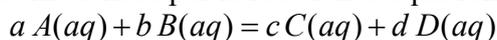


Evolution spontanée vers un état d'équilibre

1 – Synthèse sur le quotient de réaction

1.1 – Expression du quotient de réaction

Envisageons un système chimique constitué des espèces A(aq), B(aq), C(aq) et D(aq), siège d'une transformation chimique limitée et modélisée par la réaction d'équation



Son quotient de réaction Q_r pour un état quelconque a pour expression

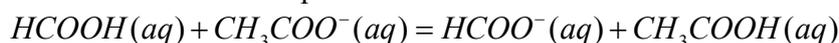
$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

C'est une grandeur sans unité.

[X] est la valeur, exprimée en mol.L⁻¹, de la concentration de l'espèce X dans l'état considéré.

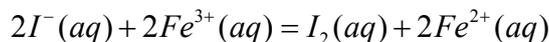
Dans cette expression, le nombre 1 est utilisé pour décrire le comportement des espèces chimiques solides, ainsi que de l'eau en tant que solvant.

Exemple 1 : réaction entre acide méthanoïque et ion éthanoate



$$Q_r = \frac{[HCOO^-] \times [CH_3COOH]}{[HCOOH] \times [CH_3COO^-]}$$

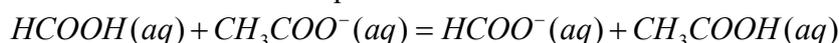
Exemple 2 : réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et les ions fer(III)



$$Q_r = \frac{[I_2] \times [Fe^{2+}]^2}{[I^-]^2 \times [Fe^{3+}]^2}$$

1.2 – Calcul de Q_r dans un état donné du système

Reprenons la réaction entre l'acide méthanoïque et l'ion éthanoate.



Le quotient réactionnel s'écrit

$$Q_r = \frac{[HCOO^-] \times [CH_3COOH]}{[HCOOH] \times [CH_3COO^-]}$$

1.2.1 – Etat initial

Lors de la préparation de leur solution aqueuse, les espèces (acide méthanoïque, ion éthanoate, ion méthanoate, acide éthanoïque) réagissent de manière limitée avec l'eau. On considère que leur concentration [X] dans leur solution respective est très voisine de la concentration molaire en soluté apporté c.

Le calcul de leur concentration initiale dans le mélange se fait en tenant compte simplement de la dilution,

$$[HCOOH]_i = \frac{c V_1}{V}$$

$$[HCOO^-]_i = \frac{c V_2}{V}$$

$$[CH_3COOH]_i = \frac{c V_3}{V}$$

$$[CH_3COO^-]_i = \frac{c V_4}{V}$$

Nous avons $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$, et

$$Q_r = \frac{[HCOO^-]_i \times [CH_3COOH]_i}{[HCOOH]_i \times [CH_3COO^-]_i} = \frac{V_2 V_3}{V_1 V_4}$$

On réalise ici plusieurs mélanges initiaux.

Mélange	1	2	3
V ₁ (mL) HCOOH	10,0	2,0	2,0
V ₂ (mL) HCOO ⁻	10,0	10,0	10,0
V ₃ (mL) CH ₃ COOH	10,0	20,0	20,0
V ₄ (mL)CH ₃ COO ⁻	10,0	2,0	10,0
	Mélange équimolaire	CH ₃ COOH prédominant, peu de CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH prédominant, un peu plus de CH ₃ COO ⁻

Les valeurs du quotient de réaction pour les différents mélanges sont regroupées dans le tableau suivant.

Mélange	1	2	3
Q _{r,i}	1,0	50	10

1.2.2 – Dans l'état final

Le quotient de réaction s'écrit

$$Q_r = \frac{[HCOO^-] \times [CH_3COOH]}{[HCOOH] \times [CH_3COO^-]}$$

On déduit les valeurs des rapports $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ et $\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$ se déduisent du pH de chaque

mélange par la relation $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 10^{pH - pK_A}$:

mélange	1	2	3
pH	4,3	4,2	4,5
$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = 10^{pH-4,8}$ (1)	0,32	0,20	0,50
$\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = 10^{pH-3,8}$ (2)	3,2	2,0	5,0
$Q_{r,f} = \frac{(2)}{(1)}$	10	10	10

1.3 – La constante d'équilibre

Le quotient de réaction $Q_{r, \text{éq}}$ d'un système chimique à l'état d'équilibre se note K et s'appelle la constante d'équilibre.

$$Q_{r, \text{éq}} = K$$

La constante d'équilibre K ne dépend que de la température.

Dans le cas d'une réaction acido-basique, la constante d'équilibre se calcule à partir des constantes d'acidité de chaque couple acido-basique participant à la réaction.

