

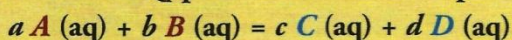
Chimie 9 : Évolution spontanée d'un système

1. Qu'est-ce qu'un quotient de réaction ?

Nous avons défini au chapitre 6 le quotient de réaction Q_r . Quelques rappels sont nécessaires.

1.1 Expression du quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r pour une réaction d'équation :

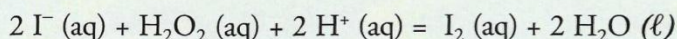


s'écrit dans un état donné du système :

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

L'expression de Q_r ne fait intervenir que les concentrations des espèces dissoutes, exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Q_r n'a pas d'unité.

Prenons l'exemple de la réaction d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée vue au chapitre 3, page 43 [Doc. 1] :

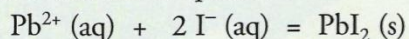


Le solvant $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ n'intervient pas dans l'expression du quotient de réaction ; les autres espèces mises en jeu sont dissoutes, d'où l'expression du quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}$$

Exploitions l'activité préparatoire A, page 199 [Doc. 2].

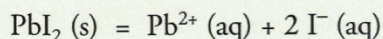
- Le précipité observé dans les tubes (b) et (c) est de l'iodure de plomb (II), $\text{PbI}_2 (s)$, formé selon la réaction d'équation :



L'iodure de plomb (II) est solide : il n'apparaît pas dans l'expression du quotient de réaction qui s'écrit :

$$Q_{r1} = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2}$$

- Les espèces dissoutes présentes dans la solution du tube (a) sont les ions iodure $\text{I}^- (aq)$ et les ions plomb (II), $\text{Pb}^{2+} (aq)$, formés selon la réaction d'équation :

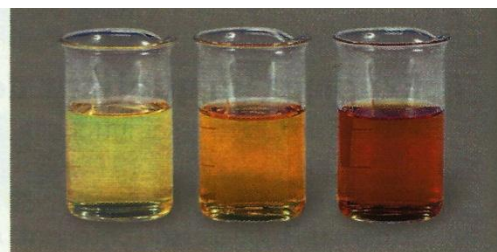


Le quotient de réaction s'écrit :

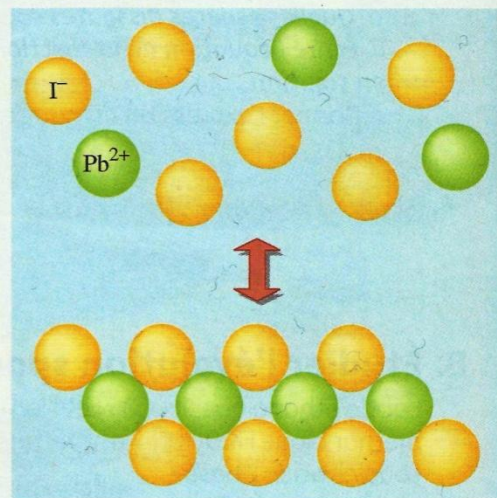
$$Q_{r2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

On constate que $Q_{r1} = \frac{1}{Q_{r2}}$. L'expression du quotient de réaction dépend de l'écriture de l'équation de la réaction.

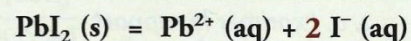
Il faut donc toujours bien préciser l'équation de la réaction considérée avant d'écrire son quotient de réaction [Doc. 3].



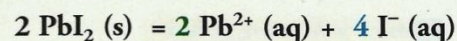
Doc. 1 Seul le diiode est coloré : la solution jaunit au cours du temps.



Doc. 2 Lors de la précipitation de l'iodure de plomb (II), $\text{PbI}_2 (s)$, des ions plomb (II) $\text{Pb}^{2+} (aq)$ et iodure $\text{I}^- (aq)$ restent en solution.



$$Q_r = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$



$$Q_r = [\text{Pb}^{2+}]^2 \cdot [\text{I}^-]^4$$

Doc. 3 Les deux équations n'ont pas les mêmes nombres stœchiométriques : les quotients de réaction n'ont pas la même expression.

