

EVOLUTION SPONTANEE VERS L'ETAT D'EQUILIBRE

1. LE QUOTIENT DE REACTION.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu:

- Certaines transformations chimiques impliquant des acides et des bases ne sont pas totales. Leur avancement final x_f est différent de leur avancement maximal x_{max} .
- De telles réactions peuvent se dérouler dans les deux sens. Leur sens dépend des conditions initiales imposées au système chimique.
- Si on considère la transformation chimique limitée mettant en jeu les espèces chimiques A, B, C et D susceptibles de conduire à l'équilibre chimique: $a A + b B = c C + d D$

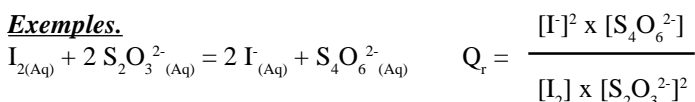
Le quotient de réaction Q_r associé à l'équation de cette réaction est défini, pour un état quelconque du système, qu'il soit en équilibre ou hors d'équilibre, par la relation suivante:

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

- Pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend uniquement de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

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_{rEq}

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.

2. EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE.

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

Un système chimique qui n'est soumis à aucune influence extérieure:

- évolue spontanément si le quotient de réaction est différent de la constante d'équilibre $Q_r \neq K$.
- n'évolue pas spontanément si le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre $Q_r = K$

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.

3. SENS D'EVOLUTION SPONTANEE D'UNE TRANSFORMATION.

Lorsque $Q_r < K$, le sens d'évolution spontanée d'un système est le sens direct, le 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.

