BURHAN

Évolution spontanée d'un système chimique

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/evolution-spontanee-d-un-systeme-chimique/cours

Chapitre	Semestre
Évolution spontanée d'un système chimique	Semestre 2

Quotient de réaction d'un système dans un état donné

Deux mélanges des mêmes espèces

Deux béchers contiennent les quatre mêmes espèces dissoutes : de l'acide méthanoïque, des ions éthanoate, des ions méthanoate et de l'acide éthanoïque. Seules leurs proportions diffèrent.

On suit le pH des deux mélanges, à la même température. Dans le premier bécher, les mesures montrent que des ions méthanoate se forment. Dans le second, des ions méthanoate disparaissent. Les mêmes espèces évoluent donc en sens contraires.

Devine : Ce qui distingue les deux béchers

Les deux béchers sont à la même température et contiennent les mêmes espèces. Qu'est-ce qui peut décider du sens de leur évolution ?

A. Les proportions des espèces au départ

Juste.

Oui. Seules les quantités initiales diffèrent : c'est l'état initial qui décide du sens.

B. La constante d'équilibre de la réaction

Faux.

Non. La constante d'équilibre ne dépend que de l'équation et de la température : elle est la même dans les deux béchers.

C. La nature des espèces dissoutes

Faux.

Non. Les deux béchers contiennent les mêmes quatre espèces.

Correction

Les deux béchers ne diffèrent que par leur état initial. On décrit cet état par un nombre, le quotient de réaction. On le compare ensuite à la constante d'équilibre, la même pour les deux béchers.

Quotient de réaction et constante d'équilibre

Remarque : Rappel du quotient de réaction et de la constante d'équilibre

Pour une réaction en solution, le quotient de réaction Q_r divise le produit des concentrations des produits par celui des réactifs. Chaque concentration est élevée à son coefficient stœchiométrique. Dans l'état d'équilibre, $Q_{r,\text{éq}} = K$. La valeur de K est fixée par l'équation et la température ; l'état initial n'y change rien.

Définition : Quotient de réaction dans un état donné du système

On considère une transformation modélisée par l'équation :

$$a\,\mathrm{A}_{(\mathrm{aq})} + b\,\mathrm{B}_{(\mathrm{aq})} \rightleftharpoons c\,\mathrm{C}_{(\mathrm{aq})} + d\,\mathrm{D}_{(\mathrm{aq})}$$

Dans un état quelconque du système, le **quotient de réaction** est :

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

les crochets désignant les concentrations molaires des espèces dissoutes dans cet état, exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; Q_r est sans unité. L'eau, quand elle est le solvant, et les espèces solides n'apparaissent pas dans Q_r. Calculé dans l'**état initial**, juste après le mélange et avant toute évolution, il se note $Q_{r,i}$; dans l'état d'équilibre, il se note $Q_{r,\text{éq}}$ et vaut la constante d'équilibre K.

Exemple : Quotient de réaction du mélange des deux couples à un instant donné

Les deux béchers sont le siège de la réaction :

$$\mathrm{HCOOH_{(aq)}} + \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{HCOO^-_{(aq)}} + \mathrm{CH_3COOH_{(aq)}}$$

L'eau est le solvant : elle n'apparaît pas. Le quotient de réaction s'écrit :

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

À un instant donné, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: $[\mathrm{HCOOH}] = 2{,}0 \times 10^{-2}$, $[\mathrm{CH_3COO^-}] = 4{,}0 \times 10^{-2}$, $[\mathrm{HCOO^-}] = 1{,}5 \times 10^{-2}$ et $[\mathrm{CH_3COOH}] = 3{,}0 \times 10^{-2}$. Alors :

$$Q_r = \frac{1{,}5 \times 10^{-2} \times 3{,}0 \times 10^{-2}}{2{,}0 \times 10^{-2} \times 4{,}0 \times 10^{-2}} = 0{,}56$$

Chiffres significatifs. Dans ce chapitre, la donnée la moins précise fixe la précision du résultat : celui-ci n'a pas plus de chiffres significatifs qu'elle. Les quatre concentrations ont ici deux chiffres significatifs : on écrit $Q_r = 0{,}56$, et non $0{,}5625$. Un résultat intermédiaire réutilisé ne s'arrondit pas. Enfin, Q_r est un nombre sans unité.

Eau solvant et solides hors du quotient

Vérifie : Expression du quotient avec deux solides

On plonge un fil de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. La réaction a pour équation :

$$\mathrm{Cu_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

Quelle est l'expression de son quotient de réaction ?

A. $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{2\,[\mathrm{Ag^{+}}]}$

Faux.

Non. Le coefficient stœchiométrique 2 devient un exposant, et non un facteur : $[\mathrm{Ag^{+}}]^2$.

B. $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Ag^{+}}]^2}$

Juste.

Oui. Seules les espèces dissoutes figurent, chacune avec son coefficient en exposant.

C. $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{Ag}]^2}{[\mathrm{Cu}]\,[\mathrm{Ag^{+}}]^2}$

Faux.

Non. Le cuivre et l'argent sont solides : ils n'apparaissent pas dans Q_r.

Correction

Le cuivre et l'argent sont des solides : ils sont exclus de Q_r. Il reste les ions, avec l'exposant 2 pour les ions argent :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Ag^{+}}]^2}$$

Attention : Piège de l'eau solvant et des solides dans Qr

Leur quantité a beau changer pendant la transformation, l'eau solvant et les solides restent en dehors de Q_r. Ainsi, pour :

$$\mathrm{Cu_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

on écrit $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Ag^{+}}]^2}$: ni le cuivre ni l'argent, tous deux solides, n'y figurent.

Exemple : Quotient de réaction quand l'eau est à la fois réactif et solvant

L'acide éthanoïque réagit avec l'eau, qui est aussi le solvant :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3COO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}}$$

L'eau n'apparaît pas dans le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]\,[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$$

Dans un état où $[\mathrm{CH_3COOH}] = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{CH_3COO^-}] = [\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$Q_r = \frac{1{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}0 \times 10^{-3}}{5{,}0 \times 10^{-2}} = 2{,}0 \times 10^{-5}$$

Quotient de réaction dans l'état initial

Le quotient de réaction change quand le système évolue, car les concentrations changent. Juste après le mélange, avant toute évolution, il prend la valeur $Q_{r,i}$. Les deux béchers du début ont des valeurs de $Q_{r,i}$ différentes, mais la même constante K. Les sections suivantes comparent ces deux nombres.

