

# 1 Équilibre chimique

## ► Transformations totales et non totales

■ Soit une **transformation chimique** modélisée par une réaction d'équation :



Si l'un des réactifs A ou B est totalement consommé à l'état final, alors c'est le **réactif limitant**. L'avancement de la réaction est alors maximal, on l'écrit  $x_{\max}$ , la transformation est dite **totale**.

Mais dans de nombreux cas, à l'état final, il y a présence à la fois des réactifs et des produits. L'avancement final  $x_f$  est inférieur à l'avancement maximal  $x_{\max}$ , la transformation est dite **non totale**.

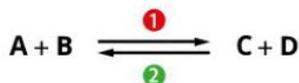
Le **taux d'avancement final**  $\tau$  mesure la fraction du réactif limitant qui a réellement réagi :

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

← avancement final (en mol)      ← avancement maximal (en mol)

## ► État d'équilibre dynamique

■ Dans une transformation non totale, la **réaction directe** ① (entre les réactifs A et B) est en partie compensée par la **réaction opposée** ② (entre les produits C et D).



■ Au niveau microscopique, la vitesse volumique  $v_1$  de disparition de A et B est initialement plus élevée que la vitesse volumique  $v_2$  de disparition de C et D car les concentrations en quantité de matière de A et B sont plus grandes que celles de C et D. Mais au fur et à mesure que A et B disparaissent et que C et D apparaissent,  $v_1$  diminue et  $v_2$  augmente. Les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  finissent par devenir égales (FIG. 1).

Quand les réactions opposées se compensent exactement, on dit que le système est dans un **état d'équilibre dynamique**. Les quantités des réactifs et des produits n'évoluent plus, mais les deux réactions opposées continuent de se produire (FIG. 2).

## ► Quotient de réaction et constante d'équilibre

À chaque réaction chimique d'équation :  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$  (a, b, c et d étant les nombres stoechiométriques), on associe un **quotient de réaction**  $Q_r$  défini par :

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

(sans unité)      concentrations en quantité de matière (en mol · L<sup>-1</sup>)

■ Si A, B, C ou D est un solvant, un gaz non dissous ou un solide, sa concentration n'est pas définie, elle est remplacée par le nombre 1 dans l'expression du quotient de réaction  $Q_r$ .

### EXEMPLES

•  $\text{NaCl (s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$ , on a :  $Q_r = [\text{Na}^+ \text{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^- \text{(aq)}]$ .

•  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$

on a :  $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{(aq)}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H (aq)}]}$ .

### RAPPEL

► L'avancement  $x$  d'une réaction chimique est la quantité (en mol) d'un réactif, dont le nombre stoechiométrique est 1, qui a réagi à un moment donné.

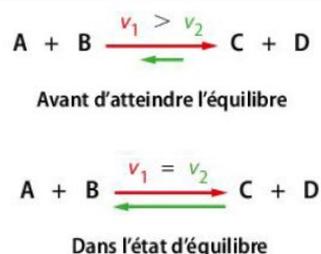


FIG. 1 Évolution des vitesses volumiques :  
– de disparition des réactifs A et B ;  
– de disparition des produits C et D.

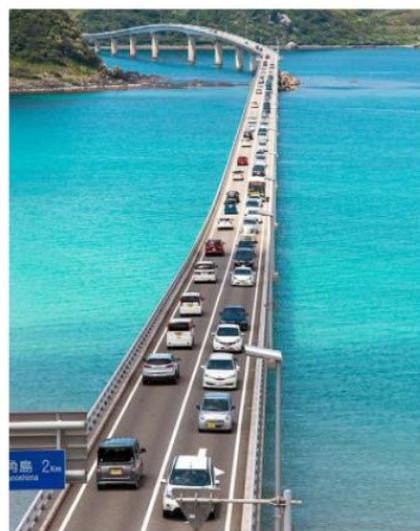


FIG. 2 Ce pont qui relie deux îles illustre bien l'état d'équilibre dynamique. Si les trafics sont identiques dans les deux sens, des véhicules changent d'îles en permanence, mais leur nombre sur chaque île reste constant.

■ Au cours d'une transformation chimique, les concentrations des réactifs et des produits varient. Le quotient de réaction  $Q_r$  évolue donc jusqu'à ce que l'état d'équilibre dynamique soit atteint.

La valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition initiale du système chimique. On le note  $K(T)$  et on l'appelle **constante d'équilibre** :

(sans unité) → 
$$K(T) = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

concentrations en quantité de matière à l'état final (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

■ La constante d'équilibre  $K(T)$ , associée à l'équation de la réaction, ne dépend que de la température (FIG. 3).

