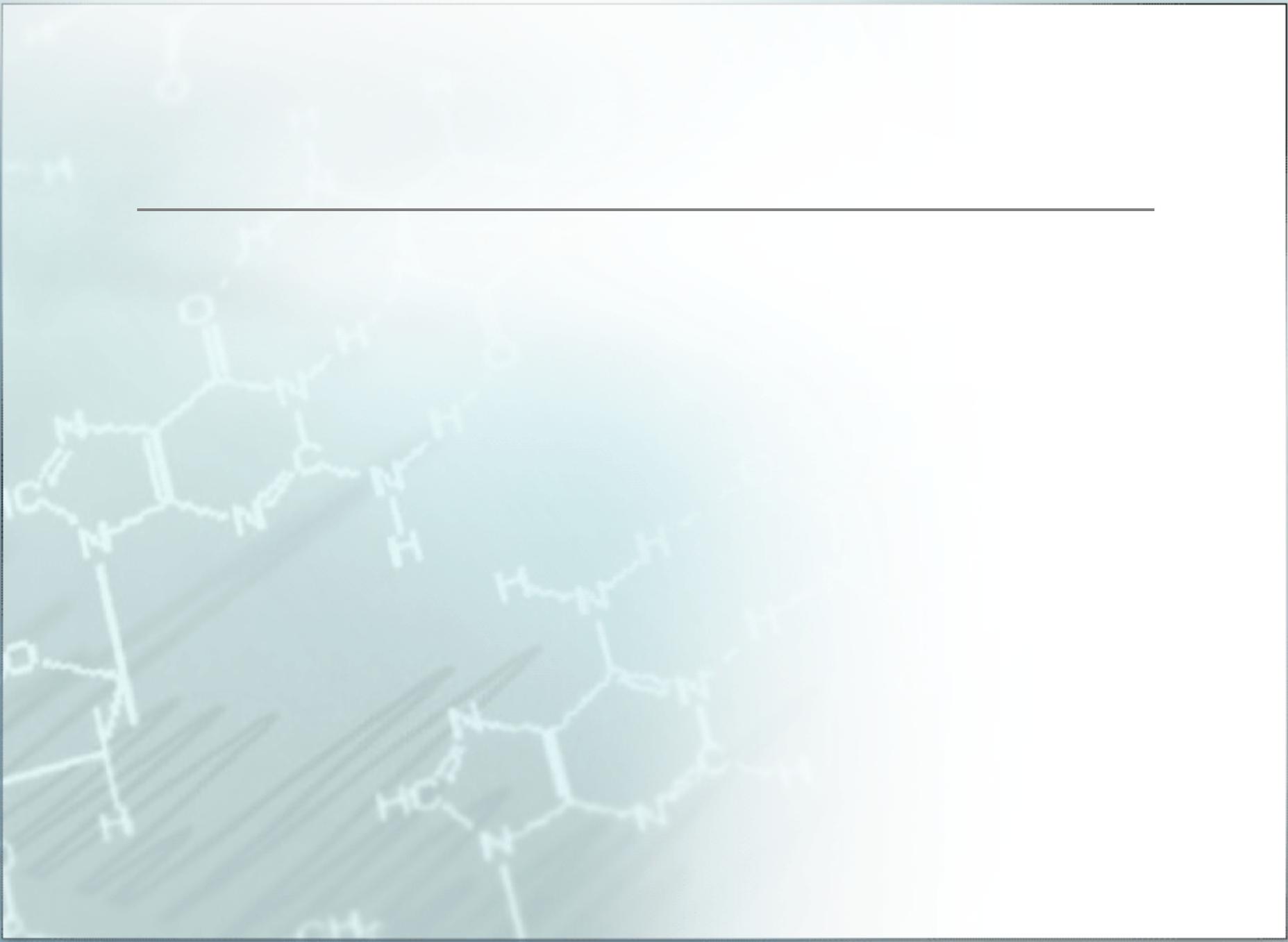




Chap 8:
*Evolution spontanée d'un
système chimique*



I. Modèle de l'équilibre dynamique

I.1 Réactions totales ou non

- Lors d'une transformation chimique, on dit que la réaction est totale si elle s'arrête uniquement lorsque l'un des réactifs (ou plusieurs) a (ont) été entièrement consommé(s). On parle alors de réactif(s) limitant et les autres sont en excès.
- Parfois, la réaction chimique s'arrête après avoir trouvé un état d'équilibre dans lequel tous les réactifs sont encore présents. Une partie a été consommée pour former des produits mais dans l'état final, aucun réactif n'a entièrement disparu. On dit alors que la réaction est **non totale ou équilibrée**.