À retenir : Un quotient qui varie, une constante qui reste fixe

- Q_r dépend de l'état du système : il varie au cours de l'évolution.
- K ne dépend que de l'équation et de la température.
- L'eau solvant et les solides sont absents de Q_r comme de K.

À toi : Quotient de réaction des ions fer(III) et thiocyanate

Les ions fer(III) et les ions thiocyanate forment des ions complexes rouges :

$$\mathrm{Fe^{3+}_{(aq)}} + \mathrm{SCN^-_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{FeSCN^{2+}_{(aq)}}$$

Dans un état du système, $[\mathrm{Fe^{3+}}] = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{SCN^-}] = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{FeSCN^{2+}}] = 3{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Écris l'expression de Q_r, puis calcule sa valeur. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Seules les espèces dissoutes figurent dans Q_r : ici, les trois espèces sont des ions.
Indice 2
L'ion complexe formé se place en haut du quotient, les deux ions qui réagissent en bas, chacun à la puissance 1.
Indice 3
Point délicat : le résultat garde deux chiffres significatifs, comme chaque concentration.

Réponse

$$Q_r = \frac{[\mathrm{FeSCN^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]\,[\mathrm{SCN^-}]}$$

Avec les concentrations en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, le dénominateur vaut $2{,}0 \times 10^{-3} \times 5{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-5}$:

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{3{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-5}} \\ &= 3{,}0 \times 10^{1} \end{aligned}$$

Conclusion. Le quotient de réaction vaut $Q_r = 3{,}0 \times 10^{1}$, sans unité.

Quotient de réaction initial d'un mélange de solutions

Mélange de quatre solutions

Devine : Concentration d'une espèce après le mélange

On verse $30{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide méthanoïque à $1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ dans un bécher. On y ajoute d'autres solutions, jusqu'à un volume total de $100{,}0\,\mathrm{mL}$. Quelle concentration d'acide méthanoïque faut-il placer dans $Q_{r,i}$?

A. $1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. C'est la concentration de la solution versée, avant sa dilution dans le mélange.

B. $3{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. La valeur $3{,}0 \times 10^{-3}$ est la quantité apportée, en mol ; il faut encore la diviser par le volume total.

C. $3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Juste.

Oui. La quantité apportée, $3{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$, se répartit dans $0{,}1000\,\mathrm{L}$ de mélange.

Correction

La quantité apportée vaut $n = C \cdot V = 3{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$. Divisée par le volume total, elle donne $[\mathrm{HCOOH}]_i = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

On prépare un mélange à partir de quatre solutions, toutes à $1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

Solution versée	Volume
acide méthanoïque	$30{,}0\,\mathrm{mL}$
éthanoate de sodium	$30{,}0\,\mathrm{mL}$
méthanoate de sodium	$20{,}0\,\mathrm{mL}$
acide éthanoïque	$20{,}0\,\mathrm{mL}$

Le volume total vaut $V = 100{,}0\,\mathrm{mL}$. Les ions sodium ne réagissent pas : ils sont spectateurs.

Les quatre espèces apportées sont celles de la réaction :

$$\begin{aligned}&\mathrm{HCOOH_{(aq)}} + \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{HCOO^-_{(aq)}} \\ &\quad + \mathrm{CH_3COOH_{(aq)}}\end{aligned}$$

Son quotient de réaction initial s'écrit :

$$\begin{aligned}&Q_{r,i} \\ &= \frac{[\mathrm{HCOO^-}]_i\,[\mathrm{CH_3COOH}]_i}{[\mathrm{HCOOH}]_i\,[\mathrm{CH_3COO^-}]_i}\end{aligned}$$

Concentrations dans le mélange

Méthode : Les quatre étapes du calcul du quotient initial

1. **Poser** l'équation, puis l'expression de Q_r : l'eau solvant et les solides n'y figurent pas.
2. **Trouver**, pour chaque espèce dissoute versée, la quantité apportée $n = C \cdot V$.
3. **Diviser** chaque quantité par le volume total du mélange, avant toute évolution : $[\mathrm{X}]_i = \dfrac{n_\mathrm{X}}{V_\mathrm{total}}$.
4. **Évaluer** $Q_{r,i}$, nombre sans unité, arrondi selon la donnée la moins précise.

Exemple : Quantités de matière apportées par les quatre solutions

Pour l'acide méthanoïque :

$$\begin{aligned}n_1 &= C \cdot V_1 \\ &= 1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \\ &\quad \times 30{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 3{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

Le même calcul donne les quatre quantités apportées :

Espèce apportée	Quantité
HCOOH	$3{,}0\,\mathrm{mmol}$
$\mathrm{CH_3COO^-}$	$3{,}0\,\mathrm{mmol}$
$\mathrm{HCOO^-}$	$2{,}0\,\mathrm{mmol}$
$\mathrm{CH_3COOH}$	$2{,}0\,\mathrm{mmol}$

Exemple : Concentrations des quatre espèces juste après le mélange

Chaque quantité se répartit dans le volume total $V = 0{,}1000\,\mathrm{L}$:

$$\begin{aligned}[\mathrm{HCOOH}]_i &= \frac{n_1}{V} \\ &= \frac{3{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}}{0{,}1000\,\mathrm{L}} \\ &= 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

De même, $[\mathrm{CH_3COO^-}]_i = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{HCOO^-}]_i = [\mathrm{CH_3COOH}]_i = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Attention : Piège de la concentration de la solution versée

Dans $Q_{r,i}$, on place les concentrations **dans le mélange**, obtenues en divisant par le volume total. Si l'on verse $20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution à $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ dans $30{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une autre solution, l'espèce apportée a pour concentration $[\mathrm{X}]_i = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Garder $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ serait faux.

