

PARTIE : CONSTITUTION et TRANSFORMATION de la MATIÈRE

Séquence : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

Séance 1 : État d'équilibre d'un système.

L'objectif de cette séquence est de montrer que l'on peut caractériser l'état d'équilibre d'un système par une constante appelée constante d'équilibre.

I. Équilibre chimique

1. Transformation non totale

Quand tous les réactifs et produits d'une transformation chimique sont présents à l'état final, le système est à l'**état d'équilibre chimique : la réaction n'est pas totale.**

2. Modèle de l'équilibre dynamique

Le symbole \rightleftharpoons signifie qu'un équilibre chimique $aA + bB = cC + dD$ est modélisé **par deux réactions opposées.**

Le sens direct : conduit à la disparition des réactifs pour former les produits

Le sens indirect : conduit à la disparition des produits pour former les réactifs

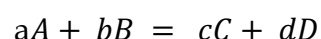
Le système est à l'**état d'équilibre dynamique** si la vitesse de disparition de chaque espèce chimique est égale à sa vitesse d'apparition.

II. Évolution d'un système chimique

1. Quotient de réaction Q_r

a) Définition

Soit un système chimique subissant une transformation associée à la réaction d'équation générale :



L'activité α d'une espèce X dans un mélange réactionnel est une grandeur sans dimension :

- si X est une espèce en solution : $\alpha(X) = \frac{[X]}{c^0}$
avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: concentration standard
- si X est le solvant (l'eau en solution aqueuse) : $\alpha(X) = 1$
- si X est une espèce à l'état solide dans le mélange : $\alpha(X) = 1$

Le quotient de réaction Q_r est le quotient du produit des activités des produits par le produit des activités des réactifs élevées à la puissance égale à leur coefficient stœchiométrique.

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

Q_r est une grandeur sans dimension (sans unité)

En solution aqueuse l'expression de Q_r devient :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d \times [c^0]^a \times [c^0]^b}{[A]^a \times [B]^b \times [c^0]^c \times [c^0]^d}$$

Expression qui peut-être simplifiée car $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) Propriétés

- Cette relation est valable pour un état quelconque du système, qu'il soit à l'équilibre ou hors équilibre.
- Q_r est lié à une équation chimique écrite dans un sens donné avec des nombres stœchiométriques donnés.

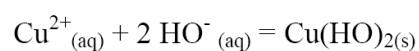
Deux réactions inverses l'une de l'autre ont des quotients inverses.

- **Il est nécessaire de connaître l'état physique des différentes espèces chimiques du système**

Exemple :

Réaction de précipitation :

Soit la réaction :



Alors :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}] \times [\text{OH}^{-}_{(aq)}]^2}$$

2. Détermination expérimentale d'un quotient de réaction à l'équilibre par pH-métrie (voir correction du TP)

3. Constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction

La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système $Q_{r,eq}$:

$$K = Q_{r,eq}$$

K est une constante qui ne dépend que de la température et elle est associée à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné et aucunement de la composition du système à l'état initial.

En dehors de l'état d'équilibre, on a $Q_r \neq K$.

4. Taux d'avancement final dans l'état d'équilibre

Le taux d'avancement final τ d'une réaction chimique est une grandeur sans unité et définie par la relation :

$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$$

x_{max} est l'avancement de la transformation si elle était totale.

5. Évolution spontanée

Dans un système hors d'équilibre chimique, le système évolue dans le sens tel que le quotient de réaction Q_r s'approche et éventuellement atteint la constante d'équilibre de la réaction $K(T)$.

- **Si $Q_r = K(T)$** , alors l'équilibre est atteint et il n'y a plus d'évolution spontanée possible
- **Si $Q_r \neq K(T)$** , le système est hors équilibre
 - **Si $Q_r < K(T)$** , le quotient de réaction augmente pour s'approcher de la constante d'équilibre : **le système évolue dans le sens direct**
 - **Si $Q_r > K(T)$** , le quotient de réaction diminue pour s'approcher de la constante d'équilibre : **le système évolue dans le sens indirect**