Taux d'avancement :

On définit le taux d'avancement τ comme étant le rapport entre l'avancement final x_f (pour le cas d'une réaction équilibrée) et l'avancement maximal x_{max} (si la réaction était théorique totale) :

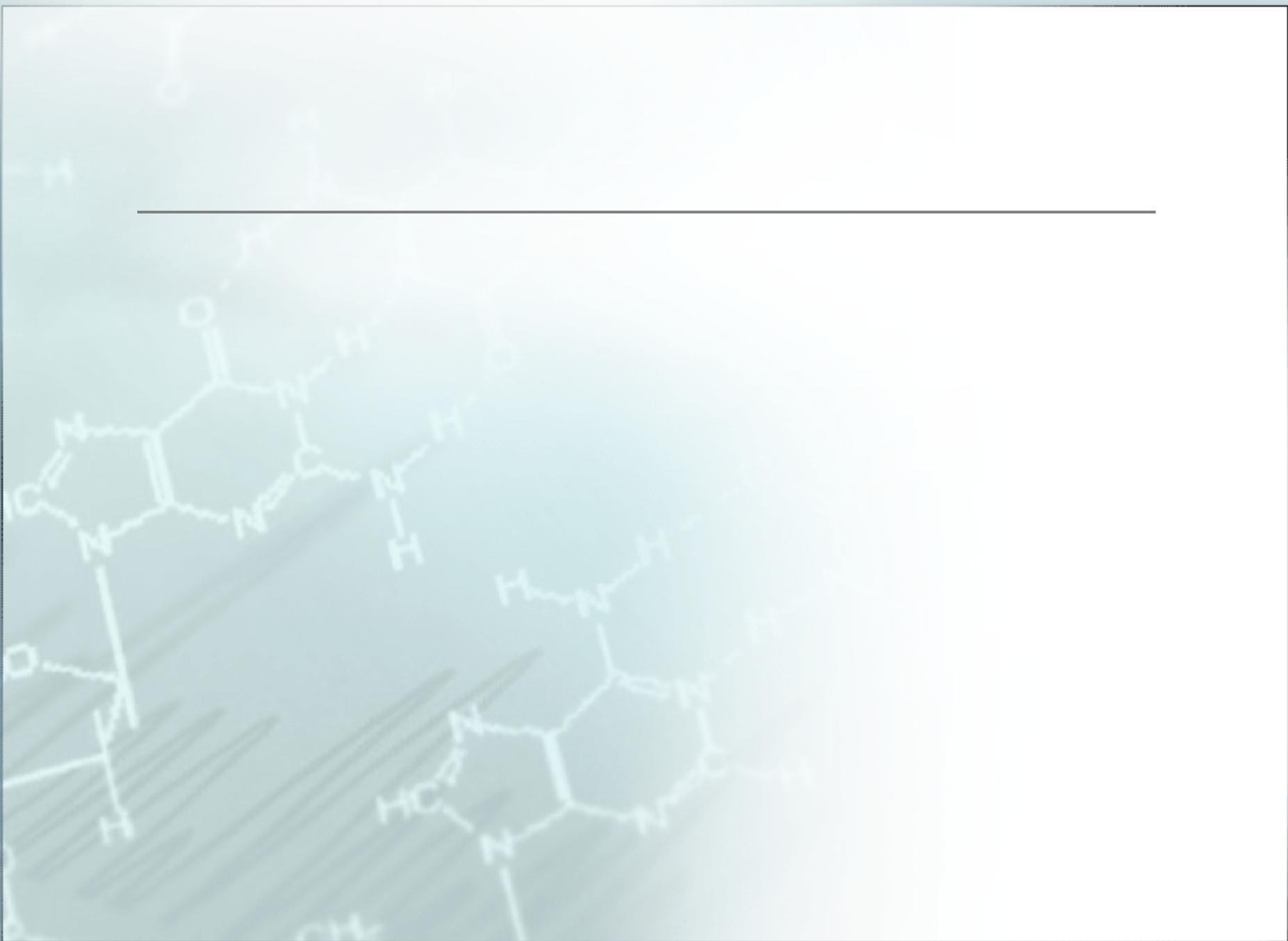
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

