

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 3A. Evolution spontanée d'un système chimique

CHAP 7B-COURS Prévoir le sens d'évolution spontanée

1. TRANSFORMATIONS TOTALES ET LIMITEES

1.1. Définition

Soit une réaction $a.A + b.B \rightleftharpoons c.C + d.D$

- Quand on mélange 2 réactifs A et B avec A en défaut :
- En 2de on considère que la réaction est totale, c'est-à-dire que le réactif en défaut est entièrement consommé et qu'à la fin il ne reste que B et les produits C et D
- En fait il existe des réactions non totales, dans un tel cas le réactif en défaut n'a pas entièrement disparu, c'est-à-dire qu'à la fin il reste A, B, C et D
- Si la réaction est limitée (non totale), dans l'équation de la réaction on met un signe \rightleftharpoons et pas une flèche \rightarrow (cf ci-dessus)

1.2. Détermination du caractère total ou non d'une transformation

- On suppose que la réaction est totale et on calcule x_{\max}
- On détermine expérimentalement x_f (souvent à l'aide des produits formés)
- On compare x_{\max} et x_f :
 - Si $x_{\max} = x_f$ la réaction est totale
 - Si $x_f < x_{\max}$ la réaction est limitée

Rq :

x_{\max} se calcule à l'aide des réactifs, c'est-à-dire du côté gauche

x_f se calcule à l'aide des produits, c'est-à-dire du côté droit

1.3. Taux d'avancement final d'une réaction

- Il est noté (τ) il n'a pas d'unité, il vaut

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Si $\tau < 1$ la réaction est limitée

Si $\tau = 1$ la réaction est totale

Rq : si on multiplie par 100 on obtient le taux d'avancement en pourcentage :

$$\tau (\%) = \frac{x_f}{x_{\max}} \times 100$$

Si $\tau < 100\%$ la réaction est limitée

Si $\tau = 100\%$ la réaction est totale

2. QUOTIENT DE REACTION

2.1. Définition

- Soit une réaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

- Le quotient de réaction noté Q_r est égal à :

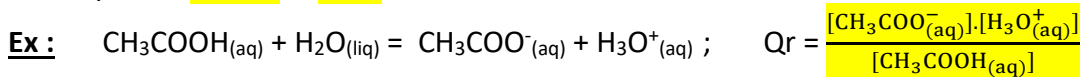
$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Rq : Q_r s'écrit dans n'importe quel état du système : E.I. ; E.F ; E en cours

2.2. Convention

- En toute rigueur, $Q_r = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b}$ où les valeurs entre parenthèses représente les activités chimiques :
- Pour une espèce X en solution: $(X_{(aq)}) = [X]/C^0$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
 - Si l'eau est en excès (solvant) : $(H_2O_{(l)}) = 1$
 - Si une espèce est solide : $(X_{(s)}) = 1$

- En conclusion et pour simplifier, on ne met dans la formule du Q_r que les espèces aq. et liq. mais pas les solides ni l'eau si c'est le solvant.



- les activités chimiques sont des nombres sans dimension donc Q_r est sans unité.

3. CONSTANTE D'EQUILIBRE

- Quand le système est à l'équilibre (réaction fini), le quotient de la réaction est une constante appelée constante d'équilibre, notée K ou $Q_r(\text{eq})$ ou Q_{rf}

- Son expression devient :

$$K = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

- K ne dépend pas de la composition initiale d'un système
- K ne dépend que de la température

4. INFLUENCE DE K SUR LE TAUX D'AVANCEMENT D'UNE REACTION

- Plus K est grand, plus le taux d'avancement d'une réaction est grand (càd plus τ est grand), c'est-à-dire plus il y a de réactifs qui se transforment en produit (plus la réaction est déplacée dans le sens direct).

Rq : Si $K > 1.10^4$ on dit que la réaction est quasi-totale ($\tau > 99 \%$)

5. EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

5.1. Définition

- L'évolution est spontanée si le système évolue à partir de l'état initial sans aucune intervention extérieure

5.2. Cas où il n'y a pas d'évolution spontanée

Il n'y a pas d'évolution si :

- a) Le système est déjà à l'équilibre
- b) Lorsque la transformation est impossible
- c) Si l'évolution est tellement lente qu'on ne la voie pas se faire

5.3. Critère d'évolution spontanée

Soit une réaction : $a.A + b.B \rightleftharpoons c.C + d.D$

- On calcule le quotient de réaction à l'état initial : $Q_{r,i}$

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

- On calcule le quotient de réaction à l'équilibre : K

$$K = Q_{r,eq} = Q_{r,f} = \frac{[D]_f^d \cdot [C]_f^c}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

- On compare $Q_{r,i}$ à K

a) Si $Q_{r,i} = K$

Le système est déjà à l'équilibre (la réaction est terminée)

b) Si $Q_{r,i} < K$

Le système va évoluer de l'état initial vers l'état final dans le **SENS DIRECT**
càd dans le sens de disparition de **A et B** et de formation de **C et D**

c) Si $Q_{r,i} > K$

Le système va évoluer de l'état initial vers l'état final dans le **SENS INDIRECT**
càd dans le sens de disparition de **C et D** et de formation de **A et B**

Si tel est le cas on réécrit l'équation dans l'autre sens pour se simplifier la vie càd



qui évoluera alors dans le sens direct

- Le quotient de réaction initial associé à cette réaction sera donc de :** $Q'_{r,i} = \frac{1}{Q_{r,i}}$
- La constante d'équilibre associé à cette réaction sera donc de :** $K' = \frac{1}{K}$

Rq: si $Q_{r,i} > K$; $\frac{1}{Q_{r,i}} < \frac{1}{K}$ donc : $Q'_{r,i} < K'$

Le système $c.C + d.D \rightleftharpoons a.A + b.B$ évolue donc bien dans le sens direct
càd de disparition de C et D et apparition de A et B

RESUME :

