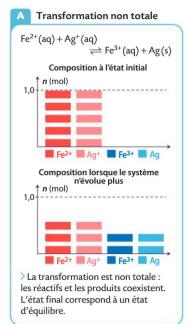
Sens d'évolution d'un système chimique

ACTIVITE P 153 (LE LIVRE SCOLAIRE)

1. La transformation non totale.

a) Définition :



« Bon usage » de la flèche :

Transformation

totale ou quasi-

totale $x_f \approx x_{\text{max}}$

non totale

 $x_{\rm f} < x_{\rm max}$

• Comparer l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{max} permet de distinguer les transformations totales et non totales.

Dans le cas d'une transformation non totale, à l'état final :

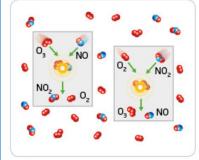
- les quantités des espèces ne varient plus ;
- tous les réactifs et tous les produits coexistent.
- L'état final est appelé état d'équilibre chimique.

• lors d'une réaction non totale, les réactifs réagissent entre eux pour former les produits et simultanément les produits réagissent pour former les réactifs.

Une transformation non totale est modélisée par deux réactions opposées l'une de l'autre. L'équation s'écrit alors : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

b) Notion d'équilibre dynamique.

A l'échelle microscopique, lorsque l'état d'équilibre est atteint, les nombres moyens de chocs efficaces, par unité de temps, entre les réactifs et les produits sont égaux. A l'échelle macroscopique, le système ne semble plus évoluer car la vitesse d'apparition d'une espèce est égale à sa vitesse de disparition.



1. Équilibre dynamique. À l'équilibre chimique, il y a transformation incessante des réactifs en produits et des produits en réactifs.

c) Taux d'avancement final.

Le **taux d'avancement final** d'une réaction, noté τ (tau), est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

sans unité
$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$
 en mol

Le taux d'avancement peut s'exprimer en pourcent.

Symbole

simple flèche

à double pointe

double flèche

à simple pointe

Le taux d'avancement final τ a pour valeur :

- * $\tau = 1$, si la réaction est totale ($x_f = x_{max}$)
- * 0< τ <1, si la transformation est non totale ($x_f < x_{max}$)

2. L'évolution spontanée d'un système.

a) Quotient de réaction.

Pour une transformation modélisée par la réaction d'équation:

$$bB+cC \rightleftharpoons dD+eE$$

le quotient de réaction Q_r a pour expression :

$$Q_{r} = \frac{a_{D}^{d} \times a_{E}^{c}}{a_{B}^{b} \times a_{C}^{c}} \begin{vmatrix} \text{Unités:} \\ Q_{r} \text{ est adimensionné, donc sans unité} \\ a_{D}, a_{E}, a_{B} \text{ et } a_{C} \text{ sans unités} \end{vmatrix}$$

Pour une espèce X:

- $a_X = \frac{[X]}{c^9}$ si l'espèce X est dissoute ($c^9 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ exactement);
- $a_X = 1$ si l'espèce X est un solide pur;
- a_x = 1 si l'espèce X est le solvant.

REMARQUES

- a_x s'appelle l'activité de l'espèce chimique X.
- c° est la concentration standard (→ Chap. 1). [X] et c° doivent être exprimées dans la même unité.
- Si l'un des réactifs dissous est totalement consommé, alors Q_r tend vers l'infini.

Pour simplifier l'expression du quotient de réaction Q_r , il arrive d'omettre la concentration standard c^o et d'écrire :

$$Q_{r} = \frac{\left[\mathbf{C}\right]^{c} \times \left[\mathbf{D}\right]^{d}}{\left[\mathbf{A}\right]^{d} \times \left[\mathbf{B}\right]^{b}}.$$

Q_r est cependant sans dimension.

Exemple : Le quotient de réaction
$$Q_r$$
 associé à l'équation est :
$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2 H_3O^+(aq) \rightleftharpoons S(s) + SO_2(aq) + 3 H_2O(\ell)$$

$$Q_r = \frac{\left[SO_2\right]^1}{\left[S_2O_3^{2-}\right]^1 \times \left[H_3O^+\right]^2}$$
 Le soufre solide, $S(s)$, et l'eau $H_2O(\ell)$ solvant n'interviennent pas dans l'expression du Q_r .

b) Constante d'équilibre K.

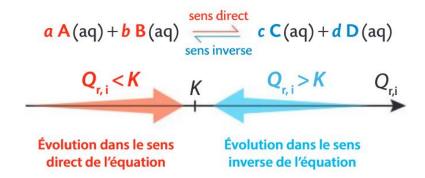
À l'état d'équilibre, le **quotient de réaction** $Q_{r,\acute{e}q}$ associé à une équation de réaction est indépendant de la composition initiale du système. Cette grandeur ne dépend que de la température ; elle est appelée **constante d'équilibre** et elle est notée K:

$$K = Q_{r,\acute{e}q}$$

- Si la constante d'équilibre est très grande, $K > 10^4$, la transformation est considérée comme totale.
- Si la disparition d'un réactif intervient alors que la valeur du quotient de réaction Q_r n'a pas atteint K, la réaction est totale.

c) Prévision du sens d'évolution spontanée d'un système.

- Tout système chimique, hors équilibre, évolue spontanément vers un état d'équilibre.
- A une température donnée, la comparaison du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K permet de prévoir le sens d'évoluton spontanée du système.



ex 5, 7, 11, 13, 14, 26 p 162