ÉVOLUTION SPONTANÉE D'UN SYSTÈME

— TERMINALE – PHYSIQUE-CHIMIE —

1. TRANSFORMATION NON TOTALE 2. TAUX D'AVANCEMENT FINAL

Transformation **non totale** : à l'état final, **tous** les réactifs et **tous** les produits coexistent. C'est un **équilibre dynamique** : réactions directe et inverse ont lieu **à la même vitesse**.

$$\mathrm{aA} + \mathrm{bB} \rightleftharpoons \mathrm{cC} + \mathrm{dD}$$

Test : $2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+} + I_2$; on ajoute I^- à l'état final, la coloration s'intensifie : il restait des Fe^{3+}.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \qquad 0 \leqslant \tau \leqslant 1$$

$\tau = 1$: totale ; $\tau < 1$: non totale.

Exemple : acide éthanoïque, $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,mol/L$, pH $= 3{,}4$

$x_f = [H_3O^+]_f V = 10^{-3{,}4} \times 0{,}100 = 4{,}0 \times 10^{-5}\,mol$;
$x_{max} = c_0 V = 1{,}0 \times 10^{-3}\,mol$, d'où $\tau = 0{,}040 = 4{,}0\,\%$.
Seules 4 molécules sur 100 ont cédé leur H^+.

3. QUOTIENT DE RÉACTION ET CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b} \qquad Q_{r,éq} = K(T)$$

- Q_r se calcule **à tout instant**, sans unité ;
- produits au numérateur, réactifs au dénominateur ;
- **ni les solides ni le solvant** n'y figurent ;
- K ne dépend **que de la température**, pas de la composition initiale.

Exemple : K indépendant de la dilution

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]c^\circ}$$

$c_0 = 10^{-2}$: $K = \frac{(4{,}0 \times 10^{-4})^2}{9{,}6 \times 10^{-3}} = 1{,}7 \times 10^{-5}$

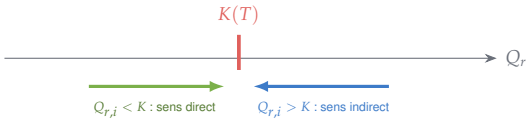
$c_0 = 10^{-1}$: $\frac{(1{,}3 \times 10^{-3})^2}{9{,}9 \times 10^{-2}} = 1{,}7 \times 10^{-5}$

τ change (4,0 % et 1,3 %) mais **pas** K.

$K > 10^4$: quasi totale ; $K < 10^{-4}$: très limitée.

4. CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE

- $Q_{r,i} < K$: évolution dans le **sens direct** ;
- $Q_{r,i} > K$: évolution dans le **sens indirect** ;
- $Q_{r,i} = K$: déjà à l'**équilibre**.



Le système évolue toujours vers K.

Clou de fer dans le sulfate de cuivre

$Cu^{2+} + Fe\,(s) \rightleftharpoons Cu\,(s) + Fe^{2+}$, $K = 10^{26}$

$Q_r = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ (solides absents)

$Q_{r,i} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}10} = 0{,}10 \ll K$: **sens direct**. Dépôt rouge de cuivre, la solution bleue pâlit ; $\tau \approx 1$.

5. TRANSFERT SPONTANÉ D'ÉLECTRONS : LA PILE 6. OXYDANTS ET RÉDUCTEURS

Deux **demi-piles** (couple ox/red + électrode) reliées par un **pont salin** et un circuit extérieur.

- **oxydation** à la borne **négative** (libère les e^-) ;
- **réduction** à la borne **positive** ;
- électrons du $-$ vers le $+$ dans le circuit, courant en sens inverse ;
- pont salin : ferme le circuit, maintient la **neutralité** ;
- tension à vide U_0 au voltmètre ; pile usée quand $Q_r = K$.

$$Q = n(e^-) \times F \qquad Q = I\,\Delta t \qquad F = 9{,}65 \times 10^4\,C/mol$$

Capacité d'une pile Daniell

$n(Zn) = \frac{6{,}5}{65{,}4} = 9{,}9 \times 10^{-2}\,mol$, $n(Cu^{2+}) = 5{,}0 \times 10^{-2}\,mol$: limitant Cu^{2+}.
$n(e^-) = 2 \times 5{,}0 \times 10^{-2} = 0{,}10\,mol$
$Q = 0{,}10 \times 9{,}65 \times 10^4 = 9{,}7 \times 10^3\,C$
sous $I = 50\,mA$: $\Delta t \approx 54$ h.

Oxydants	ClO^- (Javel), O_2, Cl_2
Réducteurs	vitamine C, H_2, Fe, Zn, Al

Métaux du bloc s : bons réducteurs, ils cèdent 1 ou 2 électrons de valence ($Na \longrightarrow Na^+ + e^-$).

À RETENIR

- Non totale : tous réactifs et produits coexistent.
- $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$; $Q_{r,éq} = K(T)$.
- $Q_{r,i} < K$: sens direct ; $> K$: indirect.
- Pile : oxydation au $-$; $Q = n(e^-)F$.
- τ dépend des conditions initiales, K non.

pierre-carree.fr