## ► Critère d'évolution d'un système chimique

■ À l'état initial, on mélange A et B, et éventuellement C et D avec des concentrations quelconques. Le quotient de réaction s'écrit alors :

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c \cdot [D]_i^d}{[A]_i^a \cdot [B]_i^b}$$

- Si  $Q_{r,i} < K(T)$ , alors le système chimique évolue dans le sens d'une augmentation de  $Q_r$ . Ainsi, [C] et [D] augmentent et [A] et [B] diminuent : la réaction évolue dans le **sens direct**.
- Si  $Q_{r,i} > K(T)$ , alors le système chimique évolue dans le sens d'une diminution de  $Q_r$ . La réaction évolue dans le **sens opposé**.

L'évolution s'arrête lorsque  $Q_r$  devient égal à  $K(T)$  (FIG. 4).

- Si  $Q_{r,i} = K(T)$ , alors le système chimique est déjà à l'équilibre.

T	10 °C	30 °C	80 °C
K(T)	31,2	37,2	51,3

FIG. 3 Valeurs de la constante d'équilibre  $K(T)$  en fonction de la température  $T$  associée à la transformation :  $\text{KCl (s)} \rightleftharpoons \text{K}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$

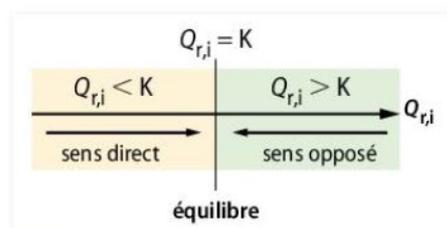


FIG. 4 Évolution d'un système chimique selon la valeur du quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$ .

## 2 Les piles

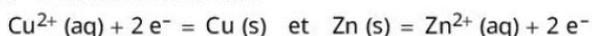
■ Certaines transformations spontanées peuvent être modélisées par des **réactions d'oxydoréduction**.

### EXEMPLE

Si l'on met en présence de la poudre de zinc  $\text{Zn (s)}$  et une solution contenant des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+} \text{(aq)}$ , une transformation se produit, modélisée par :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons entre un oxydant  $\text{Cu}^{2+}$  et un réducteur  $\text{Zn}$  :



## ► Constitution d'une pile

Dans une pile, on sépare les réactifs.

Une **pile** est constituée de deux **demi-piles**, reliées par un **pont salin** (papier imprégné d'une solution ionique) ou une membrane laissant passer les ions.

Chaque demi-pile est constituée d'un métal  $\text{M (s)}$  plongeant dans une solution contenant un ion métallique  $\text{M}^{n+} \text{(aq)}$  de sorte que le couple  $\text{M}^{n+} \text{(aq)} / \text{M (s)}$  constitue un **couple oxydant-réducteur** (FIG. 5).

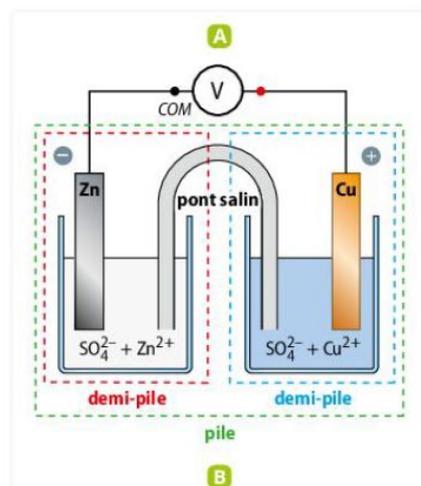


FIG. 5 Une pile cuivre-zinc.  
A Schématisation.  
B Réalisation au laboratoire.

■ Dans le tableau périodique, les métaux du bloc s (première colonne) perdent facilement l'unique électron de leur couche de valence. Ce sont des réducteurs parfois impliqués dans la constitution des piles.

■ La **tension à vide** de la pile, toujours positive, est la tension entre les deux électrodes lorsqu'aucun courant ne circule. Elle dépend du couple oxydant-réducteur, de la concentration des solutions et de la température (FIG. 6).

## ► Fonctionnement d'une pile

■ Lorsque l'on branche un récepteur aux bornes de la pile (résistance, lampe, moteur...), la pile fonctionne. Une transformation se produit pour laquelle on définit un quotient de réaction  $Q_r$  et une constante d'équilibre  $K(T)$ . Tant que  $Q_r < K(T)$ , la réaction évolue dans le **sens direct**,  $Q_r$  tend vers  $K(T)$ , des électrons sont échangés spontanément entre les réactifs, un courant électrique circule dans le circuit. Il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Une **pile** est un système chimique **hors équilibre**. Lorsque  $Q_r = K(T)$ , la réaction est terminée, la pile est usée.