1.2 Valeur du quotient de réaction

Pour déterminer la valeur du quotient de réaction dans un état du système chimique considéré, il faut connaître les concentrations des espèces dissoutes dans cet état.

Exercice d'entraînement 1

Oxydation du cuivre

Le métal cuivre réagit avec les ions argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ pour donner de l'argent métallique et des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. On introduit 1,5 g de cuivre dans 500,0 mL d'une solution de nitrate d'argent, $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, de concentration $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction. En déduire l'expression littérale du quotient de réaction.
2. Déterminer la valeur du quotient de la réaction :
 - a. dans l'état initial du système considéré ;
 - b. pour un avancement x de la réaction égal à 4,0 mmol.

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3

1.3 Valeur du quotient de réaction à l'équilibre

Nous avons vu au chapitre 6 que, dans l'état d'équilibre d'un système, le quotient de réaction prend une valeur indépendante de la composition initiale ; cette valeur est celle de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction¹ :

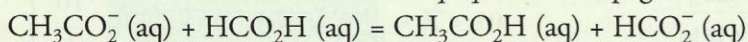
$$Q_{\text{éq}} = K$$

1. Pour une réaction d'équation donnée, la constante d'équilibre K ne dépend que de la température.

2. Comment un système évolue-t-il spontanément ?

1.1 Pourquoi un système évolue-t-il ?

L'équation de la réaction étudiée à l'activité préparatoire B, page 199, s'écrit :



> Évolution des concentrations

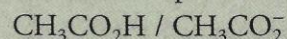
Pour le couple $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{HCO}_2^-(\text{aq})$ calculons le rapport des concentrations à l'état initial et à l'équilibre².

– Calcul du rapport des concentrations à l'état initial

$$[\text{HCO}_2^-]_i = \frac{C \cdot V_4}{V_{\text{total}}} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_2\text{H}]_i = \frac{C \cdot V_3}{V_{\text{total}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{total}} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

$$\text{D'où :} \quad \frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i} = \frac{V_4}{V_3}$$

2. Un raisonnement identique pourrait être effectué sur le couple :



il conduirait à des calculs similaires et mènerait aux mêmes conclusions sur l'évolution du système.

Dans le bécher *A*, on a mélangé $V_3 = 10$ mL d'acide méthanoïque et $V_4 = 10$ mL de la solution de méthanoate de sodium ; ainsi :

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i} = \frac{10}{10} = 1$$

Des calculs analogues pour les béchers *B* et *C* conduisent aux valeurs rassemblées dans le **document 4**.

– *Calcul du rapport des concentrations à l'équilibre*

Le rapport des concentrations à l'équilibre se déduit de la constante K_A du couple. La constante d'acidité K_{A1} du couple $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$ s'écrit à l'équilibre :

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

On en déduit le rapport des concentrations à l'équilibre :

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

À l'état final, le pH mesuré dans le bécher *A* vaut $\text{pH}_{A,\text{éq}} = 4,2$,

soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On en déduit :

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{10^{-4,2}} = 2,8$$

Des calculs similaires peuvent être effectués pour les mélanges des béchers **B** et **C** [Doc. 5].

– *Conclusion*

Pour les mélanges des béchers *A* et *B*, on constate que :

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \neq \frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i} : \text{les systèmes A et B ont donc évolué.}$$

En revanche, pour le mélange du bécher *C*, on constate que :

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i} : \text{le système C n'a pas évolué.}$$

> Calcul du quotient de réaction

– *À l'état initial*

Dans l'état initial, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_i \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i = \frac{C \cdot V_1}{V_{\text{total}}} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i = \frac{C \cdot V_2}{V_{\text{total}}}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_i = \frac{C \cdot V_3}{V_{\text{total}}} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_2^-]_i = \frac{C \cdot V_4}{V_{\text{total}}}$$

Pour le mélange dans le bécher *A*, il vient :

$$Q_{r,i} = \frac{V_4 \cdot V_1}{V_3 \cdot V_2} = \frac{10 \times 10}{10 \times 10} = 1$$

Bécher	A	B	C
V_3 (mL) HCO_2H (aq)	10	5	1
V_4 (mL) Na^+ (aq) + HCO_2^- (aq)	10	10	1
$\frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i}$	1	2	1

Doc. 4 Volumes des solutions utilisées et valeur du rapport $\frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i}$ pour les mélanges des béchers A, B et C.