Valeur du quotient initial

Exemple : Quotient initial du mélange des deux couples acido-basiques

Avec les concentrations en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$\begin{aligned}Q_{r,i} &= \frac{(2{,}0 \times 10^{-2})^2}{(3{,}0 \times 10^{-2})^2} \\ &= 0{,}44\end{aligned}$$

Les concentrations ont deux chiffres significatifs : $Q_{r,i} = 0{,}44$, sans unité.

Le volume total se simplifie ici : $Q_{r,i}$ compte deux concentrations au numérateur et deux au dénominateur. On peut donc l'écrire avec les quantités apportées :

$$Q_{r,i} = \frac{n_{\mathrm{HCOO^-}} \cdot n_{\mathrm{CH_3COOH}}}{n_{\mathrm{HCOOH}} \cdot n_{\mathrm{CH_3COO^-}}}$$

Ce raccourci ne vaut pas pour les ions fer(III) et thiocyanate : une concentration en haut, deux en bas.

Vérifie : Quotient initial et volumes doublés

On refait le mélange en doublant chacun des quatre volumes versés. Les solutions sont les mêmes. Que devient $Q_{r,i}$?

A. Il reste égal à $0{,}44$

Juste.
Oui. Quantités et volume total doublent ensemble : chaque concentration reste la même.

B. Il double et vaut $0{,}88$

Faux.
Non. Les quantités doublent, mais le volume total double aussi : les concentrations ne changent pas.

C. Il est divisé par deux
Faux.
Non. Aucune concentration ne change : le quotient garde sa valeur.

Correction
Quantités apportées et volume total doublent ensemble. Les quatre concentrations initiales sont inchangées, donc $Q_{r,i} = 0{,}44$ aussi.

Constante de la réaction à partir des pKA

Remarque : Rappel de la constante d'une réaction entre deux couples acide/base

L'acide d'un couple 1 réagit avec la base d'un couple 2. La constante de cette réaction vaut $K = \dfrac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$. Ici, à 25 °C, $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HCOOH}/\mathrm{HCOO^-}) = 3{,}75$ et $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH}/\mathrm{CH_3COO^-}) = 4{,}76$:

$$\begin{aligned} K &= 10^{4{,}76 - 3{,}75} \\ &= 10^{1{,}01} \approx 10 \end{aligned}$$

À toi : Quotient initial d'un mélange riche en ions éthanoate

On mélange $20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide méthanoïque, $40{,}0\,\mathrm{mL}$ d'éthanoate de sodium, $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de méthanoate de sodium et $20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque. Les quatre solutions sont à $5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Calcule $Q_{r,i}$ pour l'équation de cette section. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Calcule d'abord chaque quantité apportée par $n = C \cdot V$.
Indice 2
Divise ensuite chaque quantité par le volume total du mélange.
Indice 3
Point délicat : la concentration d'une solution versée n'est pas celle de l'espèce dans le mélange.

Réponse
Quantités apportées : $1{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'acide méthanoïque, $2{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'ions éthanoate, $1{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'ions méthanoate et $1{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'acide éthanoïque. Le volume total vaut $100{,}0\,\mathrm{mL}$:

$$\begin{aligned} &[\mathrm{HCOOH}]_i \\ &= \frac{1{,}0\,\mathrm{mmol}}{100{,}0\,\mathrm{mL}} \\ &= 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

De même, $[\mathrm{CH_3COO^-}]_i = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; les deux autres concentrations valent $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Les puissances de 10 se simplifient :

$$Q_{r,i} = \frac{1{,}0 \times 1{,}0}{1{,}0 \times 2{,}0} = 0{,}50$$

Conclusion. Le quotient de réaction initial du mélange vaut $Q_{r,i} = 0{,}50$.

Critère d'évolution spontanée d'un système chimique

Lame de zinc et lame de cuivre

Expérience 1. On plonge une lame de zinc décapée dans une solution bleue de sulfate de cuivre(II). Après quelques minutes, un dépôt rouge de cuivre recouvre la lame. En quelques heures, la solution se décolore.

Expérience 2. On plonge une lame de cuivre dans une solution incolore de sulfate de zinc. Après plusieurs heures, on n'observe aucun changement.

Devine : Sens de la transformation de l'expérience 1

Les deux expériences mettent en jeu la réaction d'équation :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

Dans quel sens se fait la transformation de l'expérience 1 ?

A. Dans le sens inverse de l'équation

Faux.

Non. Le sens inverse consommerait du cuivre métal ; or du cuivre se dépose.

B. Dans le sens direct de l'équation

Juste.

Oui. Du cuivre se forme, et les ions cuivre(II), responsables de la teinte bleue, sont consommés.

C. Dans aucun sens : rien ne réagit

Faux.

Non. Le dépôt de cuivre et la décoloration montrent qu'une transformation a lieu.

Correction

Le dépôt de cuivre et la décoloration montrent que des ions cuivre(II) sont consommés et que du cuivre se forme. L'expérience 1 se fait dans le sens direct.

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1{,}9 \times 10^{37}$ à 25 °C. Dans l'expérience 1, la solution ne contient pas d'ions zinc au départ : $Q_{r,i} = 0$. Dans l'expérience 2, elle ne contient pas d'ions cuivre(II) : le dénominateur de $Q_{r,i}$ est nul. Les deux systèmes partent de part et d'autre de l'équilibre. La loi suivante relie cette position au sens d'évolution.

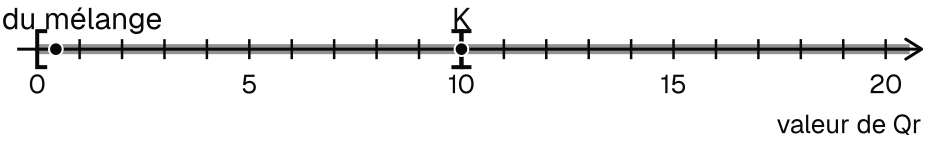
Comparer le quotient initial à la constante

Propriété : Critère d'évolution spontanée

Un système chimique dont le quotient de réaction initial vaut $Q_{r,i}$ évolue spontanément de sorte que son quotient de réaction tende vers la constante d'équilibre K associée à la même équation :

- si $Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le **sens direct** de l'équation ;
- si $Q_{r,i} > K$, il évolue spontanément dans le **sens inverse** ;
- si $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre : on n'observe aucune évolution macroscopique.

