

Objectifs

- Définir et exprimer le quotient de réaction.
- Sens d'évolution spontanée d'un système

1.1. Réaction totale – Équilibre chimique

- Une réaction chimique totale s'arrête lorsque le réactif limitant est entièrement consommé. L'état final du système est déterminé par cette disparition totale du réactif en défaut. L'avancement de la réaction est maximal : en l'absence de réactif, la réaction ne peut plus avancer.

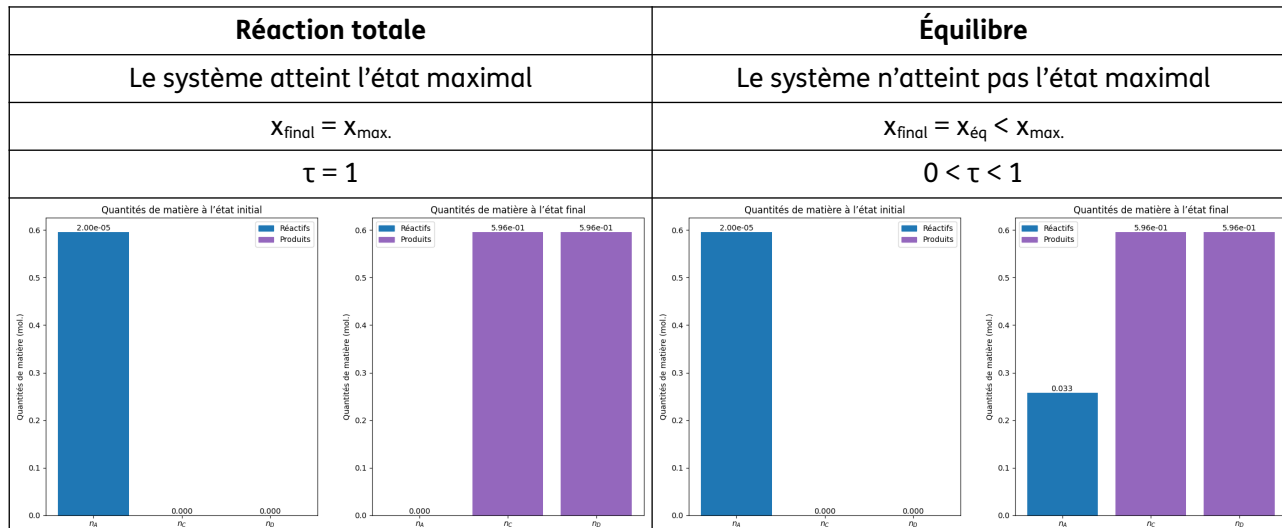
L'avancement final correspond à cet avancement maximal : $x_f = x_{\max}$. Cet état du système pour lequel l'avancement est maximal peut être appelé état maximal.

- Dans la majorité des cas, on observe à l'échelle macroscopique que le système cesse d'évoluer quand il atteint un état différent de l'état maximal : à l'état final, les réactifs et les produits sont tous présents.

On parle alors d'équilibre chimique. L'avancement final x_f de la réaction prend une valeur inférieure à $x_{\max}$, notée $x_{\text{éq}}$, avancement à l'équilibre.

- Pour un équilibre chimique, l'avancement à l'équilibre est inférieur à l'avancement maximal :

$x_{\text{final}} = x_{\text{éq}} < x_{\max}$. On compare ces deux valeurs à l'aide du taux d'avancement τ : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}}$.



1.2. Notion de quotient de réaction

- Un simple tableau d'avancement ne permet plus d'établir la constitution de l'état final d'un système chimique à l'équilibre. C'est pourquoi un nouvel outil est nécessaire : le quotient de réaction. C'est une grandeur sans dimension qui caractérise l'état d'un système chimique pour une composition donnée de celui-ci.

- ↳ Les quotients de réaction peuvent être très grands ou très petits, mais ils sont toujours positifs.
- ↳ Le quotient de réaction est noté Q_r et peut être calculé pour n'importe quel état du système chimique.

↳ Certaines valeurs sont plus intéressantes que d'autres :

		Notation	Valeur attendue
État initial :	Avant toute évolution du système	$Q_{r,ini.}$	
État final :	Lorsque le système n'évolue plus	$Q_{r,final}$	
État maximal :	Réactif limitant entièrement consommé	$Q_{r,max.}$	$\rightarrow \infty$, sauf pour les dissolutions
État minimal :	En l'absence d'un produit	$Q_{r,min.}$	0, sauf pour les précipitations
Équilibre :	Pour un équilibre établi	$Q_{r,eq.}$	K, définition ci après

1.3. Expression du quotient de réaction

Soit la transformation en phase aqueuse : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$

L'expression du quotient de réaction caractérisant cette transformation est : $Q_r = \frac{a(C_{(aq)})^c \times a(D_{(aq)})^d}{a(A_{(aq)})^a \times a(B_{(aq)})^b}$.

Les quotients de réaction sont sans unités.

↳ La lettre « a » désigne l'activité de l'espèce chimique. Dans le cas des solutions aqueuses diluées, elle vaut, pour une espèce dissoute $A_{(aq)}$: $a(A_{(aq)}) = \frac{[A_{(aq)}]}{c^0}$ avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ où $[A_{(aq)}]$ est la concentration en quantité de matière de l'espèce $A_{(aq)}$.

↳ Les produits se trouvent au numérateur ; les réactifs au dénominateur.

↳ Chaque activité est affectée d'un exposant égal au coefficient stœchiométrique de l'espèce correspondante.

↳ L'activité de l'eau solvant vaut 1 : $a(H_2O_{(l)}) = 1$.

↳ L'activité des espèces solides éventuelles vaut également 1.

2.1. Constante d'équilibre

• En étudiant l'évolution d'un même système chimique pour des compositions initiales différentes, on observe que le quotient de réaction prend toujours la même valeur une fois l'équilibre atteint. Cette valeur caractéristique s'appelle la constante d'équilibre, et est noté K.

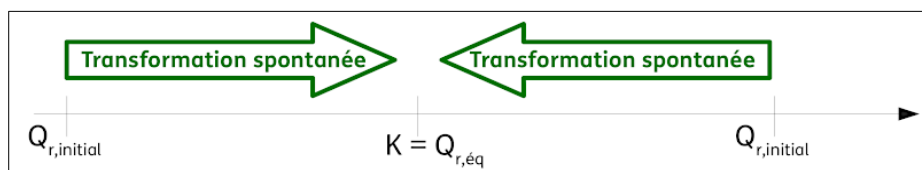
La constante d'équilibre K d'un système chimique est la valeur particulière prise par le quotient de réaction Q_r lorsque le système est à l'équilibre : $Q_{r,eq.} = K$.

• Les valeurs des constantes d'équilibre K de tous les équilibres chimiques sont toutes connues et répertoriées dans des tables.

2.2. Evolution spontanée d'un système chimique

• Cette situation est observée pour de très nombreux systèmes chimiques qui sont tous des équilibres : réactions de dissolution / précipitation, réactions acido-basique, réactions redox.

Lorsqu'un système chimique évolue, le quotient de réaction Q_r varie pour atteindre la valeur de la constante d'équilibre K.



Si $Q_r < K$, la transformation évolue dans le sens direct ou sens ① ; si $Q_r > K$, la transformation évolue dans le sens indirect ou sens ②. Une fois l'équilibre atteint, $Q_{r,eq.} = K$.