Bécher	A	B	C
$\text{pH}_{\text{éq}}$	4,2	3,7	3,8
$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$	2,8	0,9	1

Doc. 5 pH à l'équilibre et valeur du rapport $\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$ pour les mélanges des béchers A, B et C.

Bécher	A	B	C
V_1 (mL) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (aq)	10	20	10
V_2 (mL) Na^+ (aq) + CH_3CO_2^- (aq)	10	1	1
V_3 (mL) HCO_2H (aq)	10	5	1
V_4 (mL) Na^+ (aq) + HCO_2^- (aq)	10	10	1
$Q_{r,i}$	1	40	10

Doc. 6 Volumes des solutions utilisées et valeur du quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial pour les mélanges des béchers A, B et C.

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction valant $K = 10$, on constate que $Q_{r,i} \neq K$.

Pour les mélanges des béchers *B* et *C*, les mêmes calculs conduisent respectivement à des valeurs de $Q_{r,i}$ égales à 40 et à 10 [Doc. 6].

Dans les béchers *A* et *B*, $Q_{r,i} \neq K$ et le système étudié a évolué. En revanche, pour le bécher *C*, $Q_{r,i} = K$ et le système n'a pas évolué.

Ce résultat est général :

Un système chimique évolue spontanément si le quotient de réaction dans l'état initial est différent de la constante d'équilibre : $Q_{r,i} \neq K$. Il n'évolue pas si $Q_{r,i} = K$.

– À l'état final

On a vu que :

– pour le couple $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$:

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

– pour le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$:

$$K_{A2} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{d'où : } \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \text{ et } \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

Dans le bécher *A*, à l'état final, $\text{pH}_{A,\text{éq}} = 4,2$; soit, pour chaque couple :

$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{10^{-4,2}} = 2,8 \text{ et } \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{1,8 \times 10^{-5}}{10^{-4,2}} = 0,28$$

On peut calculer le quotient de réaction à l'état final :

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}} = \frac{2,8}{0,28} = 10$$

Dans les béchers *B* et *C*, on constate également que [Doc. 7] :

$$Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 10$$

Ce résultat est général [Doc. 8] :

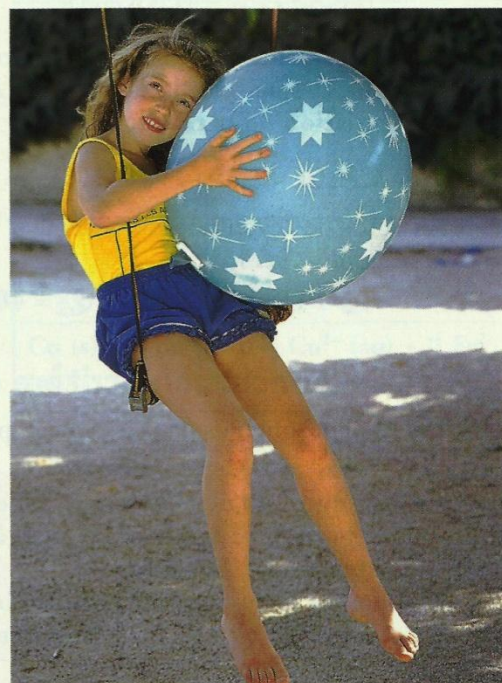
Au cours d'une évolution spontanée, le quotient de réaction Q_r tend vers K et, à l'état final : $Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K$.

Un système chimique évolue donc spontanément vers l'état d'équilibre.

En pratique, cette évolution n'est observée que si la vitesse de la réaction mise en jeu est suffisante (voir *rechercher et expérimenter*, page 206).

Bécher	A	B	C
$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$	2,8	0,9	1
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$	0,28	0,09	0,1
$Q_{r,f}$	10	10	10

Doc. 7 Valeur du quotient de réaction dans l'état final $Q_{r,f}$ pour les mélanges des béchers *A*, *B* et *C*.