Le critère indique le sens de l'évolution, mais rien sur sa durée.



Valeurs du quotient de réaction pour la réaction des deux couples acido-basiques

Exemple : Sens d'évolution du mélange des deux couples acido-basiques

Pour le mélange de la section précédente, $Q_{r,i} = 0{,}44$ et $K \approx 10$:

$$Q_{r,i} < K$$

Le système évolue spontanément dans le sens direct. L'acide méthanoïque et les ions éthanoate sont consommés. Des ions méthanoate et de l'acide éthanoïque se forment, jusqu'à l'équilibre.

Méthode : Quatre étapes pour prévoir le sens spontané

1. **Contrôler** que K est la constante de l'équation étudiée, dans son sens d'écriture ; si elle est celle de l'équation inverse, utiliser $\frac{1}{K}$.
2. **Évaluer** le quotient initial $Q_{r,i}$.
3. **Situer** $Q_{r,i}$ par rapport à K.

4. **Conclure** : $Q_{r,i} < K$ donne le sens direct, $Q_{r,i} > K$ le sens inverse, $Q_{r,i} = K$ l'absence d'évolution. Dire quelles espèces sont produites et lesquelles sont consommées.

À retenir : Ce que le critère dit, et ce qu'il ne dit pas

- La position de $Q_{r,i}$ par rapport à K donne le sens d'évolution spontanée.
- $Q_{r,i}$ et K se rapportent à la même équation, écrite dans le même sens.
- Le critère ne dit rien de la durée de l'évolution.

Écrire l'équation dans l'autre sens

Devine : Constante de l'équation écrite à l'envers

La réaction des deux couples acido-basiques a pour constante $K \approx 10$. On écrit son équation en échangeant réactifs et produits. Que vaut la constante K' de cette nouvelle écriture ?

A. $K' \approx 10$, la même valeur

Faux.

Non. Réactifs et produits échangent leur place dans le quotient : la constante change.

B. $K' \approx -10$

Faux.

Non. K' se calcule à partir de concentrations, toutes positives : elle ne peut pas être négative.

C. $K' \approx 0{,}1$

Juste.

Oui. Le numérateur et le dénominateur s'échangent : $K' = \dfrac{1}{K}$.

Correction

Échanger réactifs et produits inverse le quotient de réaction, donc aussi sa valeur à l'équilibre : $K' = \dfrac{1}{K} \approx 0{,}1$.

Propriété : Quotient de réaction de l'équation écrite en sens inverse

Si l'on écrit l'équation d'une réaction en échangeant réactifs et produits, le quotient de réaction Q'_r et la constante d'équilibre K' associés à cette nouvelle écriture vérifient, dans tout état où Q_r est défini et non nul :

$$Q'_r = \frac{1}{Q_r} \quad \text{et} \quad K' = \frac{1}{K}$$

En conséquence, $Q_r < K$ équivaut à $Q'_r > K'$: le sens d'évolution trouvé ne dépend pas du sens d'écriture de l'équation.

Démonstration

Étape 1. Par la définition du quotient de réaction, les concentrations des produits d'une écriture figurent au numérateur et celles des réactifs au dénominateur, chacune élevée à son coefficient stœchiométrique. Échanger réactifs et produits échange donc numérateur et dénominateur : $Q'_r = \dfrac{1}{Q_r}$.

Étape 2. À l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}} = K$ pour la première écriture ; l'étape 1, appliquée à l'état d'équilibre, donne $K' = Q'_{r,\text{éq}} = \dfrac{1}{K}$.

Étape 3. Q_r et K sont strictement positifs, et la fonction inverse est strictement décroissante sur $]0;+\infty[$: $Q_r < K$ équivaut à $\dfrac{1}{Q_r} > \dfrac{1}{K}$, soit à $Q'_r > K'$.

Exemple : Même sens trouvé avec l'équation écrite à l'envers

On écrit la réaction du mélange dans l'autre sens :

$$\begin{aligned}&\mathrm{HCOO^-_{(aq)}} + \mathrm{CH_3COOH_{(aq)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{HCOOH_{(aq)}} \\ &\quad + \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}}\end{aligned}$$

Alors $K' = 10^{-1{,}01} = 9{,}8 \times 10^{-2}$. Avec les concentrations en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$\begin{aligned}Q'_{r,i} &= \frac{(3{,}0 \times 10^{-2})^2}{(2{,}0 \times 10^{-2})^2} \\ &= 2{,}3\end{aligned}$$

Ici $Q'_{r,i} > K'$: rapportée à cette écriture, l'évolution se fait en sens inverse. C'est le sens direct de la première écriture : la conclusion ne change pas.

Attention : Piège de la constante de l'équation inverse

On ne compare $Q_{r,i}$ et K que s'ils portent sur **une seule et même** équation, avec le même sens d'écriture. Quand la constante fournie est celle de l'équation inverse, on prend d'abord son inverse : comparer $Q_{r,i}$ à K' plutôt qu'à $\dfrac{1}{K'}$ peut conduire au sens contraire.

Système auquel manque une espèce

Propriété : Évolution d'un système auquel manque une espèce de l'équation

Si une espèce dissoute du **numérateur** de Q_r est absente de l'état initial alors que tous les réactifs sont présents, $Q_{r,i} = 0$: le système évolue spontanément dans le **sens direct**.

Si une espèce dissoute du **dénominateur** de Q_r est absente de l'état initial alors que tous les produits sont présents, le système évolue spontanément dans le **sens inverse**.

Démonstration

Étape 1. Par la définition du quotient de réaction, si une concentration du numérateur est nulle alors que celles du dénominateur ne le sont pas, $Q_{r,i} = 0$. Une constante d'équilibre est strictement positive, donc $Q_{r,i} < K$, et le critère d'évolution spontanée donne le sens direct.

