

Introduction : La patine noble des bronzes antiques est due à des transformations très lentes s'effectuant spontanément dans un sens déterminé, celui de l'oxydation du cuivre constituant ces alliages. Comment déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique ?



I°) Etat final d'une transformation chimique : https://www.youtube.com/watch?v=3FPGu0p_LqU

a°) Transformation totale :

Dans le chapitre sur la transformation acido-basique (chapitre 1) nous avons vu dans le IV°) que deux acides ayant la même concentration au départ ne réagissaient pas de la même façon avec l'eau : l'acide éthanóïque réagissait partiellement avec l'eau contrairement à l'acide chlorhydrique qui réagissait totalement.

Définition :

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est entièrement consommé, la transformation est dite totale, et elle symbolisée par la flèche $\longrightarrow$. L'avancement final est égale à l'avancement maximal $x_{\max} = x_f$. Le taux d'avancement

final de la réaction $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ est proche de 1 (100%).

Exemple : mise en solution d'un volume V acide chlorhydrique de concentration C dans l'eau $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-_{(aq)}$
Toutes les molécules de HCl ont réagi avec l'eau qui sont en excès donc on a l'état final : donc

$$\tau = \dots = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

b°) Transformation non totale :

Définition :

Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique n'est pas entièrement consommé, la transformation est limitée ou non totale et l'avancement final x_f est inférieur à l'avancement maximal : $x_f < x_{\max}$. Le taux d'avancement final de la réaction

$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ est inférieur à 0,99 (99%). A l'état final, le système chimique contient tous les réactifs et produits dans

l'équation de la réaction. On symbolise une réaction non-totale par une double flèche $\rightleftharpoons$

Au niveau microscopique, le système chimique est le siège de deux réactions opposées. Les réactifs réagissent dans le sens direct pour former les produits et les produits réagissent pour former les réactifs, on dit qu'il se crée un équilibre au niveau microscopique.

Exemple : la synthèse de l'ammoniac est une transformation non totale modélisée par la réaction dont l'équation est :



Il se produit deux réactions opposées en simultané



II°) Quotient de réaction et constante d'équilibre :

1°) Définition

Soit la réaction en solution aqueuse : $a \times \text{A}_{(aq)} + b \times \text{B}_{(aq)} \rightleftharpoons c \times \text{C}_{(aq)} + d \times \text{D}_{(aq)}$ où a, b, c et d sont des nombres stœchiométriques, A et B les réactifs et C et D les produits :

Pour un état donné du système chimique ci-dessus, le quotient de réaction Q_r est un nombre sans unité noté

$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b} \quad \text{les concentrations des espèces sont en mol.L}^{-1}$$

Conventions (règles) :

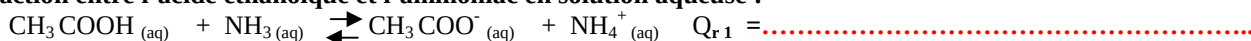
- Dans l'expression de Q_r , seules sont représentées les concentrations des espèces en solution. Ce qui exclut les solides, les précipités et les gaz non dissous.
- Si l'eau intervient dans l'équation de la réaction, on convient de ne pas faire figurer sa concentration dans l'expression de Q_r .

Propriété : Le quotient de la réaction Q_r est associé à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné. Si l'on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent.

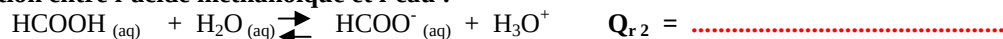
$$\text{Pour la réaction : } c \times \text{C}_{(aq)} + d \times \text{D}_{(aq)} \rightleftharpoons a \times \text{A}_{(aq)} + b \times \text{B}_{(aq)} \text{ on a } Q'_r = \frac{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b}{[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d} = \frac{1}{Q_r}$$

Application : Ecrire les quotients de réaction des différentes réactions ci-dessous :

Réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac en solution aqueuse :



Réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau :



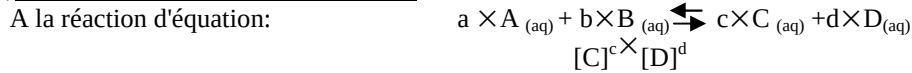
Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode :



Réaction d'oxydation du zinc par les ions cuivre (II) :



2°) Quotient de réaction à l'équilibre :



est associé le quotient de réaction:
$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b}$$

dans l'état initial on a
$$Q_{ri} = \frac{[\text{C}]_i^c \times [\text{D}]_i^d}{[\text{A}]_i^a \times [\text{B}]_i^b}$$

A l'équilibre quand les concentrations n'évoluent plus on a, $Q_{\text{réq}} = K$ tel que:
$$K = \frac{[\text{C}]_{\text{éq}}^c \times [\text{D}]_{\text{éq}}^d}{[\text{A}]_{\text{éq}}^a \times [\text{B}]_{\text{éq}}^b}$$



Cette constante d'équilibre est propre à chaque réaction ne dépend pas des concentrations initiales mais seulement de la température. Les solides, les gaz non dissous et l'eau n'y figurent pas.

III°) L'évolution spontanée d'un système chimique vers un état d'équilibre

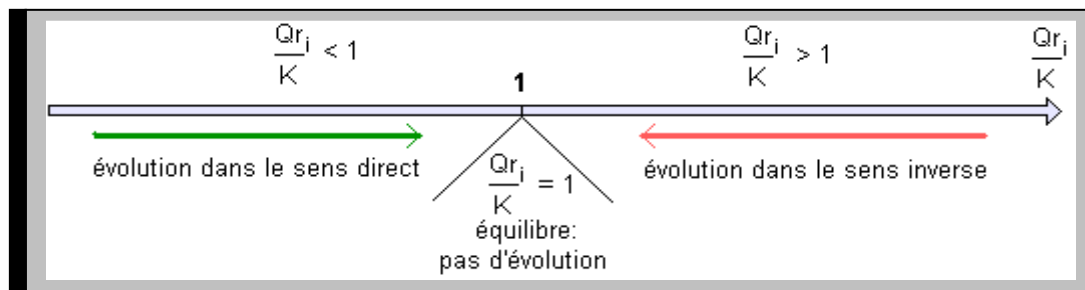
1°) Critère d'évolution : Trois cas peuvent se présenter :

$Q_{ri} = K$: Le système chimique est à l'équilibre. Il n'évolue plus.

$Q_{ri} < K$: Cela signifie que le numérateur de Q_{ri} est trop par rapport à son Le système va évoluer de façon à ce que le numérateur $[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d$ et que le dénominateur $[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b$ jusqu'à ce que ce rapport devienne égal à K . Pour cela le système va évoluer dans le sens de formation de c'est-à-dire de la **gauche vers la droite (sens direct de l'équation de la réaction)**.

$Q_{ri} > K$: C'est l'inverse qui se produit. $[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d$ est trop par rapport à $[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b$. Le système va évoluer dans le sens de formation de A et B. C'est-à-dire de la vers la **gauche (sens inverse du sens direct de l'équation de réaction)**.

2°) Critère d'évolution sous forme d'un diagramme.



Le sens spontané d'évolution d'un système chimique est celui au cours duquel la valeur du quotient de réaction initial Q_{ri} tend vers la valeur de la constante d'équilibre K .

Application avec manipulation prof

On dispose d'une solution 1 de sulfate de cuivre (II) de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution 2 de sulfate de zinc de concentration $c_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, de cuivre en poudre et de zinc en poudre.

Dans un bécher, on place un volume $v_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution 1, $v_2 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution 2 ainsi que 10 g de poudre de cuivre et 20 g de poudre de zinc.

1°) Déterminer le quotient de réaction initial associé à l'équation: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}$.

2°) Déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction, sachant que la constante d'équilibre associée à cette équation est $K = 1,9 \cdot 10^7$.

Solution :

1°) Le quotient de réaction initial est: $Q_{ri} = \dots\dots\dots$

les quantités de matières apportées initialement sont $n(\text{Zn}^{2+})_i = \dots\dots\dots$ et $n(\text{Cu}^{2+})_i = \dots\dots\dots$ Alors

$Q_{ri} = \dots\dots\dots \Rightarrow Q_{ri} = \dots\dots\dots$

$\Rightarrow Q_{ri} = \dots\dots\dots$

2°) $\dots\dots\dots$