

Fiche de cours Sens d'évolution spontanée

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 TRANSFORMATION NON TOTALE ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Définition. Une transformation est **non totale** lorsque, dans l'état final, *tous* les réactifs et *tous* les produits sont présents : le réactif limitant n'a pas totalement disparu. Le système est alors dans un **état d'équilibre chimique**. On note l'équation avec une **double flèche** : $A + B \rightleftharpoons C + D$.

Définition. Modèle de l'**équilibre dynamique** : à l'échelle microscopique, les deux réactions inverses se poursuivent à la même vitesse, si bien que la composition n'évolue plus à l'échelle macroscopique. L'équilibre est un état *stationnaire*, pas un état où « rien ne se passe ».

Définition. Le **taux d'avancement final** $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ est un nombre sans unité compris entre 0 et 1, où $x_{\max}$ est l'avancement qu'atteindrait le système si la transformation était totale. Si $\tau = 1$ la transformation est **totale** ; si $\tau < 1$ elle est **non totale** (elle est d'autant plus limitée que τ est petit).

2 QUOTIENT DE RÉACTION

Définition. Pour une équation $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, le **quotient de réaction** est

$$Q_r = \frac{(\text{act. C})^c \times (\text{act. D})^d}{(\text{act. A})^a \times (\text{act. B})^b}$$

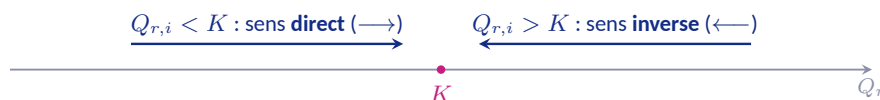
où l'**activité** d'un soluté vaut $[X]/c^\circ$ (avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et celle d'un **solide** ou du **solvant** (l'eau) vaut 1. Q_r est *sans unité* et se calcule à *tout instant*, à partir de la composition du système.

Remarque. Les solides et le solvant n'apparaissent donc *pas* dans l'expression de Q_r : pour $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $Q_r = \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \times \frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ}$.

3 CONSTANCE D'ÉQUILIBRE ET CRITÈRE D'ÉVOLUTION

Définition. La **constante d'équilibre** $K(T)$ est la valeur prise par Q_r à l'équilibre : $K(T) = Q_{r,\text{éq}}$. Elle ne dépend *que de la température* : pour une équation donnée, deux mélanges initiaux différents conduisent au *même* $Q_{r,\text{éq}}$.

Propriété — critère d'évolution spontanée. On compare le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ à K : dans tous les cas, le système évolue de façon à faire *tendre* Q_r vers K .



Si $Q_{r,i} = K$, le système est *déjà* à l'équilibre : il n'évolue pas.

Remarque. Plus K est grand, plus l'équilibre est déplacé vers les produits : $K > 10^4$ correspond, en pratique, à une transformation considérée comme **totale** ; $K < 10^{-4}$ à une transformation quasi nulle.

4 DÉTERMINER LA COMPOSITION FINALE

Méthode — calculer τ et la composition à l'équilibre. dresser le tableau d'avancement ; exprimer chaque concentration en fonction de x_f et du volume ; écrire $Q_{r,\text{éq}} = K$; résoudre l'équation obtenue en x_f (souvent du second degré, une seule racine ayant un sens physique) ; conclure par $\tau = x_f/x_{\max}$.

Méthode — déterminer K à partir d'une mesure. une mesure de pH, de conductivité ou d'absorbance donne la concentration d'une espèce à l'équilibre ; le tableau d'avancement fournit alors toutes les autres, et il ne reste qu'à calculer $Q_{r,\text{éq}} = K$.

5 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Reconnaître une transformation non totale et décrire un état d'équilibre à l'aide du modèle dynamique.
- Calculer un taux d'avancement final τ à partir d'un tableau d'avancement et d'une mesure.
- Écrire l'expression de Q_r en donnant l'activité correcte à chaque espèce (solutés, solides, solvant), puis la calculer.
- Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système en comparant $Q_{r,i}$ à K .
- Déterminer la composition d'un système à l'équilibre à partir de K (équation du second degré).
- Déterminer K à partir d'une mesure et vérifier qu'elle ne dépend pas de la composition initiale.

6 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — taux d'avancement et constante d'équilibre

Une solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 3,40, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, le tableau d'avancement donne $x_f/V = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $x_{\text{max}}/V = c$, d'où $\tau = \frac{4,0 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,040$, soit 4,0 % : la transformation est très limitée. Et

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times c^\circ} = \frac{(4,0 \times 10^{-4})^2}{1,0 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-4}} = 1,7 \times 10^{-5}.$$

★ EXEMPLE — prévoir le sens d'évolution

Pour $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $K = 1,7 \times 10^{-10}$ à 25 °C. On mélange des ions tels que $[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $Q_{r,i} = 1,0 \times 10^{-5} \times 1,0 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-9}$. Comme $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le sens inverse : un précipité de chlorure d'argent se forme.

★ EXEMPLE — composition à l'équilibre

Pour $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ avec $K = 4,0$, on mélange 1,0 mol de A et 1,0 mol de B dans $V = 1,0 \text{ L}$. À l'équilibre, $\frac{x_f^2}{(1,0 - x_f)^2} = 4,0$, donc $\frac{x_f}{1,0 - x_f} = 2,0$ (la racine négative est exclue) : $x_f = 0,67 \text{ mol}$, $x_{\text{max}} = 1,0 \text{ mol}$ et $\tau = 0,67$.

★ EXEMPLE — l'eau et les solides dans Q_r

Pour $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$, les deux métaux sont solides : $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$. Pour $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, l'eau est le solvant : $Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3] \times c^\circ}$.

✗ PIÈGES

- Faire figurer un solide ou le solvant dans Q_r : leur activité vaut 1.
- Oublier les exposants : les concentrations sont élevées à la puissance du nombre stœchiométrique.
- Donner une unité à Q_r ou à K : ce sont des nombres sans dimension (d'où la division par c°).
- Croire que K dépend des concentrations initiales ou d'un catalyseur : elle ne dépend que de T (et de l'écriture de l'équation).
- Confondre τ et K : τ dépend de l'état initial et de la dilution, K n'en dépend pas.
- Écrire une simple flèche pour une transformation non totale : la double flèche $\rightleftharpoons$ est indispensable.