Étape 2. Si une espèce du dénominateur est absente, on écrit l'équation en sens inverse : cette espèce passe au numérateur du nouveau quotient Q'_r, et tous les réactifs de la nouvelle écriture, qui sont les produits de la première, sont présents. Par la propriété de l'équation écrite en sens inverse, appliquée à l'état d'équilibre, la constante de la nouvelle écriture vaut $K' = \dfrac{1}{K} > 0$. L'étape 1 donne $Q'_{r,i} = 0 < K'$: le système évolue dans le sens direct de la nouvelle écriture.

Étape 3. Le sens direct de la nouvelle écriture est, par construction, le sens inverse de l'équation de départ.

Exemple : Les deux lames expliquées par l'espèce absente

Expérience 1. Les ions zinc, au numérateur de Q_r, sont absents ; le zinc et les ions cuivre(II) sont présents. Donc $Q_{r,i} = 0 < K$: sens direct, comme l'indique le dépôt de cuivre.

Expérience 2. Les ions cuivre(II), au dénominateur, sont absents ; le cuivre et les ions zinc sont présents. Le système évolue donc dans le sens inverse : du cuivre passe en solution sous forme d'ions cuivre(II).

Remarque : Pourquoi la lame de cuivre semble ne pas réagir

Dans l'expérience 2, l'évolution dans le sens inverse a lieu, mais son avancement final est négligeable. La constante de l'équation inverse vaut $K' = \dfrac{1}{K} = 5{,}3 \times 10^{-38}$. Avec $[\mathrm{Zn^{2+}}] = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, l'équilibre est atteint pour :

$$[\mathrm{Cu^{2+}}]_{\text{éq}} = K' \cdot [\mathrm{Zn^{2+}}] = 5{,}3 \times 10^{-39}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Une concentration aussi faible est indécelable : l'absence de changement visible tient à la petitesse de K' ; la durée de l'évolution n'intervient pas dans ce raisonnement.

À toi : Sens de formation des ions thiocyanatofer(III)

On reprend l'état du système fer(III) et thiocyanate étudié plus haut, pris comme état initial : $Q_{r,i} = 3{,}0 \times 10^{1}$ pour l'équation de formation des ions $\mathrm{FeSCN^{2+}}$. Une table donne, à 25 °C, la constante $K' = 1{,}0 \times 10^{-2}$ de la dissociation :

$$\mathrm{FeSCN^{2+}_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{3+}_{(aq)}} + \mathrm{SCN^{-}_{(aq)}}$$

Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ? Comment évolue la teinte rouge ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Vérifie à quelle équation se rapporte la constante donnée.
Indice 2
La formation est l'équation inverse de la dissociation : sa constante vaut $\dfrac{1}{K'}$.
Indice 3
Point délicat : comparer $Q_{r,i}$ directement à K' conduirait au sens contraire.

Réponse
La constante de la formation vaut :

$$K = \frac{1}{K'} = \frac{1}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{2}$$

Alors $Q_{r,i} = 3{,}0 \times 10^{1} < K$: le système évolue spontanément dans le sens direct de la formation. Des ions $\mathrm{FeSCN^{2+}}$ se forment.

Conclusion. Le système évolue dans le sens de la formation des ions complexes : la teinte rouge s'intensifie.

Évolution du quotient de réaction vers la constante d'équilibre

Tableau d'avancement du mélange

Devine : Variation du quotient pendant l'évolution

Le mélange des deux couples acido-basiques part de $Q_{r,i} = 0{,}44$ et évolue dans le sens direct. Comment varie Q_r pendant cette évolution ?

A. Il augmente
Juste.
Oui. Les produits, au numérateur, se forment ; les réactifs, au dénominateur, sont consommés.

B. Il diminue
Faux.
Non. Dans le sens direct, le numérateur grandit et le dénominateur diminue.

C. Il reste égal à $0{,}44$

Faux.
Non. Les concentrations changent pendant l'évolution, donc Q_r aussi.

Correction
Dans le sens direct, les concentrations des produits augmentent et celles des réactifs diminuent : Q_r augmente à partir de $0{,}44$.

Les quantités sont exprimées en mmol ; x désigne l'avancement dans le sens direct.

État	Avancement	HCOOH	$\mathrm{CH_3COO^-}$	$\mathrm{HCOO^-}$	$\mathrm{CH_3COOH}$
initial	0	$3{,}0$	$3{,}0$	$2{,}0$	$2{,}0$
en cours	x	$3{,}0 - x$	$3{,}0 - x$	$2{,}0 + x$	$2{,}0 + x$
équilibre	$x_{\text{éq}}$	$3{,}0 - x_{\text{éq}}$	$3{,}0 - x_{\text{éq}}$	$2{,}0 + x_{\text{éq}}$	$2{,}0 + x_{\text{éq}}$

L'avancement maximal vaut $x_{\max} = 3{,}0\,\mathrm{mmol}$: les deux réactifs s'épuiseraient ensemble.

Exemple : Quotient de réaction en fonction de l'avancement

Le volume V du mélange est le même pour les quatre espèces : il se simplifie.

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{(2{,}0 + x) \cdot (2{,}0 + x)}{(3{,}0 - x) \cdot (3{,}0 - x)} \\ &= \frac{(2{,}0 + x)^2}{(3{,}0 - x)^2} \end{aligned}$$

avec x en mmol. Pour $x = 0$, on retrouve $Q_{r,i} = 0{,}44$. Pour $x = 1{,}5\,\mathrm{mmol}$:

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{3{,}5^2}{1{,}5^2} \\ &= 5{,}4 \end{aligned}$$

Courbe du quotient de réaction

Pourquoi Q_r augmente-t-il ici ? Les quatre espèces sont dissoutes dans le même volume de $100{,}0\,\mathrm{mL}$, qui ne change pas. Chaque concentration de produit croît avec x. Chaque concentration de réactif décroît. La propriété suivante généralise ce constat.

