

Chapitre 11 : Évolution spontanée d'un système

Extrait Programme Tspé

État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.	- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et tous les produits.
Modèle de l'équilibre dynamique.	- <i>Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.</i>
Quotient de réaction Q_r	- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.
Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$	- Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique	- <i>Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.</i>

I- Les transformations non totales : un équilibre dynamique

Voir TP : L'équilibre chimique

1- Définitions

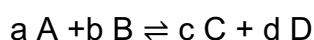
Pour certaines transformations chimiques, on arrive à l'état final avant qu'un des réactifs ne disparaisse complètement.

Dans ce cas-là, l'avancement final x_f est inférieur à l'avancement maximal à $x_{\max}$ et on dit que la transformation est limitée, ou non totale.

Pour une transformation non totale, à l'état final, tous les réactifs et les produits sont présents dans le milieu réactionnel.

L'état final d'une transformation non totale correspond en fait à un équilibre dynamique. La transformation chimique se fait en permanence dans les deux sens.

C'est pour cela qu'on utilise le formalisme de la double flèche $\rightleftharpoons$ pour le représenter :



On appelle le sens direct le sens de la transformation de gauche à droite : quand A et B réagissent ensemble pour former C et D.

On appelle le sens indirect le sens de la transformation de droite à gauche : quand C et D réagissent ensemble pour former A et B.

2- Le taux d'avancement

On définit le taux d'avancement τ d'une réaction par le rapport :

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

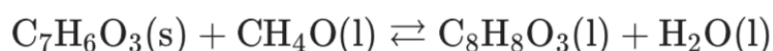
Avec x_f l'avancement final de la transformation (en mol) et $x_{\max}$ l'avancement maximal (en mol).

Si $\tau < 1$, la transformation est non totale et si $\tau = 1$, alors la transformation est totale.

Application :

L'huile essentielle de Gaulthérie est issue du palommier.

Elle est constituée principalement de salicylate de méthyle que l'on peut synthétiser au laboratoire, à partir de l'acide salicylique $C_7H_6O_3$ et du méthanol CH_4O , considéré comme un alcool primaire et de masse volumique $\rho = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$



À partir de 27,6 g d'acide salicylique et de 20 mL de méthanol, on obtient à la fin de la synthèse, 20,4 g de salicylate de méthyle.

- 1) Établir le tableau d'avancement de la réaction d'estérification et déterminer $x_{\max}$ en considérant que la réaction est totale.
- 2) Déterminer l'avancement final x_f .
- 3) Calculer le taux d'avancement τ de cette réaction.
- 4) En déduire si la réaction est totale ou non

1) Tableau d'avancement :

	$C_7H_6O_3(s) + CH_4O(l) \rightleftharpoons C_8H_8O_3(l) + H_2O(l)$			
État initial	n_1	n_2	0	0
État final	$n_1 - x_{\max}$	$n_2 - x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

$$\text{On a } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{27,6}{7 \times 12 + 6 + 3 \times 16} = 0,2 \text{ mol et } n_2 = \frac{\rho \times V}{M_2} = \frac{0,8 \times 20}{12 + 4 + 16} = 0,5 \text{ mol}$$

Comme les nombres stœchiométriques sont égaux à 1, $x_{\max} = 0,2 \text{ mol}$ (plus petite valeur de quantité de matière).

2) En réalité, on forme $m_f = 20,4 \text{ g}$ d'ester donc $x_f = \frac{m_f}{M_3} = \frac{20,4}{8 \times 12 + 8 + 3 \times 16} = 0,13 \text{ mol}$

3) On a $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,13}{0,2} = 0,67 = 67\%$

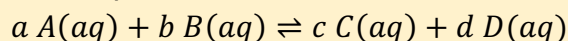
4) La réaction est limitée car $\tau < 1$

II- La constante d'équilibre

1- Le quotient de réaction

Le quotient de réaction, noté Q_r , est une grandeur calculée à partir de la connaissance des concentrations des espèces en solution. Son étude est importante pour les transformations chimiques limitées.

Au cours d'une transformation chimique limitée :



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

Q_r est un nombre sans unité, et c^0 est appelée concentration standard $c^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Remarques :

- Les espèces solides et le solvant n'interviennent pas dans l'expression du quotient de réaction.
- Le quotient Q_r peut être calculé pour n'importe quel état de la transformation : à l'état initial, au cours de la transformation ou à l'état final.

Application : n°30 p 194

Application en autonomie : n°29 p 194

2- La constante d'équilibre

Lorsque le système chimique atteint un état d'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'évolue plus, le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ est alors appelé constante d'équilibre, notée K .

$$K = Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)_f^c \times \left(\frac{[D]}{c^0}\right)_f^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)_f^a \times \left(\frac{[B]}{c^0}\right)_f^b}$$

K dépend uniquement de la réaction chimique considérée et de la température T .

Remarques :

- K ne dépend pas de la composition du système à l'état initial
- Lorsque $K > 10^4$, la réaction est considérée comme totale.

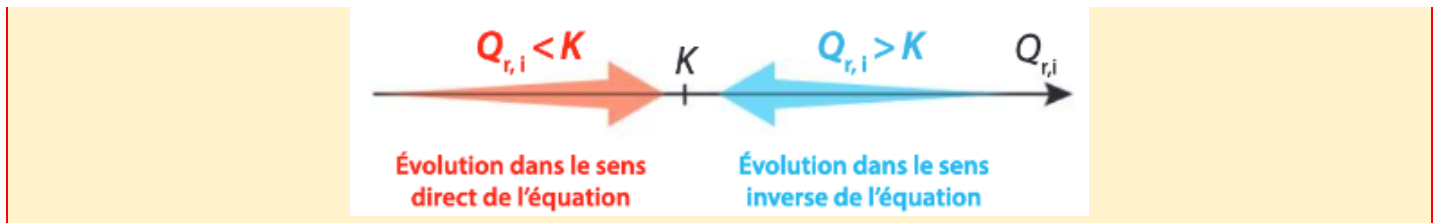
Applications : n°33 p 194, n°43 p 195

Applications en autonomie : n°34 p 194, n°42 p 195

III- Critère d'évolution spontanée d'un système

Pour savoir dans quel sens va évoluer une réaction chimique, il faut comparer la valeur du quotient de réaction à celle de la constante d'équilibre. En effet, le système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre ; son quotient de réaction Q_r tend donc vers la constante d'équilibre K .

- $Q_r = K$: la réaction a atteint l'équilibre, le système n'évolue plus.
- $Q_r < K$: la réaction évolue spontanément dans le sens direct, le sens qui fait augmenter la concentration des produits et diminuer celle des réactifs
- $Q_r > K$: la réaction évolue spontanément dans le sens indirect, le sens qui fait diminuer la concentration des produits et augmenter celle des réactifs.



Applications : n°32 p 194, n°48 p 196 (à l'oral)

Applications en autonomie : n°31 p 194, n°40 p 195, n°26 p 191 (corrigé détaillé dans le manuel)

Exercice type bac : n°67 p 201