

CHAP 03X SENS D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

1. SYSTEMES CHIMIQUES EN EQUILIBRE.

Claude-Louis Berthollet fut le premier, en 1803, à comprendre que toutes les réactions chimiques ne sont pas totales. Dans son Essai de statique chimique, il écrivit la première formule permettant de définir a priori les quantités présentes à l'équilibre. C'est en observant les bords d'un « lac de natron » lors d'une expédition en Égypte avec Napoléon Bonaparte et Gaspard Monge qu'il arriva à cette conclusion, originale pour l'époque. Les bords du lac salé étaient couverts de carbonate de sodium. Il établit que les deux réactifs (du chlorure de sodium - du sel - et du carbonate de calcium) réagissent aussi avec les produits de réaction.

1.1. REACTIONS S'EFFECTUANT DANS LES DEUX SENS. SYMBOLISME D'ECRITURE.

Lorsqu'une transformation chimique n'est pas totale, la réaction associée peut alors s'effectuer dans les deux sens. Une telle réaction porte alors le nom de réaction réversible.

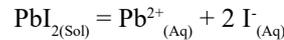
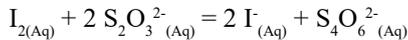
Par exemple, la réaction entre l'acide acétique et l'eau est une réaction qui aboutit à la formation d'ions acétate et oxonium. Mais cette réaction peut se faire dans le sens inverse.

Depuis la classe de seconde, nous avons appris à modéliser une transformation chimique par une réaction représentée par une équation chimique utilisant le symbole \rightarrow

Définition.

A partir de maintenant, toute réaction chimique pour laquelle l'avancement final est différent de l'avancement maximal, c'est-à-dire, toute réaction chimique pouvant se dérouler dans les deux sens, sera représentée par une équation chimique dont le symbole \rightarrow est remplacé par le signe =.

Exemples.



Le signe = placé entre les deux membres signifie:

- que les nombres stoechiométriques sont correctement ajustés pour que soit réalisée la conservation des éléments et de la charge;
- que, lorsqu'on met en présence les constituants du système, la transformation peut s'effectuer spontanément dans un sens ou dans l'autre.

mais ne préjuge pas du sens dans lequel peut se dérouler la réaction.

Le sens de la réaction dépend des conditions initiales imposées au système chimique.

1.2. DEFINITIONS

Un système chimique, siège d'une transformation possible, est en équilibre si les concentrations de ses constituants restent constantes au cours du temps.

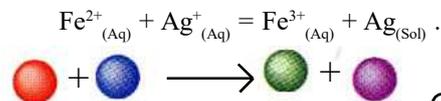
Pour une transformation non totale aboutissant à un état d'équilibre, on calcule:

- l'avancement final x_f (correspondant à l'état d'équilibre obtenu);
- l'avancement maximale x_{max} égal à l'avancement que l'on obtiendrait si la transformation était totale (ce qui correspondrait à la disparition du réactif limitant);
- le taux d'avancement final τ tel que $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ où τ est un nombre sans unité compris entre 0 et 1. On exprime en général ce taux en %. Il indique quelle fraction du réactif limitant a réagi effectivement lors de la transformation.

- Si τ est:
- proche de 1, la transformation chimique est pratiquement totale;
 - proche de 0, il n'y a pratiquement pas de modification de l'état initial.

1.3. INTERPRETATION EN TERMES CINETIQUES.

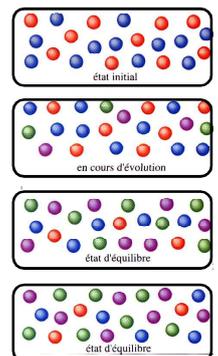
Raisonnons sur la transformation non totale en équilibre chimique :



Dans ce système où les concentrations ne varient pas, les réactions (dans un sens ou dans l'autre) sont-elles arrêtées ?