Propriété : Variation du quotient de réaction au cours de l'évolution

Quand toutes les espèces qui figurent dans Q_r sont dissoutes dans un même volume V constant, l'eau solvant et les solides, exclus de Q_r, restant présents pendant toute l'évolution, le quotient de réaction **augmente** lorsque le système évolue dans le sens direct et **diminue** lorsqu'il évolue dans le sens inverse. Avec le critère d'évolution spontanée, il en résulte que Q_r se rapproche de K au cours de l'évolution spontanée, jusqu'à l'atteindre à l'équilibre.

Démonstration

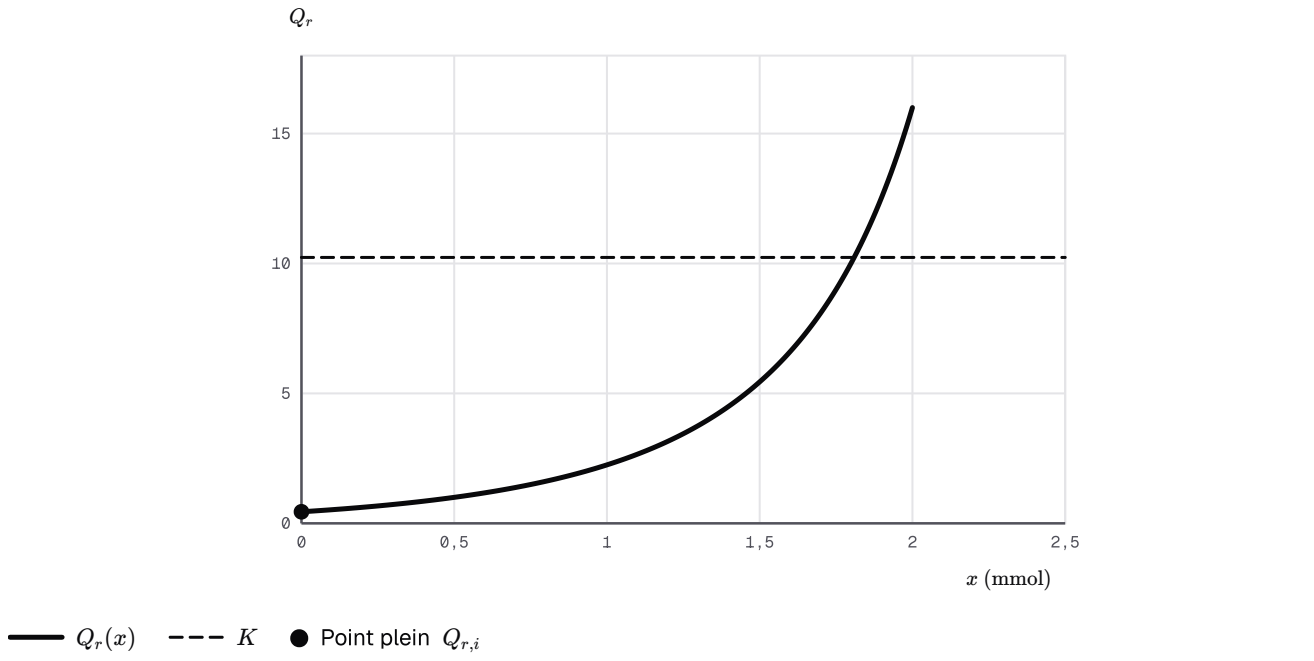
Étape 1. On note x l'avancement. Par le tableau d'avancement, la quantité de matière d'un produit de coefficient c vaut $n_{\mathrm{C},i} + c\,x$, et celle d'un réactif de coefficient a vaut $n_{\mathrm{A},i} - a\,x$. Le volume V est constant, donc $[\mathrm{C}] = \dfrac{n_{\mathrm{C},i} + c\,x}{V}$ croît avec x et $[\mathrm{A}] = \dfrac{n_{\mathrm{A},i} - a\,x}{V}$ décroît avec x.

Étape 2. Par la définition du quotient de réaction, Q_r est un quotient dont le numérateur, produit de facteurs positifs croissants, croît avec x, et dont le dénominateur, produit de facteurs positifs décroissants, décroît avec x : Q_r est une fonction strictement croissante de l'avancement.

Étape 3. Dans le sens direct, x augmente, donc Q_r augmente ; dans le sens inverse, x diminue, donc Q_r diminue.

Étape 4. Dans le sens direct, quand x s'approche de l'avancement maximal $x_{\max}$, la concentration du réactif limitant tend vers 0 et Q_r devient aussi grand que l'on veut. Q_r varie continûment et en croissant sur $[0; x_{\max}[$: partant de $Q_{r,i} < K$, il prend la valeur K pour un seul avancement $x_{\text{éq}} < x_{\max}$. Dans le sens inverse, le même raisonnement s'applique au produit qui s'épuise : Q_r décroît et prend la valeur K avant cet épuisement.

Étape 5. Par le critère d'évolution spontanée, le sens direct correspond à $Q_{r,i} < K$: Q_r augmente vers K ; le sens inverse correspond à $Q_{r,i} > K$: Q_r diminue vers K. L'évolution cesse à l'équilibre, où $Q_r = K$.



Quotient de réaction du mélange des deux couples en fonction de l'avancement

Exemple : Avancement d'équilibre à l'intersection avec la droite d'ordonnée K

La courbe coupe la droite d'ordonnée K en un seul point : son abscisse est l'avancement à l'équilibre. Par le calcul, $Q_r = K$; les deux membres sont positifs, on prend leur racine carrée :

$$\frac{2{,}0 + x_{\text{éq}}}{3{,}0 - x_{\text{éq}}} = \sqrt{K} = 10^{0{,}505}$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{3{,}0\sqrt{K} - 2{,}0}{1 + \sqrt{K}} = 1{,}8\,\text{mmol}$$

Le taux d'avancement final vaut $\tau = \dfrac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}} = 0{,}60$.

À retenir : Un quotient qui se rapproche de la constante

- Partant de $Q_{r,i} = 0{,}44 < K$, Q_r croît pendant l'évolution.
- Il atteint K à l'équilibre, pour $x_{\text{éq}} = 1{,}8\,\text{mmol}$, et ne la dépasse pas.
- Pour un système tel que $Q_{r,i} > K$, le quotient décroît au contraire jusqu'à K.