■ La pile peut être utilisée aussi si le réactif limitant est totalement consommé avant que  $Q_r$  n'atteigne  $K(T)$ .

## ► Mouvement des porteurs de charge électrique

À l'extérieur de la pile, un **courant électrique** circule de la **borne positive vers la borne négative**. Des électrons circulent dans le sens opposé.

■ À la borne négative, le réducteur cède des électrons qui transitent par les fils de connexion. Ces électrons sont récupérés à la borne positive par l'oxydant, qui est alors réduit (FIG. 7).

À l'intérieur de la pile, le **pont salin** permet de fermer le circuit électrique et assure la neutralité des solutions.

### EXEMPLE

Dans la pile de la figure 7, le pont salin contient des ions positifs  $\text{NH}_4^+$  (aq) et des ions négatifs  $\text{NO}_3^-$  (aq) qui peuvent se déplacer librement.

Les ions  $\text{NH}_4^+$  se déplacent vers la solution de sulfate cuivre pour compenser la perte d'ions positifs  $\text{Cu}^{2+}$ . Les ions  $\text{NO}_3^-$  se déplacent vers la solution de sulfate de zinc pour compenser la formation d'ions positifs  $\text{Zn}^{2+}$ .

## ► Capacité électrique d'une pile

La **capacité électrique**  $q_{\text{max}}$  d'une pile représente la quantité maximale de charges électriques qu'elle peut fournir au cours de son fonctionnement. Elle se mesure en **coulomb** (C).

■  $q_{\text{max}}$  dépend de la quantité de matière initiale du réactif limitant.

### EXEMPLE

Une pile cuivre-zinc contient 0,20 mol de zinc. On suppose que c'est le réactif limitant. La transformation d'un atome de zinc en un ion  $\text{Zn}^{2+}$  (aq) libère 2 électrons selon la demi-équation :  $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Lorsque tous les ions zinc ont réagi, la quantité de matière d'électrons ayant circulé est  $n(\text{e}^-) = 2 \times 0,20 = 0,40$  mol. La capacité électrique de la pile est :

$$q_{\text{max}} = n(\text{e}^-) \cdot N_A \cdot e = 0,40 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 3,86 \times 10^4 \text{ C}$$

■ La capacité électrique d'une pile (FIG. 8) est parfois indiquée en milliampère · heure (symbole : mA · h), avec la conversion suivante :  $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3,6 \times 10^3 \text{ C}$  donc  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} = 3,6 \text{ C}$ .

Pile	Concentration des ions (en mol · L <sup>-1</sup> )		Tension à vide (en V)
cuivre - zinc	$\text{Cu}^{2+}$ (aq)	$10^{-1}$	1,06 à 0 °C 1,10 à 25 °C
	$\text{Zn}^{2+}$ (aq)	$10^{-1}$	
cuivre - zinc	$\text{Cu}^{2+}$ (aq)	$10^{-1}$	1,16 à 25 °C
	$\text{Zn}^{2+}$ (aq)	$10^{-3}$	
argent - cuivre	$\text{Ag}^+$ (aq)	$10^{-1}$	0,46 à 25 °C
	$\text{Cu}^{2+}$ (aq)	$10^{-1}$	

FIG. 6 Différentes valeurs de tension à vide.

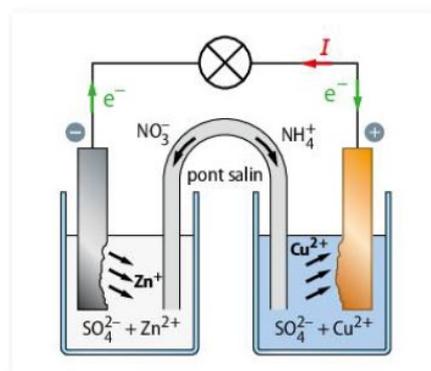
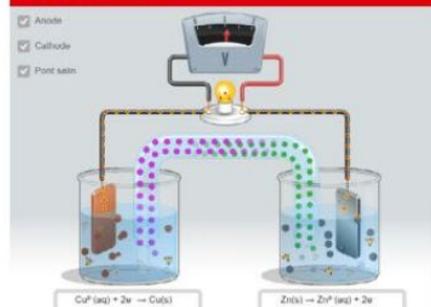


FIG. 7 Mouvement des porteurs de charge dans la pile cuivre-zinc avec un pont salin contenant  $\text{NO}_3^-$  (aq),  $\text{NH}_4^+$  (aq).