Il n'en est rien. Les ions Fe^{2+} et Ag^{+} réagissent en même temps que les ions Fe^{3+} et les atomes Ag réagissent également. L'équilibre chimique résulte de l'égalité des vitesses de réaction de gauche à droite et de droite à gauche de sorte que, par exemple, en une durée donnée, il se forme autant d'ions $Fe^{3+}_{(Aq)}$ par la première réaction qu'il s'en détruit par la deuxième. On peut dire également, que, pendant cette durée, les chocs efficaces entre entités réactives compensent exactement les chocs efficaces entre entités produites.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, il peut sembler que plus rien ne se passe. Or, au niveau microscopique, l'activité est intense....



2. LE QUOTIENT DE REACTION.

Plusieurs questions se posent maintenant:

- peut-on prévoir les quantités de matière dans l'état final, connaissant les quantités de matière introduites dans l'état initial ?
- si considère un mélange initial, ce mélange est-il dans un état d'équilibre ? Sinon, dans quel sens va-t-il évoluer pour atteindre un état d'équilibre ?

Pour répondre à ces questions, nous utiliserons un «outil de calcul» appelé quotient de réaction.

Lorsqu'une réaction chimique peut se faire dans les deux sens, il lui correspond une grandeur, appelée quotient de réaction et notée Q_r , définie à partir des concentrations des espèces chimiques.

On considère la transformation chimique limitée mettant en jeu les espèces chimiques A, B, C et D susceptibles de conduire à l'équilibre chimique: $a A + b B = d D + e E$

Le quotient de réaction Q_r associé à l'équation de cette réaction est défini, pour un état quelconque du système, qu'il soit en équilibre ou hors d'équilibre, par la relation suivante:

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d \times \left(\frac{[E]}{c^\circ}\right)^e}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b}$$

[D] et [E] concentrations des produits en mol.L⁻¹
d et e nombres stoechiométriques associés aux produits
[A] et [B] concentrations des réactifs en mol.L⁻¹
a et b nombres stoechiométriques associés aux réactifs
c[°] = 1 mol/L.

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

$$Q_r = \frac{[D]^d \times [E]^e}{[A]^a \times [B]^b}$$

Le quotient de réaction Q_r s'exprime sans unité.

Remarques:

- Le quotient de réaction est attaché à une équation de réaction écrite dans un sens donné. Ce sont, en effet, les concentrations des corps situés dans le second membre de l'équation qui figurent au numérateur de Q_r , tandis que les concentrations des corps situés dans le premier membre de l'équation interviennent au dénominateur.
- Par suite, si l'on inverse les deux membres de l'équation de la réaction considérée, l'expression du quotient de réaction Q_r est remplacée par son inverse.

Conventions.

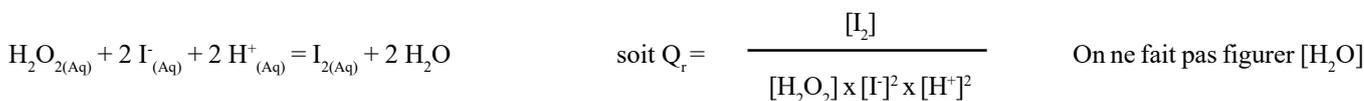
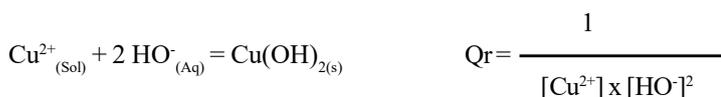
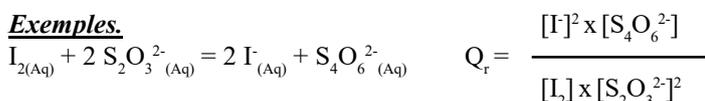
Les espèces A, B, D et E qui figurent dans la réaction considérée sont des molécules ou des ions en solution aqueuse.

Si l'une des espèces est l'eau, c'est-à-dire le solvant, ou un solide, on convient de ne pas faire figurer [H₂O] dans l'expression de Q_r , ni la concentration de ce soluté; elle est remplacée par le nombre 1 dans Q_r .

MAIS ATTENTION, l'eau n'est pas toujours le solvant dans une équation. Lors de la synthèse en chimie organique, elle peut, en effet, jouer le rôle de réactif ou de produit, elle figure alors dans l'expression de Q_r .

Ces notions exploitées jusqu'ici essentiellement dans le cadre des réactions acido-basiques, peuvent être généralisées aux autres équilibres chimiques notamment d'oxydoréduction et de précipitation/dissolution.