Sens spontané et durée de l'évolution

Vérifie : Quotient d'un mélange qui part au-dessus de la constante

Un autre mélange des mêmes espèces part de $Q_{r,i} = 2{,}0 \times 10^{1}$ pour la même équation. Comment évolue son quotient de réaction ?

A. Il croît au-delà de $2{,}0 \times 10^{1}$

Faux.

Non. Pour $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le sens inverse : Q_r diminue.

B. Il décroît jusqu'à K

Juste.

Oui. Le système évolue dans le sens inverse, et Q_r diminue jusqu'à la valeur K.

C. Il garde sa valeur initiale

Faux.

Non. $Q_{r,i} \neq K$: le système n'est pas à l'équilibre, il évolue.

Correction

Ici $Q_{r,i} > K$: le système évolue dans le sens inverse. Les produits sont consommés, donc Q_r décroît jusqu'à K.

Attention : Piège du sens confondu avec la rapidité

Si $Q_{r,i} < K$, l'évolution spontanée se fait dans le sens direct ; le critère ne renseigne pas pour autant sur sa **durée**. Une transformation spontanée peut être assez lente pour que rien ne change de façon visible pendant l'expérience.

Exemple : Deux évolutions spontanées de durées très différentes

Le mélange des deux couples acido-basiques atteint l'équilibre dès le mélange : son pH se stabilise en quelques secondes. La lame de zinc dans les ions cuivre(II) évolue pendant plusieurs heures. Dans les deux cas, le critère donne le sens. Il ne dit rien de la durée.

À toi : Quotient d'un mélange riche en ions éthanoate en cours d'évolution

Un mélange de $100{,}0\,\text{mL}$ contient au départ $1{,}0\,\text{mmol}$ d'acide méthanoïque, $2{,}0\,\text{mmol}$ d'ions éthanoate, $1{,}0\,\text{mmol}$ d'ions méthanoate et $1{,}0\,\text{mmol}$ d'acide éthanoïque. On donne $K = 10^{1{,}01}$. Construis le tableau d'avancement et écris Q_r en fonction de l'avancement x. Calcule Q_r pour $x = 0{,}50\,\text{mmol}$: l'équilibre est-il atteint ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Dans le sens direct, l'avancement x se retranche aux réactifs et s'ajoute aux produits.
Indice 2
Le volume du mélange se simplifie : deux concentrations au numérateur, deux au dénominateur.
Indice 3
Point délicat : compare la valeur obtenue à K, et non au quotient initial.

Réponse
Quantités en mmol :

État	HCOOH	CH_3COO^-	HCOO^-	CH_3COOH
initial	$1{,}0$	$2{,}0$	$1{,}0$	$1{,}0$
en cours	$1{,}0 - x$	$2{,}0 - x$	$1{,}0 + x$	$1{,}0 + x$

$$Q_r = \frac{(1{,}0 + x)^2}{(1{,}0 - x)(2{,}0 - x)}$$

Pour $x = 0{,}50\,\text{mmol}$:

$$Q_r = \frac{1{,}5^2}{0{,}50 \times 1{,}5} = 3{,}0$$

Conclusion. $Q_r = 3{,}0 < K \approx 10$: l'équilibre n'est pas atteint, et le système continue d'évoluer dans le sens direct.

Vérifier expérimentalement le sens d'évolution

Prévoir le sens d'un mélange riche en produits

Devine : Évolution des ions méthanoate d'un mélange riche en produits

On mélange $1{,}0\ \mathrm{mmol}$ d'acide méthanoïque, $1{,}0\ \mathrm{mmol}$ d'ions éthanoate, $5{,}0\ \mathrm{mmol}$ d'ions méthanoate et $4{,}0\ \mathrm{mmol}$ d'acide éthanoïque. Comment évolue la quantité d'ions méthanoate ?

A. Elle augmente

Faux.

Non. Les produits sont ici abondants : le quotient initial dépasse K, et les ions méthanoate sont consommés.

B. Elle reste égale à $5{,}0\ \mathrm{mmol}$

Faux.

Non. Le quotient initial diffère de K : le système évolue.

C. Elle diminue

Juste.

Oui. Le quotient initial dépasse K : le sens inverse consomme les ions méthanoate.

Correction

Le quotient initial vaut $\dfrac{5{,}0 \times 4{,}0}{1{,}0 \times 1{,}0} = 2{,}0 \times 10^{1}$, supérieur à $K \approx 10$. Le système évolue dans le sens inverse : la quantité d'ions méthanoate diminue.

Pour vérifier cette prévision, on prépare le mélange avec des solutions à $1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: $10{,}0\ \mathrm{mL}$ d'acide méthanoïque, $10{,}0\ \mathrm{mL}$ d'éthanoate de sodium, $50{,}0\ \mathrm{mL}$ de méthanoate de sodium et $40{,}0\ \mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque. Le volume se simplifie dans $Q_{r,i}$:

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{5{,}0 \times 4{,}0}{1{,}0 \times 1{,}0} \\ &= 2{,}0 \times 10^{1} \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} > K \approx 10$, le critère prévoit une évolution dans le sens inverse.

Protocole de mesure du pH du mélange

Sécurité. Blouse, lunettes et gants : les acides méthanoïque et éthanoïque sont irritants.

Mesure. On étalonne le pH-mètre avec deux solutions tampons, de pH 4,00 et 7,00. On prélève les volumes de $10{,}0\ \mathrm{mL}$ et de $50{,}0\ \mathrm{mL}$ à la pipette jaugée, et les $40{,}0\ \mathrm{mL}$ à la burette graduée. On les verse dans un bécher placé sur un agitateur magnétique. On rince la sonde du pH-mètre à l'eau distillée, puis on la plonge dans le mélange. On lit le pH une fois la valeur stable.

Le pH se stabilise en quelques secondes : le pH-mètre indique $\mathrm{pH} = 4{,}31$ à 25 °C. La transformation acido-basique est rapide : la valeur lue est celle de l'équilibre. Il reste à relier ce pH au sens d'évolution.