## BONUS

### Mouvement des porteurs de charge



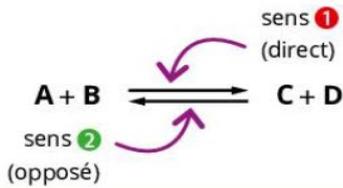
Cette animation décrit le fonctionnement d'une pile.



FIG. 8 Une pile de tension à vide 1,5 V. Plus la capacité électrique est grande, plus la pile peut fournir d'énergie électrique.

## 1 Transformations non totales

Certaines réactions chimiques ne sont **pas totales** car elles se produisent dans les deux sens.



Lorsque la transformation cesse, tous les réactifs et tous les produits sont encore présents. Le système est dans un **état d'équilibre dynamique** : les concentrations des espèces chimiques A, B, C et D n'évoluent plus, mais les réactions ① et ② continuent de se produire.

Le **taux d'avancement final**  $\tau$  mesure la fraction du réactif limitant qui a réagi lorsque la transformation cesse.

Si  $\tau < 1$ , la réaction est non totale. (sans unité)

$$\tau = \frac{X_f}{X_{\max}}$$

$X_f$  : avancement final (en mol)  
 $X_{\max}$  : avancement maximal (en mol)

## 2 Quotient de réaction et constante d'équilibre

En solution aqueuse, à chaque réaction chimique d'équation :



on associe un **quotient de réaction**  $Q_r$  défini par :

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

(sans unité) → concentrations en quantité de matière (en mol · L<sup>-1</sup>)

À l'état d'équilibre dynamique, le quotient de réaction  $Q_r$  s'appelle **constante d'équilibre**  $K(T)$ .

$$K(T) = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

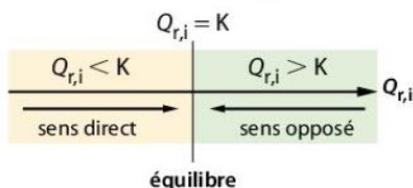
(sans unité) → concentrations en quantité de matière à l'état final (en mol · L<sup>-1</sup>)

$K(T)$  ne dépend que de la température et pas de la composition initiale du système.

## 3 Prévoir le sens d'évolution

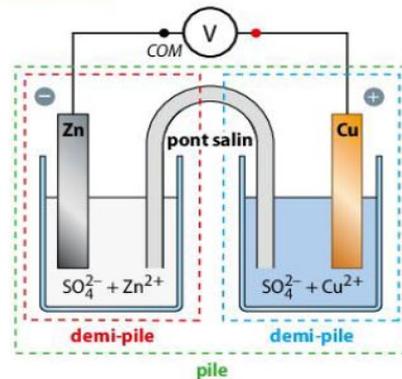
Au cours d'une transformation chimique, les concentrations des réactifs et des produits évoluent. La valeur de  $Q_r$  évolue jusqu'à atteindre  $K(T)$ .

En comparant les valeurs de  $Q_{r,i}$  et de  $K(T)$ , on peut prévoir le sens d'évolution du système.



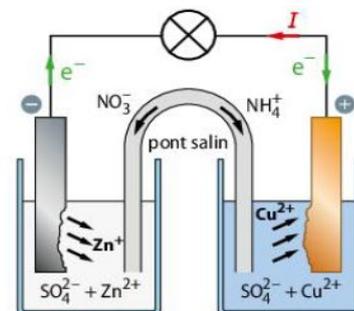
## 4 Les piles

Dans une pile, les réactifs d'une réaction d'oxydoréduction sont **séparés dans deux demi-piles**, reliés par un **pont salin**.



Le pont salin ferme le circuit électrique et assure l'électroneutralité des solutions aqueuses.

Une pile est un système chimique **hors équilibre**. Lorsque la pile fonctionne,  $Q_r$  tend vers  $K(T)$ . Des électrons sont échangés spontanément entre les réactifs, un courant électrique circule dans le circuit.



Lorsque  $Q_r = K(T)$  ou si le réactif limitant est totalement consommé, **la pile est usée**.

La **capacité électrique**  $q_{\max}$  d'une pile, en coulomb (C), représente la valeur absolue de la charge électrique de l'ensemble des électrons ayant circulé à l'extérieur de la pile pendant son fonctionnement. On la détermine à partir de la **quantité initiale** du réactif limitant.