Exemples.



Elles sont essentielles pour caractériser les états des systèmes à l'équilibre avec la constante K ou hors équilibre avec le quotient $Q_{r,Eq}$

La nouveauté importante de ce chapitre consiste à définir des critères d'évolution spontanée des systèmes chimiques à l'aide desquels il sera non seulement possible de décrire l'état d'un système, mais aussi de prévoir le devenir du système.

3. CONSTANTE D'EQUILIBRE ASSOCIEE A UNE EQUATION.

Définition:

On note $Q_{r,eq}$ la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique considéré est atteint.

Dans cet état d'équilibre, les concentrations molaires des différentes espèces ne varient plus; elles prennent des valeurs $[X]_{eq}$ bien définies que l'on peut déterminer par diverses méthodes comme la conductimétrie.

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre est une valeur particulière que l'on note K. On a la relation:

$$K = Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{[D]_{eq}}{c^o}\right)^d \times \left(\frac{[E]_{eq}}{c^o}\right)^e}{\left(\frac{[A]_{eq}}{c^o}\right)^a \times \left(\frac{[B]_{eq}}{c^o}\right)^b} = \frac{[D]_{eq}^d \times [E]_{eq}^e}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}$$

Propriétés:

- ❑ La constante d'équilibre K est associée à l'équation d'une réaction donnée. Elle est spécifique de la réaction étudiée et se réfère à une équation écrite dans un sens donné.
- ❑ Si on considère la transformation chimique entre les espèces D et E donnant les produits A et B: $d D + e E = a A + b B$ alors on aura la constante d'équilibre K' associée à cette équation:

$$K' = \frac{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b}{[D]_{eq}^d \times [E]_{eq}^e} = \frac{1}{K}$$

- ❑ Par conséquent, si la transformation associée à l'équation (1) est quasi totale, alors la transformation inverse est très limitée. La constante K est très grande et la valeur de K' est donc très faible.
- ❑ La constante d'équilibre ne dépend que de la température.
- ❑ La constante d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système, ni de la façon dont l'équilibre est atteint (que l'on parte des espèces situées à droite ou à gauche du signe = dans l'équation de la réaction), ni des proportions dans lesquelles les réactifs sont mélangés.

4. LE TAUX D'AVANCEMENT FINAL DANS L'ETAT D'EQUILIBRE.

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend:

- ❑ de la constante d'équilibre de cette réaction.
Le taux d'avancement est d'autant plus élevé que la constante d'équilibre K est plus grande.
Pour une constante $K > 10^4$, on obtient $\tau > 99\%$; on considère alors que la transformation est quasi totale.
- ❑ de l'état initial du système.

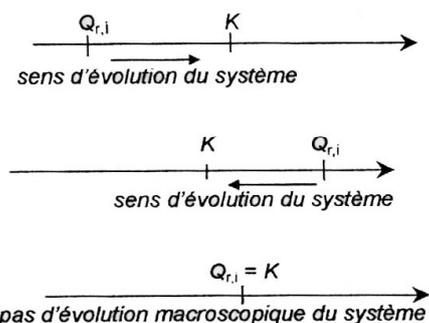
5. SENS DE L'EVOLUTION SPONTANEE.

Une transformation est dite spontanée (ou naturelle) si elle se produit sans influence extérieure. Elle peut s'effectuer plus ou moins rapidement.

- ❑ Tout système chimique, hors équilibre, évolue spontanément si le quotient de réaction est différent de la constante d'équilibre ($Q_r \neq K$) 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'évolution spontanée du système.

Lorsqu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre, la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K.

- ❑ Lorsque $Q_r < K$, le sens d'évolution spontanée d'un système est le sens direct, sens de formation des produits.
- ❑ Lorsque $Q_r > K$, le sens d'évolution spontanée d'un système est le sens inverse le sens de «formation des réactifs».
- ❑ Lorsque $Q_r = K$, le système chimique est à l'équilibre, il ne subit aucune évolution.



Remarque.

Le critère d'évolution ne prend pas en compte les considérations cinétiques; il est possible de ne pas observer l'évolution prévue du système si celui-ci est très lente.