Exploiter la mesure du pH

Remarque : Rappel du lien entre pH et rapport des deux formes d'un couple

Pour un couple acide/base de constante K_A, dans une solution à l'équilibre :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

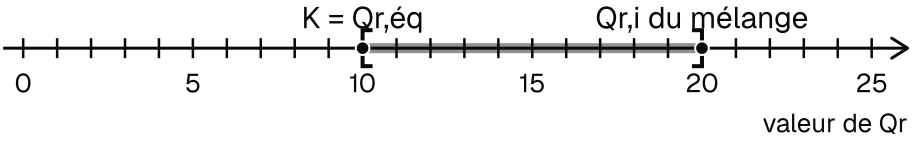
donc $\dfrac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A}$.

Exemple : Rapport des ions méthanoate à l'acide méthanoïque, avant et après

Au départ, les deux espèces sont dans le même volume : leur rapport vaut $\dfrac{5{,}0}{1{,}0} = 5{,}0$. À l'équilibre, avec $\mathrm{p}K_A = 3{,}75$:

$$\frac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]} = 10^{4{,}31-3{,}75}$$
$$= 10^{0{,}56} = 3{,}6$$

Le rapport a diminué : des ions méthanoate ont été consommés, et de l'acide méthanoïque s'est formé. C'est le sens inverse, celui que prévoit le critère.



Quotient de réaction du mélange riche en ions méthanoate, avant et après l'évolution

Exemple : Quantité d'ions méthanoate consommée, déduite du pH

On écrit l'équation dans le sens observé et on note x' son avancement, en mmol :

État	$\mathrm{HCOO^-}$	$\mathrm{CH_3COOH}$	HCOOH	$\mathrm{CH_3COO^-}$
initial	$5{,}0$	$4{,}0$	$1{,}0$	$1{,}0$
équilibre	$5{,}0 - x'$	$4{,}0 - x'$	$1{,}0 + x'$	$1{,}0 + x'$

Le rapport mesuré donne $\dfrac{5{,}0 - x'}{1{,}0 + x'} = 10^{0{,}56}$, d'où :

$$x' = \frac{5{,}0 - 10^{0{,}56}}{1 + 10^{0{,}56}}$$
$$= 0{,}30\,\mathrm{mmol}$$

Méthode : Quatre étapes pour contrôler le sens par l'expérience

1. **Retenir** une grandeur que l'on peut observer ou mesurer, liée à une espèce de l'équation : teinte, solide qui se dépose ou disparaît, pH, conductance.
2. **Relever** cette grandeur dès le mélange, puis au bout d'une durée suffisante.
3. **Déduire** de sa variation si l'espèce suivie est formée ou consommée : c'est le sens observé.
4. **Confronter** ce sens à celui que prévoit le critère, et citer l'observation qui l'appuie.

Second protocole : cuivre et ions argent

Dans un bécher, on verse $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution de nitrate d'argent et de nitrate de cuivre(II), où $[\mathrm{Ag^+}]_i = 1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = 1{,}0\times10^{-1}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Avec des gants, car le nitrate d'argent tache la peau, on y plonge un fil de cuivre décapé au papier abrasif. On observe le fil et la teinte de la solution pendant une heure.

Exemple : Dépôt d'argent sur le fil de cuivre plongé dans les ions argent

La réaction a pour constante $K = 2{,}2\times10^{15}$ à 25 °C :

$$\mathrm{Cu_{(s)} + 2\,Ag^+_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

Le quotient initial vaut :

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i}{[\mathrm{Ag^+}]_i^2} \\ &= \frac{1{,}0\times10^{-1}}{(1{,}0\times10^{-2})^2} \\ &= 1{,}0\times10^{3} \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct. Un dépôt gris d'argent couvre peu à peu le fil : de l'argent se forme, ce qui confirme le sens prévu. La teinte bleue, due surtout aux ions cuivre(II) déjà présents, ne change pas de façon visible : leur concentration augmente de 5 % au plus.

À toi : Sens d'évolution vérifié par le pH d'un mélange riche en ions éthanoate

Un mélange de $1{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'acide méthanoïque, $2{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'ions éthanoate, $1{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'ions méthanoate et $1{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'acide éthanoïque a pour quotient initial $Q_{r,i} = 0{,}50$. À l'équilibre, le pH-mètre indique $\mathrm{pH} = 4{,}61$. Avec $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HCOOH/HCOO^-}) = 3{,}75$, montre que la mesure confirme le sens prévu par le critère. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Prévois d'abord le sens en comparant $Q_{r,i}$ à $K \approx 10$.

Indice 2

Relie le pH au rapport des ions méthanoate à l'acide méthanoïque, puis compare ce rapport au rapport initial.

Indice 3

Point délicat : un rapport qui augmente signifie que des ions méthanoate se sont formés.

Réponse

Prévision. $Q_{r,i} = 0{,}50 < K$: sens direct, qui forme des ions méthanoate.

Mesure. Au départ, le rapport vaut $\dfrac{1{,}0}{1{,}0} = 1{,}0$. À l'équilibre :

$$\begin{aligned}\frac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]} &= 10^{4{,}61-3{,}75} \\ &= 10^{0{,}86} = 7{,}2\end{aligned}$$

Conclusion. Le rapport passe de $1{,}0$ à $7{,}2$: des ions méthanoate se sont formés. La mesure confirme le sens direct prévu par le critère.

À retenir : Gestes à maîtriser, de l'expression du quotient au sens vérifié

- Écrire Q_r sans l'eau solvant ni les solides.
- Calculer les concentrations dans le mélange, puis $Q_{r,i}$.
- Comparer $Q_{r,i}$ à la constante K de la même équation, écrite dans le même sens.
- Utiliser $Q'_r = \dfrac{1}{Q_r}$ et $K' = \dfrac{1}{K}$ pour l'équation écrite en sens inverse.
- Suivre Q_r jusqu'à K avec un tableau d'avancement.
- Vérifier le sens prévu par une couleur, un dépôt ou une mesure de pH.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Évolution spontanée d'un système chimique » (2bac · pc · physique-chimie)