

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 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 mol·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 .

Constante d'équilibre $K(T)$

Lors de la transformation chimique la valeur du quotient de réaction évolue 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.

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