Sur l'exemple précédent,

$$K = \frac{K_A(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-)}{K_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-4,8}} = 10$$

Dans le cas de l'équilibre d'oxydoréduction, des méthodes permettent de calculer la constante d'équilibre associée à la réaction. Liées à la mesure de différences de potentiel électrochimiques, elles ne sont pas abordées au lycée.

Exemple : pour l'oxydation des ions iodure $\text{I}^-(\text{aq})$ par les ions fer(III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, la constante associée est $K = 10^{4,7}$.

2 – Quotient de réaction et sens d'évolution du système

On considère le système chimique constitué des espèces A, B, C et D dans l'état initial pour lequel le quotient réactionnel prend la forme

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

S'il évolue de telle sorte que [C] et [D] augmentent, et donc que [A] et [B] diminuent, le quotient de réaction augmente : les réactifs disparaissent, les produits apparaissent et on dit que le système évolue dans le sens direct.



S'il évolue de telle sorte que [C] et [D] diminuent, et donc que [A] et [B] augmentent, le quotient de réaction diminue : les produits (à droite) disparaissent, les réactifs (à gauche) apparaissent et on dit que le système évolue dans le sens inverse.



3 – Le critère d'évolution spontanée

3.1 – Mise en évidence

Reprenons les résultats de l'expérience menée au 1.

mélange	1	2	3
$Q_{r,i}$	1,0	50	10
$Q_{r,f}$	10	10	10
$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$	1,0	0,10	0,50
$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$	0,32 (☹)	0,20 (☹)	0,50 (=)

$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	1,0	5,0	5,0
$\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$	3,2 (\neq)	2,0 (\neq)	5,0 ($=$)

Conclusion 1 : pour chaque mélange, $Q_{r,f} = K$.

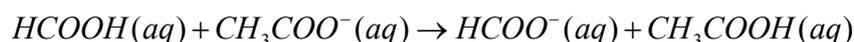
Le système évolue spontanément vers l'état d'équilibre pour lequel le quotient de réaction $Q_{r,f}$ est égal à la constante d'équilibre K .

Conclusion 2

- Dans le 1^{er} mélange, $Q_{r,i} = 1,0 < K$.

$$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} < \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} \quad \text{et} \quad \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} > \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$$

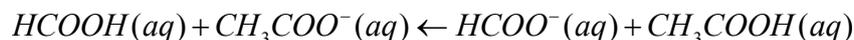
Donc $[CH_3COOH]$ et $[HCOO^-]$ augmentent, et $[CH_3COO^-]$ et $[HCOOH]$ diminuent : le système évolue dans le sens direct,



- Dans le 2^{ème} mélange, $Q_{r,i} = 50 > K$.

$$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} > \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} \quad \text{et} \quad \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} < \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$$

Donc $[CH_3COOH]$ et $[HCOO^-]$ diminuent, et $[CH_3COO^-]$ et $[HCOOH]$ augmentent : le système évolue dans le sens inverse,



- Dans le 3^{ème} mélange, $Q_{r,i} = 10 = K$.

$$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} \quad \text{et} \quad \frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$$

Les concentrations ne varient pas : le système n'évolue plus, il est à l'équilibre.

3.2 – Enoncé du critère d'évolution spontanée

Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre ; son quotient de réaction tend vers la constante d'équilibre K , et trois cas se présentent :

- Le quotient de réaction pour l'état initial est inférieur à K : $Q_{r,i} < K$ soit $\frac{Q_{r,i}}{K} < 1$.

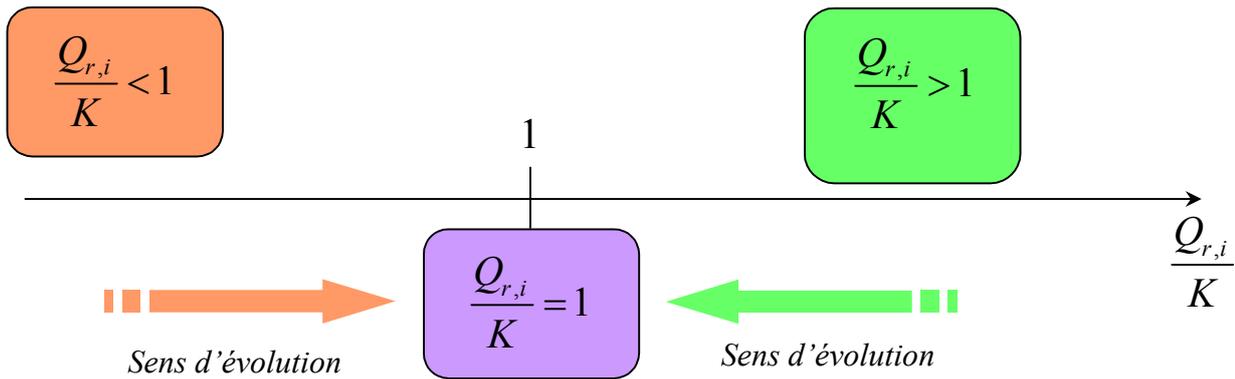
Q_r augmente donc le système évolue dans le sens direct.