Exemple :

Lors de la réaction de $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol d'acide éthanoïque CH_3COOH avec de l'eau H_2O , le système chimique cesse son évolution alors que ces deux réactifs ne sont pas complètement consommés. Les réactifs sont toujours présents à l'état final.

$$x_f = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Calculer τ



I.2 Equilibre dynamique

- Pour une réaction totale on utilise le symbole \rightarrow dans une équation bilan entre les réactifs et les produits.
 - Exemple : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- Pour une réaction équilibrée, on utilise le symbole \rightleftharpoons dans une équation bilan entre les réactifs et les produits. Cette double flèche indique que la réaction peut se faire **dans les deux sens**, des réactifs vers les produits, mais aussi réciproquement des produits vers les réactifs.
 - Exemple : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

-
- On parle de sens direct lorsque la réaction chimique évolue dans le sens de disparition des réactifs et d'apparition des produits (de gauche à droite dans l'équation bilan).
 - On parle de sens indirect lorsque la réaction chimique évolue dans le sens d'apparition des réactifs et de disparition des produits (de droite à gauche dans l'équation bilan).

-
- On parle d'état d'équilibre dynamique lorsque les quantités de matières de toutes les espèces (réactifs et produits) ont cessé d'évoluer.
 - les réactifs apparaissent aussi vite qu'ils disparaissent, donc l'équilibre est atteint.

II. Quotient de réaction

L'activité α d'une espèce chimique A est une grandeur sans dimension définie selon l'état physique de l'espèce dans un mélange :

- Pour une espèce solide, $\alpha(A) = 1$
- Pour un solvant, $\alpha(A) = 1$
- Pour un soluté, $\alpha(A) = [A]/C^\circ$
avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration de référence.

- Pour un gaz, Hors Programme

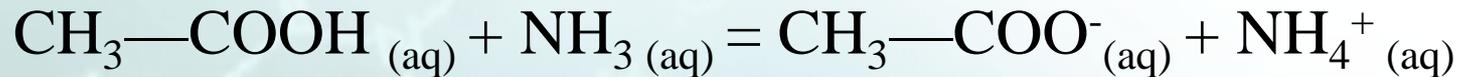
-
- Le quotient de réaction permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction, et ainsi de prévoir son évolution. C'est la valeur prise par l'expression de la constante d'équilibre lorsque le système réactionnel est hors équilibre.



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

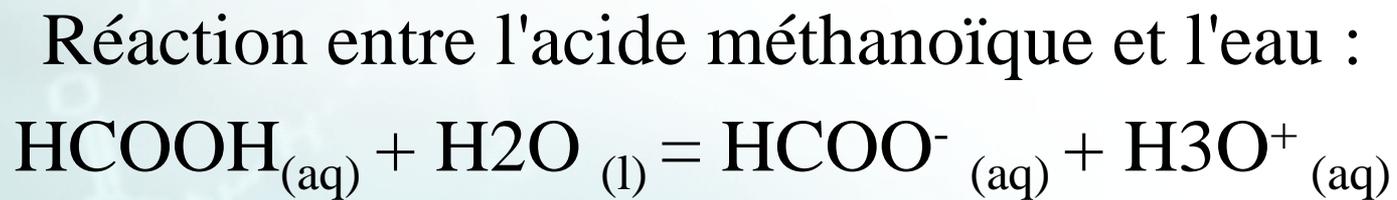
Exemples:

Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac en solution aqueuse (ammoniaque) :



le quotient de réaction s'écrit:

