Est-il donc légitime dans le cas du mélange caténane-monomère cyclique proposé plus haut de parler d'équilibre et dans l'affirmative quelle est la signification physique de K?

Etude de la variation de l'enthalpie libre du système entre son état initial et son état final.

Pour répondre à cette question, examinons d'abord comment varierait la courbe $G_{syst} = f(\xi)$ si le processus correspondant à (3) était un processus réactionnel, G_{syst} étant l'enthalpie libre du système global et ξ l'avancement de la réaction. On supposera que pour $\xi=0$ le monomère est seul en solution et que pour $\xi=1$ le dimère topologique est seul en solution. On étudiera ensuite les différences de comportement dans le système réel.

1- Système réactionnel fictif :

L'allure de la courbe est représentée figure 3. Chaque point de cette courbe représente un état de non équilibre, à l'exception du minimum qui correspond à l'équilibre.

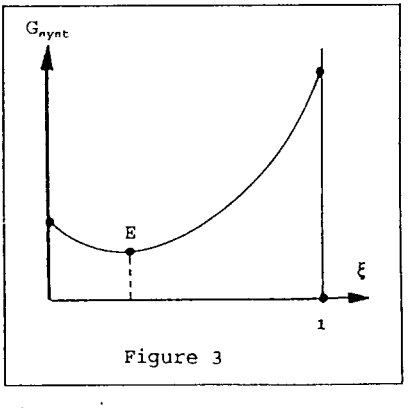


Figure 3

En chaque point du graphe, la relation

$$(\delta G_{syst} / \delta\xi)_{P,T} = \Delta_3 G(\xi) = \Delta_3 G° + R\ T\ \ln(\Pi\ a_i^{\nu_i})$$

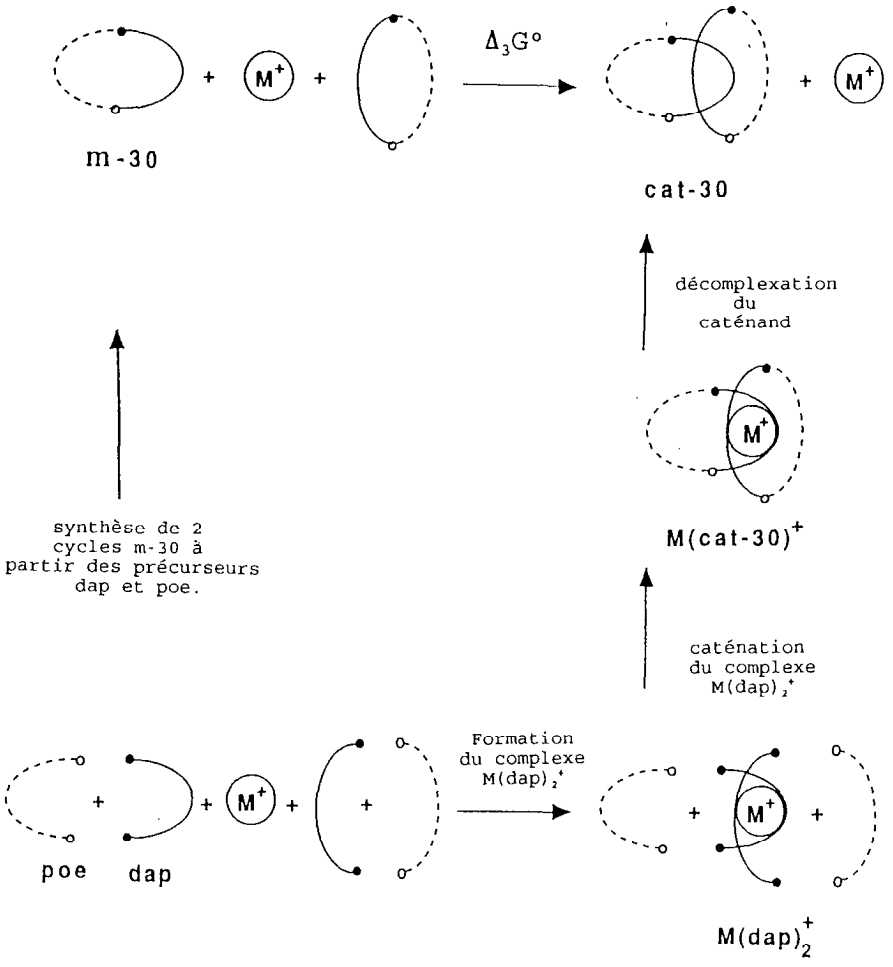

m-30
M+
$\Delta_3 G°$
cat-30
décomplexation du caténand
M(cat-30)+
caténation du complexe M(dap)2+
Formation du complexe M(dap)2+
poe
dap
M(dap)2+
synthèse de 2 cycles m-30 à partir des précurseurs dap et poe.

Figure 2

est vérifiée, les a_i étant les activités des différents constituants .Si le système est abandonné à à lui même à partir d'un état initial quelconque,il évolue spontanément vers son état d'équilibre correspondant au minimum E de la courbe .