- Le quotient de réaction pour l'état initial est supérieur à K : $Q_{r,i} > K$ soit $\frac{Q_{r,i}}{K} > 1$.

Q_r augmente donc le système évolue dans le sens inverse.

- Le quotient de réaction pour l'état initial est égal à K : $Q_{r,i} = K$ soit $\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$.

Q_r augmente donc le système n'évolue pas.



Remarque : le critère d'évolution spontanée ne prend pas en compte les considérations cinétiques, c'est-à-dire que l'évolution prévue peut ne pas être observable si la transformation est infiniment lente.

3.3 – Critère d'évolution et taux d'avancement final

Examinons maintenant la relation entre le critère d'évolution spontané et le taux d'avancement final d'une réaction chimique. Pour cela, revenons au mélange 1.

équation de la réaction		HCOOH	+	CH ₃ COO ⁻	=	HCOO ⁻	+	CH ₃ COOH
état du système	avancement	n _{HCOOH}		n _{CH₃COO⁻}		n _{HCOO⁻}		n _{CH₃COOH}
état initial	0	1.10 ⁻³		1.10 ⁻³		1.10 ⁻³		1.10 ⁻³
état intermédiaire	x	1.10 ⁻³ - x		1.10 ⁻³ - x		1.10 ⁻³ + x		1.10 ⁻³ + x
état final	x _{éq}	1.10 ⁻³ - x _{éq}		1.10 ⁻³ - x _{éq}		1.10 ⁻³ + x _{éq}		1.10 ⁻³ + x _{éq}

Les concentrations des différentes espèces à l'équilibre doivent vérifier

$$K = \frac{[HCOO^-]_{\text{éq}} \times [CH_3COOH]_{\text{éq}}}{[HCOOH]_{\text{éq}} \times [CH_3COO^-]_{\text{éq}}}$$

soit

$$K = 10 = \frac{\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-3} + x_{\text{éq}}}{40 \cdot 10^{-3}}\right)^2}{\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}}}{40 \cdot 10^{-3}}\right)^2}$$

$$10 = \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-3} + x_{\text{éq}}}{1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}}}\right)^2$$

$$\frac{1,0 \cdot 10^{-3} + x_{\text{éq}}}{1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}}} = \pm \sqrt{10}$$

$$1,0 \cdot 10^{-3} + x_{\text{éq}} = \pm \sqrt{10} (1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}})$$

$$(1 \pm \sqrt{10}) x_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-3} (-1 \pm \sqrt{10})$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} (-1 \pm \sqrt{10})}{1 \pm \sqrt{10}}$$

ce qui conduit à

$$x_{\text{éq}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{ou} \quad x_{\text{éq}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Or, $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, et on doit assurer $x_{\text{éq}} \leq x_{\text{max}}$: on ne garde donc que

$$x_{\text{éq}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Le taux d'avancement final est donc égal à

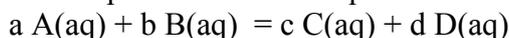
$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{5,2 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 0,52 \quad \text{soit} \quad 52\%$$

Le système a évolué spontanément dans le sens direct mais cependant la transformation n'est pas totale dans ce sens.

Le critère d'évolution n'apporte aucun renseignement sur le taux d'avancement final de la transformation qui dépend de la composition initiale du système et de la constante d'équilibre.

3.4 – Deux états initiaux particuliers

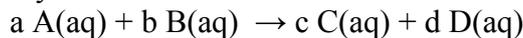
Revenons à la transformation modélisée par la réaction d'équation



- Considérons un état initial ne renfermant que les réactifs A et B

$$Q_{r,i} = \frac{0^c 0^d}{[A]^a [B]^b} = 0 < K$$

D'après ce critère d'évolution, le système évolue dans le sens direct



- Considérons un état initial ne renfermant que les produits C et D

$$[C]_i^c \neq 0 \quad [D]_i^d \neq 0 \quad [A]_i^a = [B]_i^b = 0$$

Nous avons donc $Q_{r,i} \rightarrow \infty$ et a fortiori $Q_{r,i} > K$.

D'après ce critère d'évolution, le système évolue dans le sens inverse