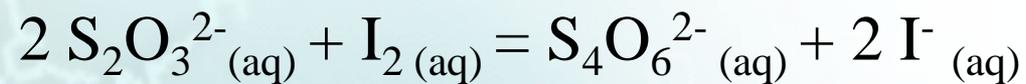
Qr =



le quotient de réaction s'écrit:

Qr

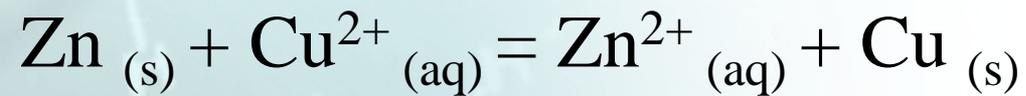
Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode :



le quotient de réaction s'écrit:

$$Q_r =$$

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



le quotient de réaction s'écrit:

$Q_r =$

III. Constante d'équilibre

III.1 Définition :

- La valeur du quotient de réaction à l'équilibre dynamique $Q_{r,eq}$ (pour une réaction non totale), est appelée **constante d'équilibre, notée $K(T)$**

$$K(T) = Q_{r,éq}$$

III.2 Evolution spontanée

- Lorsqu'un système chimique est dans un état hors équilibre, la réaction chimique s'effectue spontanément dans le sens qui l'amène vers son état d'équilibre :
- • Si $Q_r = K(T)$, l'équilibre dynamique est atteint, la réaction n'évolue plus.
- • Si $Q_r < K(T)$, la réaction évolue dans le sens direct jusqu'à atteindre l'équilibre.
- • Si $Q_r > K(T)$, la réaction évolue dans le sens indirect jusqu'à atteindre l'équilibre.

Plus la constante d'équilibre est élevée, plus l'avancement final de la réaction se rapproche de l'avancement maximal et la réaction a un caractère total. Au contraire, plus la constante d'équilibre est faible, plus la réaction est limitée :

Si $K < 10^{-4}$, alors la réaction est très **peu avancée**.

Si $10^{-4} < K < 10^4$, alors il y a un **état d'équilibre**.

Si $K > 10^4$, alors la réaction est **totale**.

Exemple :

La constante d'équilibre de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau est $K = 1,74 \times 10^{-5}$.
On a , donc cette réaction est très limitée. Ainsi, peu demolécules d'acide éthanoïque réagissent effectivement avec l'eau.

IV. Equilibre acido-basique

IV.1 Réaction d'un acide dans l'eau:

Lors de la dissolution d'un acide dans l'eau, entre en jeu une réaction acide-base du type :



(avec AH un acide et A⁻ sa base conjuguée)

$$K_a = \frac{\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{C^{\circ}}\right) \times \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C^{\circ}}\right)}{\left(\frac{[AH]_{\text{éq}}}{C^{\circ}}\right)}$$

- On définit également le ***pKA d'un couple acide-base*** :
 - $pKA = -\log (KA) \Leftrightarrow KA = 10^{-pKA}$

IV.2. Force d'un acide ou d'une base

Un acide fort ou une base forte est caractérisé par le fait que sa réaction avec l'eau est totale :



Soit une solution de volume V d'acide fort AH de concentration initiale c .

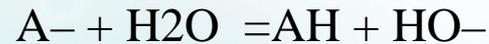
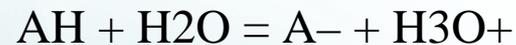
La réaction avec l'eau de cet acide étant totale, on obtient à l'état final :

$$[\text{AH}]_{eq} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-]_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = c$$

$$\text{pH} = -\log(c/C^\circ)$$

Un acide faible ou une base faible est caractérisé par le fait que sa réaction avec l'eau n'est pas totale (équilibrée) :



Soit une solution de volume V d'acide faible AH de concentration initiale c .