2- Système réel :

On peut réaliser une série de n solutions du mélange (m-30 + cat-30) dans le solvant DMF de plus en plus riche en cat-30. A l'état initial (mélange 1),on a par exemple une solution de m-30 seul dans le DMF et à l'état final (mélange 2) une de cat-30 seul dans le DMF . Si on fait tendre le nombre de mélanges intermédiaires vers l'infini ,l'allure du graphe $G_{syst} = f(n)$ est représentée figure 4.

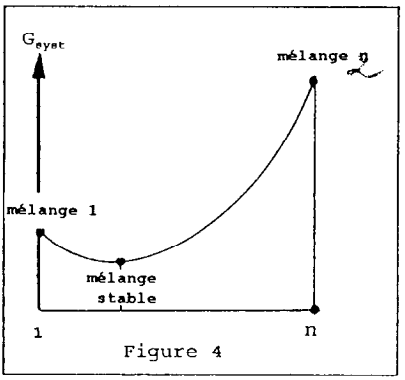


Figure 4

Chaque point de la courbe représente un état d'équilibre **métastable**, à l'exception du minimum qui correspond à un équilibre stable. En chaque point du graphe, on peut calculer

$$\Delta_3 G^\circ + R\,T\,\ln(\Pi\, a_i^{vi}) = \Delta_3 G(\xi)$$

Si on abandonne le système à lui même au cours d'une étape quelconque, le système n'évolue pas spontanément vers la composition de l'équilibre car il est en équilibre **métastable**.

C'est pour cette raison que K semble perdre sa signification de constante d'équilibre. Il faut bien souligner cependant que lorsque la composition du mélange est telle que les activités des constituants vérifient $\Pi\ a_i^{vi} = K_1^\circ$,la solution est en équilibre stable et c'est en ce sens que K conserve tout de même sa signification de constante d'équilibre.

Conclusion

Le problème que l'on pose ici présente une certaine analogie avec celui des systèmes réactifs thermodynamiquement favorables dans un sens quelconque ($\Delta_r G \neq 0$) mais dont la cinétique est infiniment lente. Ces systèmes restent eux aussi figés dans leur état **métastable** initial . La différence est que, dans le cas des systèmes non réactifs, aucun des moyens d'activation classiques (température, rayonnement électromagnétique, catalyseur) ne sera efficace pour faire évoluer spontanément le système vers son état d'équilibre.

Finalement on peut dire que lorsqu'on ne peut pas associer directement une réaction chimique au bilan donné par une équation stoechiométrique (1), le $\Delta_1 G^\circ$ correspondant à la réaction fictive, supposée totale vers la droite, situe la stabilité des produits par rapport aux réactifs. La

constante $K_1°$, calculée à partir de $\Delta_1 G°$ par la relation (2) , est associée au seul mélange stable que l'on peut réaliser à partir du mélange des espèces concernées à la composition telle que les activités correspondantes vérifient $\Pi\ a_i^{vi} = K_1°$. On peut donc dire que, même dans ce cas particulier limite, $K_1°$ conserve sa spécificité de constante d'équilibre.

Cet exemple nous amène aussi à une réflexion sur le formalisme largement utilisé aujourd'hui pour l'écriture des grandeurs thermodynamiques X accompagnant une transformation quelconque et préconisé par l'I.U.P.A.C.[3,4]. Il est recommandé d'écrire $\Delta_p X$, p désignant le processus permettant la transformation entre l'état initial et l'état final (r pour une réaction, vap pour une vaporisation *etc.)*. Pour une réaction par exemple, cette grandeur est une fonction de l'avancement de la transformation donc indissociable du processus. Par contre la grandeur standard $\Delta_p X°$, qui est le simple bilan soustractif

$$\Sigma\ v_i'\ x_i°(A_i') - \Sigma\ v_i'\ x_i°\ (A_i)$$

fait simplement référence aux grandeurs thermodynamiques standard et à la stoechiométrie des espèces A_i et A figurant dans l'équation (1) sans se préoccuper de l'existence d'une transformation éventuelle des A_i aux A par un processus réactionnel quelconque . Ne serait-il donc pas plus rigoureux de se référer uniquement à l'équation stoechiométrique (1) qui représente bien un bilan entre états initial et final et écrire $\Delta_1 X°$, ce qui ne préjuge en rien du sens de l'évolution réactionnelle ?

REFERENCES

[1] FRISCH H.L.,WASSERMAN F.,J. Amer.Chem.Soc.,**83,**3789,(1961).

[2] SAUVAGE J.P.,Nouveau Journal de Chimie ,**9** ,n°5,(1985).

[3] A Report of IUPAC Commission 1.2 on Thermodynamics. J. Chem. Thermodynamics,**14** ,805,(1982).

[4] LAFFITTE M.,ROUQUEROL F., dans " La Réaction Chimique" page 287. éditions MASSON (1990).