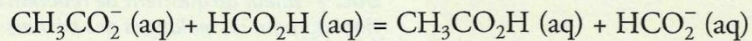
Doc. 8 Comme en chimie, un système mécanique évolue spontanément vers un état d'équilibre.

2.2 Évolution du système dans le sens direct

Les calculs effectués dans le paragraphe précédent ont montré que dans le bécher *A* :

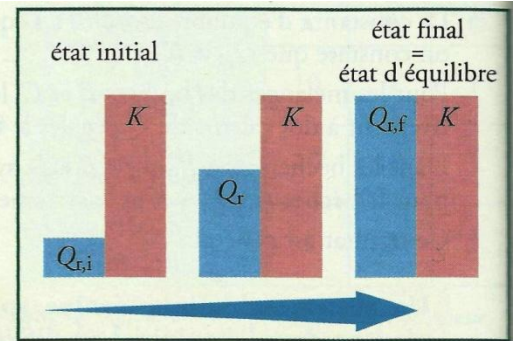
$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} > \frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i} : \text{le rapport } \frac{[\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} \text{ a augmenté.}$$

Des ions formiate se sont donc formés, alors que des molécules d'acide formique ont disparu : le système *A* a donc évolué **dans le sens direct de l'équation de la réaction** :



Au cours de l'évolution du système *A* dans le sens direct de l'équation de la réaction [Doc. 9] :

$$Q_r \text{ a augmenté de } Q_{r,i} = 1 \text{ à } Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 10$$



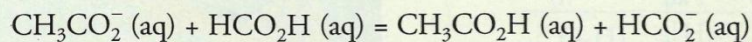
Doc. 9 Évolution du quotient de réaction au cours de la transformation dans le sens direct.

2.3 Évolution du système dans le sens inverse

Les calculs effectués dans le paragraphe précédent ont montré que dans le bécher *B* :

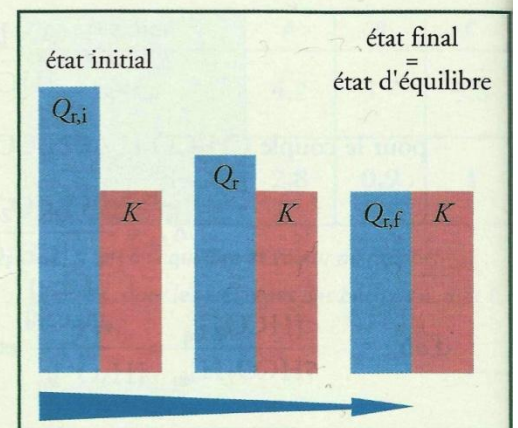
$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} < \frac{[\text{HCO}_2^-]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i} : \text{le rapport } \frac{[\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} \text{ a diminué.}$$

Des ions formiate ont donc disparu alors que des molécules d'acide formique se sont formées : le système *B* a donc évolué **dans le sens inverse de l'équation de la réaction** :



Au cours de l'évolution du système *B* dans le sens inverse de l'équation de la réaction [Doc. 10] :

$$Q_r \text{ a diminué de } Q_{r,i} = 40 \text{ à } Q_{r,f} = Q_{r,\text{éq}} = K = 10.$$



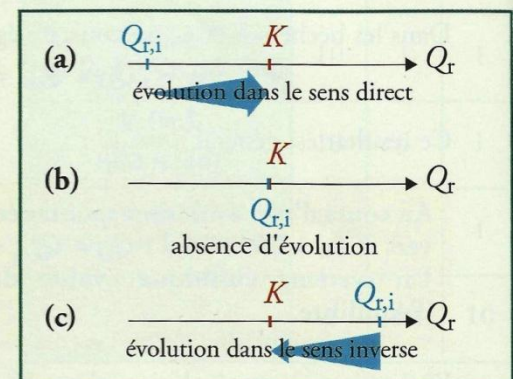
Doc. 10 Évolution du quotient de réaction au cours de la transformation dans le sens inverse.

2.4 Conclusion : critère d'évolution spontanée

Les résultats obtenus dans les paragraphes précédents se généralisent :

- Si le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre et aucune évolution spontanée n'est possible.
- Lorsque le quotient de réaction initial est différent de la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} \neq K$, le système évolue spontanément vers un état d'équilibre :
 - si $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction ;
 - si $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le sens inverse de l'équation de la réaction.