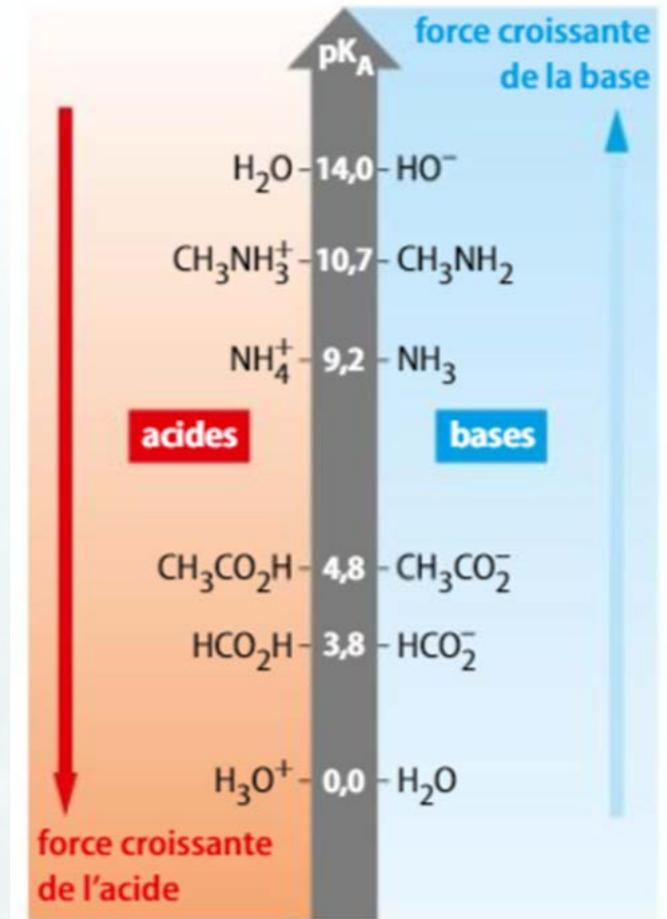
La réaction avec l'eau de cet acide est équilibrée, on obtient à l'état final :

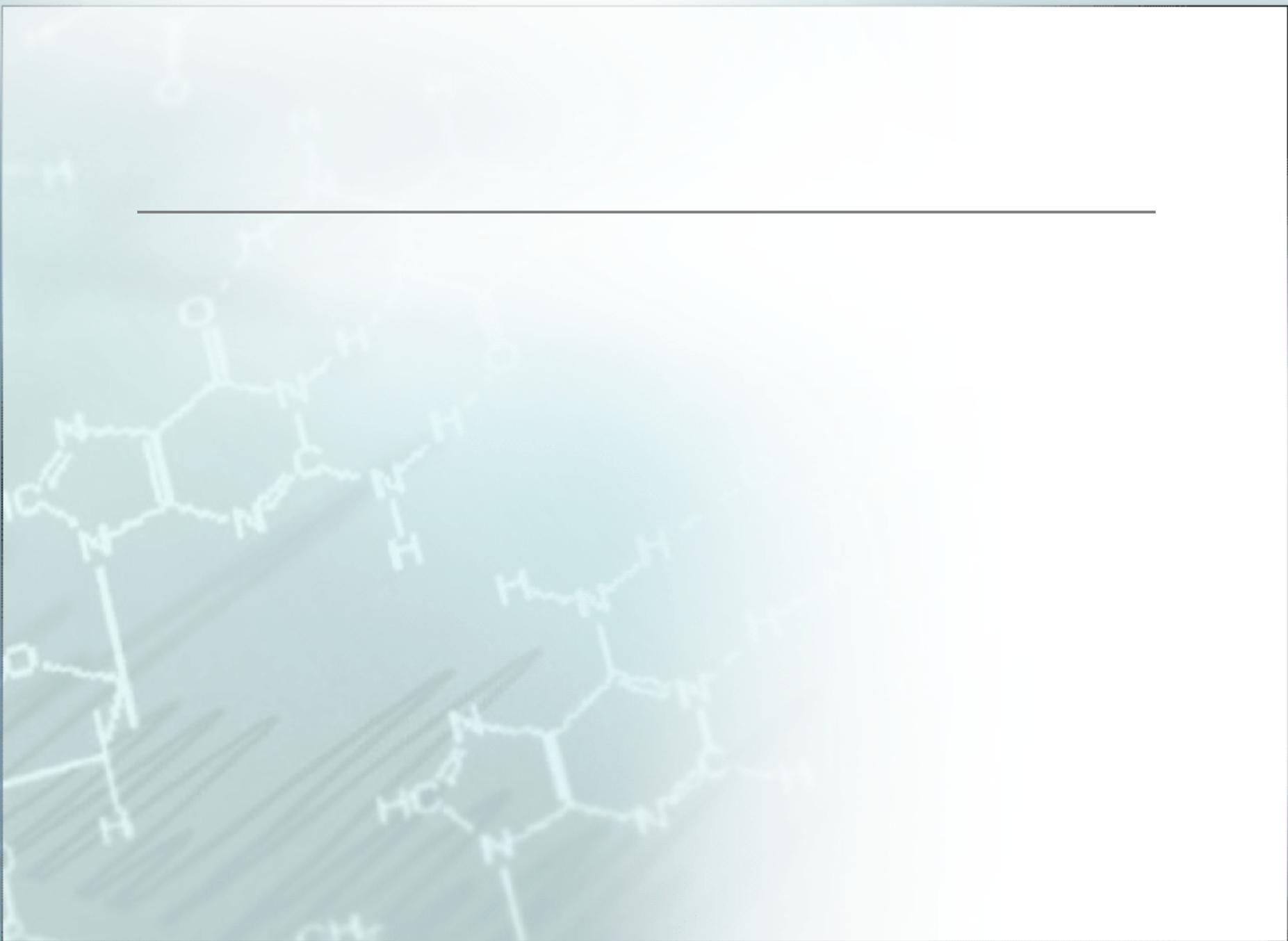
$$[\text{AH}]_{eq} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

