

Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique

A- L'équilibre chimique dynamique

1. Notion d'équilibre chimique

Un système chimique, siège d'une réaction non totale, atteint un **état d'équilibre chimique** lorsque dans l'état final, les réactifs et les produits sont simultanément présents, à des concentrations qui n'évoluent plus.

Le caractère non total est représenté dans l'équation de la réaction par une double flèche : $\rightleftharpoons$

2. Modèle de l'équilibre dynamique

A l'échelle macroscopique :

Les quantités de matière des différentes espèces n'évoluent plus car les deux transformations inverses se produisent simultanément avec des vitesses égales.

A l'échelle microscopique :

Les chocs efficaces entre les entités, par unité de temps, se poursuivent. Mais les nombres moyens de chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entre entités produites d'autre part sont égaux : cet état d'équilibre chimique est qualifié **d'équilibre dynamique**.

Cela peut concerner des réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction ou autres.

B- Évolution d'un système

1. Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final permet d'exprimer la fraction du réactif limitant qui a réellement réagi.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \quad \text{c'est une grandeur sans unité, qui peut être exprimée en \%}$$

2. Quotient de réaction Q_r

On considère une réaction chimique, se produisant en solution aqueuse entre les espèces A et B. Il se forme les produits C et D. L'équation de la réaction est **$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$**

Tout état du système chimique est caractérisé par un quotient de réaction Q_r défini par :

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

Remarques :

- C'est une expression simplifiée, ce qui explique que les concentrations s'expriment en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ alors que Q_r est sans dimension.
- Si une des espèces chimiques est un solvant, un solide ou un gaz, sa concentration n'est pas définie, elle est alors remplacée par le nombre 1 dans l'expression de Q_r .
- A l'état initial, on détermine le quotient de réaction initial noté $Q_{r,i}$.

3. Constante d'équilibre $K(T)$

Au cours de la transformation chimique, les concentrations des réactifs et des produits varient. La transformation chimique conduit à un équilibre chimique, état du système chimique pour lequel les concentrations n'évoluent plus. La valeur du quotient de réaction évolue également jusqu'à ce que l'état d'équilibre dynamique soit atteint.

A l'état d'équilibre (ou état final), la valeur du quotient de réaction **$Q_{r,f}$** (parfois noté aussi $Q_{r,eq}$), associé à l'équation de la réaction est une **constante**, indépendante de la composition initiale du système initial. Elle ne dépend que de la température.

Elle est appelée la **constante d'équilibre** et on la note $K(T) = Q_{r,f}$.

Remarques :

- Plus la valeur de K est élevée, plus la réaction s'est faite très majoritairement dans le sens direct $\rightarrow$.
- En général, lorsque T augmente K augmente.



4. Critère d'évolution spontanée

Tout système chimique, hors équilibre, **évolue spontanément** vers l'état d'équilibre.

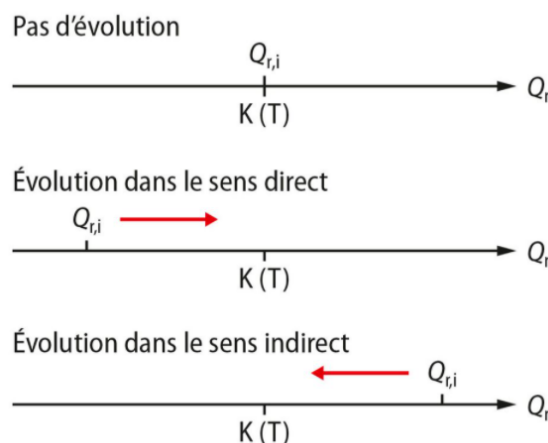
On peut prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique en comparant le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre $K(T)$

On considère l'équation : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Si $Q_{r,i} = K(T)$, le système chimique est à l'équilibre chimique et n'évolue pas.

Si $Q_{r,i} < K(T)$, le système évolue dans le sens direct de l'équation. Les espèces A et B sont consommées et les espèces C et D se forment. Le quotient de réaction augmentera jusqu'à atteindre la valeur de $K(T)$.

Si $Q_{r,i} > K(T)$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation. Les espèces C et D sont consommées et les espèces A et B se forment. Le quotient de réaction diminuera jusqu'à atteindre la valeur de $K(T)$.



C- Les piles

1. Constitution d'une pile

Une pile est constituée de **deux demi-piles** (chacune constituée d'un couple Ox/Red généralement de nature métallique $M^{n+}_{(aq)} / M_{(s)}$) reliées par un **pont salin** (ou une membrane) permettant au circuit d'être fermé en assurant le passage des ions. Entre les deux électrodes métalliques, on mesure la **tension à vide** $U > 0$.

La pile **convertit l'énergie chimique en un transfert électrique**.

2. Fonctionnement d'une pile

Lorsque l'on relie à la pile un récepteur (résistance, lampe, ...) la pile fonctionne : on peut mesurer un courant électrique d'intensité I . Ceci est la preuve que **des électrons** circulent de la borne (-) à la borne (+) dans les conducteurs et que des **ions** (+ et -) circulent dans les solutions ioniques.

Les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent dans les demi-piles, permettent un transfert d'électrons.

A la borne positive : des électrons sont, selon la demi-équation :

Il se produit une

A la borne négative : des électrons sont, selon la demi-équation :

Il se produit une

Une pile est un système hors équilibre, il évolue spontanément dans le sens direct tant que $Q_r < K$.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint : $Q_r = K$; la pile est utilisée.

3. Capacité électrique d'une pile

Afin d'adapter la pile à l'usage souhaité, il convient d'évaluer sa capacité électrique $Q_{\max}$.

La **capacité électrique maximale** représente la quantité maximale de charges électriques qu'elle peut fournir au cours de son fonctionnement, selon sa composition initiale.

Elle s'exprime en coulomb (C).

