

## Chap VIII : Sens d'évolution spontané d'un système chimique

### I. Notion d'équilibre chimique.

Ressources : Vidéos V08a

#### 1°- Transformation non totale (ou limitée).

Lorsqu'une transformation n'est pas totale, l'avancement maximum n'est jamais atteint.

*Une transformation est limitée lorsque l'avancement final de la réaction est inférieur à son avancement maximal.*

|                         |                  |   |
|-------------------------|------------------|---|
| <i>Réaction totale</i>  | $x^f = x_{\max}$ | <i>Au moins un réactif a disparu à l'état final</i> |
| <i>Réaction limitée</i> | $x^f < x_{\max}$ | <i>Il reste des 2 réactifs à l'état final</i>       |

*À l'état final il y a donc coexistence des réactifs et des produits dans le système.*

Ceci n'est possible que dans le cas où **les produits de la réaction peuvent réagir entre eux** et reformer les réactifs de départ.

Pour rendre compte de ce phénomène, on remplace la flèche simple ( $\rightarrow$ ) par une double flèche ( $\rightleftharpoons$ ) dans les équations chimiques associées aux transformations limitées.

*Une réaction totale ne peut se faire que dans un seul sens.*

*Une réaction non totale (limitée) peut se faire dans les 2 sens suivants les conditions imposées. (voir TP 08)  
Le sens dans lequel est écrit l'équation est appelé sens direct de la réaction, l'autre est appelé sens inverse.*



#### 2°- Taux d'avancement final

Pour comparer l'avancement de réactions non totales, on utilise le taux d'avancement.

*Le taux d'avancement final  $\tau$  (tau) d'une réaction est le rapport de l'avancement final sur l'avancement maximal :*

$$\tau = \frac{x^f}{x_{\max}}$$

$\tau$  est sans unité, il peut s'exprimer en pourcentage

- Si  $\tau = 1$ , la transformation est considérée totale.
- Si  $\tau < 1$ , la transformation est limitée (non totale)

Une réaction est très limitée (peu de produits formés) si  $\tau$  est faible et peu limitée (presque totale) si  $\tau$  est proche de 1.

#### 3°- Équilibre chimique

Lorsqu'une transformation est non totale, le système atteint un état final, appelé état **d'équilibre**, dans lequel les **quantités de réactifs et de produits n'évoluent plus**.

À l'état microscopique, les chocs efficaces entre les particules ont toujours lieu. Ces chocs efficaces se produisent dans les 2 sens de la réaction, les réactions directe et inverses se faisant à la même vitesse. Les quantités de matières des espèces présentes n'évoluent plus, même si les réactions continuent à se faire.

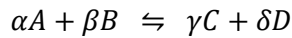
L'équilibre chimique est un équilibre dynamique.

## 4°- Constante d'équilibre.

À l'état d'équilibre, les concentrations des réactifs et des produits ne sont pas indépendantes. Elles sont liées par une relation, caractéristique de la réaction chimique, égale à une constante appelée **constante d'équilibre**, notée **K**.

**La constante d'équilibre, notée K, est un nombre sans dimension qui caractérise le système chimique dans son état final.**

Pour une réaction chimique



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K(T) = \frac{\left(\frac{[C]_f}{c^\circ}\right)^\gamma \times \left(\frac{[D]_f}{c^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{[A]_f}{c^\circ}\right)^\alpha \times \left(\frac{[B]_f}{c^\circ}\right)^\beta}$$

où  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  est la concentration standard

**Les solides et les solvants n'interviennent pas dans la constante d'équilibre.** (leur activité  $\left(\frac{[X]_f}{c^\circ}\right) = 1$ )

Une constante d'équilibre :

- dépend de **la température**
- dépend de **la réaction chimique**.
- **ne dépend pas des concentrations initiales** (voir TP 08)

Remarques :

- Les  $c^\circ$  peuvent se simplifier, mais pas toujours si la réaction fait intervenir un solide ou un solvant.
- Si  $K > 10^4$  la réaction est considérée comme totale
- $K_{\text{inverse}} = \frac{1}{K_{\text{direct}}}$  donc si  $K < 10^{-4}$  la réaction est considérée comme totale dans le sens inverse.

## II. Critère d'évolution spontané d'un système chimique siège d'une transformation non totale.

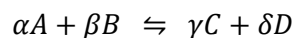
**Ressources : Vidéos V08b**

Pour déterminer dans quel sens va évoluer une transformation chimique non totale lors d'un mélange d'espèces chimique, on utilise le quotient de réaction.

### 1°- Quotient de réaction.

**Le quotient de réaction, noté  $Q_r$ , est un nombre sans dimension qui caractérise le système chimique dans un état donné.**

Pour une réaction chimique



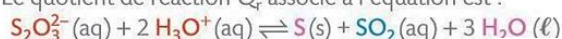
Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{c}{c^\circ}\right)^\gamma \times \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^\alpha \times \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^\beta}$$

où  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  est la concentration standard

**Les solides et les solvants n'interviennent pas dans le quotient de réaction.** (leur activité  $\left(\frac{[X]_f}{c^\circ}\right) = 1$ )

**Exemple :** Le quotient de réaction  $Q_r$  associé à l'équation est :



Le soufre solide,  $\text{S}(\text{s})$ , et l'eau  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  solvant n'interviennent pas dans l'expression du  $Q_r$ .

$$Q_r = \frac{\frac{[\text{SO}_2]}{c^\circ}}{\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{c^\circ} \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)^2} \quad \text{soit} \quad Q_r = \frac{[\text{SO}_2] \times (c^\circ)^2}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Lorsque le système chimique est dans son état d'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre.

$$Q_{r,eq} = K$$

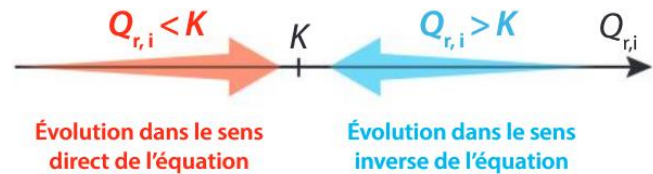
## 2°- Prévision du sens d'évolution spontan e.

*Tout système chimique, hors équilibre, évolue spontanément vers un état d'équilibre.*

  une température donn e, la comparaison du quotient de réaction dans l'état initial,  $Q_{r,i}$  avec la constante d'équilibre  $K$  permet de prévoir le sens d'évolution spontan e du système.



On peut alors en déduire le *sens d'évolution spontan e*.



- Si  $Q_{r,i} < K$  les espèces A et B sont consomm es et C et D form es jusqu'à ce que le quotient de réaction devienne égal à  $K$ .
- Si  $Q_{r,i} > K$  les espèces C et D sont consomm es et A et B form es jusqu'à ce que le quotient de réaction devienne égal à  $K$ .