$$[\text{A}^-]_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = xf$$

Plus le pK_A d'un couple est élevé (ou sa constante K_A petite), plus l'acide est faible et la base forte.

Inversement, plus le pK_A d'un couple est faible (ou sa constante K_A forte), plus l'acide est fort et la base faible.





IV.2 Produit ionique de l'eau:

Dans le cas de l'autoprotolyse de l'eau, la constante d'équilibre se nomme **produit ionique de l'eau, K_e** :



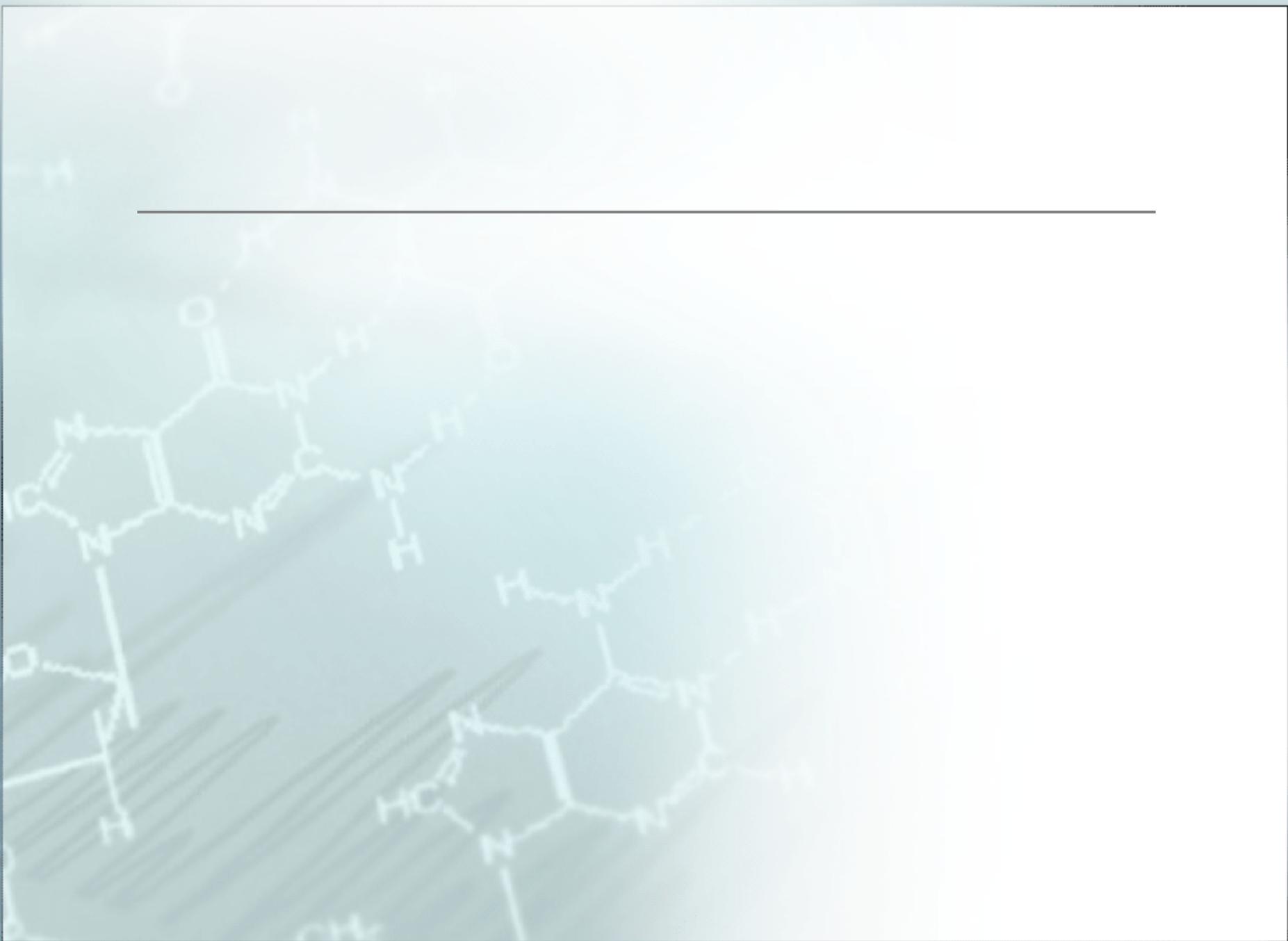
-
- Soit la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1,0 \times 10^{-14}$$