Ce critère d'évolution permet, lorsqu'on connaît la composition du système dans l'état initial, de prévoir le sens d'évolution spontanée du système à température constante [Doc. 11].



Doc. 11 Q_r augmente (a), ne varie pas (b) ou diminue (c) pour atteindre la valeur de K .

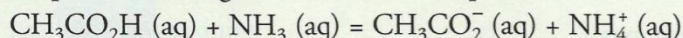
➤ Pour s'entraîner : Ex. 6

3. Comment appliquer le critère d'évolution ?

3.1 Réactions acido-basiques

Dans les *travaux pratiques*, paragraphe 2.1, page 207, on étudie l'évolution d'un système chimique constitué par un mélange de solutions d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (aq), d'ions acétate CH_3CO_2^- (aq), d'ammoniac NH_3 (aq) et d'ions ammonium NH_4^+ (aq).

Ce système peut être le siège d'une réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut [Doc. 12] :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 2,5 \times 10^4$$

Si l'on considère un système initial tel que [Doc. 13] :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{C \cdot V_2}{C \cdot V_1} = 1,0 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{NH}_3]_i}{[\text{NH}_4^+]_i} = \frac{C' \cdot V_3}{C' \cdot V_4} = 2,0$$

le quotient de réaction Q_{ri} à l'état initial vaut :

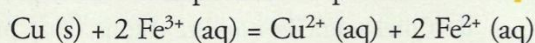
$$Q_{ri} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i \cdot [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i \cdot [\text{NH}_3]_i} = 0,50 \quad \text{soit} : Q_{ri} < K$$

On peut donc prévoir une évolution du système dans le sens direct de l'équation de la réaction.

3.2 Réactions d'oxydoréduction

Le paragraphe 2.2, page 207, des *travaux pratiques*, est consacré à l'étude de l'évolution d'un système chimique constitué par un mélange de poudre de cuivre Cu (s) et de solutions d'ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq), d'ions fer (II) Fe^{2+} (aq) et d'ions fer (III) Fe^{3+} (aq).

L'équation de la réaction susceptible de se produire s'écrit [Doc. 14] :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut, d'après les tables :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}^2} = 3,8 \times 10^{40}$$

Pour un système initial tel que [Doc. 15] :

$$[\text{Fe}^{3+}]_i = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_i = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

le quotient de réaction Q_{ri} dans l'état initial vaut :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i^2} = 1,0 \times 10^{-4} \quad \text{soit} : Q_{ri} < K$$

On peut donc prévoir une évolution du système dans le sens direct de l'équation de la réaction.

➤ Pour s'entraîner : Ex. 8

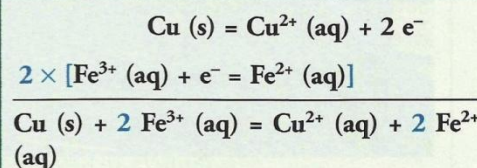
$$K_{A_1} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = 10^{-4,8}$$

$$K_{A_2} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} = 10^{-9,2}$$

Doc. 12 Constantes d'acidité, à 25 °C, des couples acide/base mis en jeu.

	Concentration (mol . L ⁻¹)	Volume (mL)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})$	$C = 0,010$	$V_1 = 10,0$
$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$	$C = 0,010$	$V_2 = 10,0$
$\text{NH}_3 (\text{aq})$	$C' = 0,025$	$V_3 = 20,0$
$\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	$C' = 0,025$	$V_4 = 10,0$

Doc. 13 Valeurs des concentrations et des volumes des solutions du mélange acido-basique (travaux pratiques, page 207).



Doc. 14 Demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples oxydant / réducteur mis en jeu.

	Concentration (mol . L ⁻¹)	Volume (mL)
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$C_1 = 0,10$	$V_1 = 20,0$
$2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$C_2 = 0,050$	$V_2 = 20,0$
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$C_3 = 0,010$	$V_3 = 10,0$

Doc. 15 Valeurs des concentrations et des volumes des solutions du mélange d'oxydoréduction (TP, page 207).