IV.3 Relation entre pH et pKa:

Pour un couple AH/A⁻, la relation entre le pH et le *pKA* est la suivante :

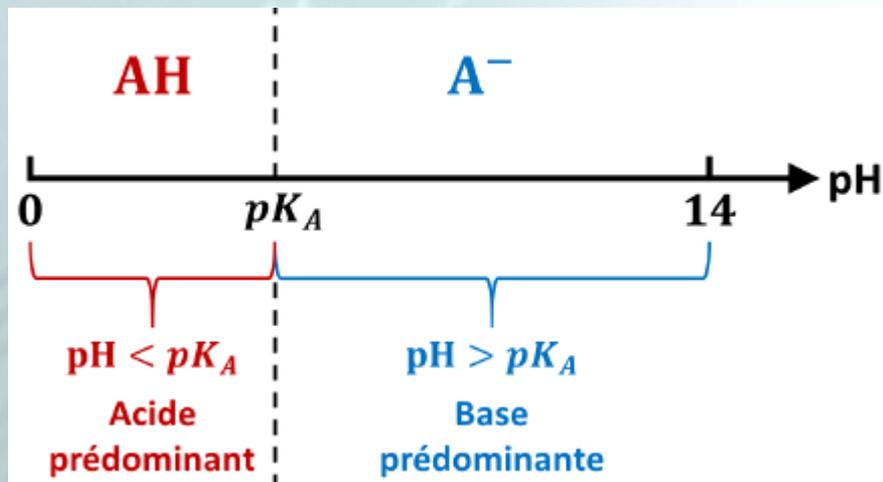
$$pH = pKA + \log ([A^-]_{eq}/[AH]_{eq})$$



IV.4 Diagrammes de prédominances et de distribution

- Le diagramme de prédominance d'un couple acide-base AH/A⁻ est un axe gradué en fonction du pH de la solution sur lequel on fait apparaître les domaines de pH dans lesquels l'espèce basique et l'espèce acide prédominent. La valeur frontière de prédominance est le *pK_A* du couple :

- Si $\text{pH} < \text{pK}_A$: $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$
- Si $\text{pH} > \text{pK}_A$: $[\text{AH}] < [\text{A}^-]$
- Si $\text{pH} = \text{pK}_A$: $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$



- Le diagramme de distribution d'un couple acide-base AH/A⁻ représente les proportions (en pourcentage) des espèces acide et basique d'un couple en fonction du pH.

