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/resume

Chapitre	Semestre
Évolution spontanée d'un système chimique	Semestre 2

Qr dans un état quelconque du système

Remarque : Quotient de réaction et constante d'équilibre déjà connus

Le chapitre de l'état d'équilibre a défini le quotient de réaction Q_r d'une équation et la constante d'équilibre K, valeur prise par Q_r à l'équilibre. Pour une équation donnée, seule la température fixe K : la composition du mélange de départ ne la change pas.

Ce chapitre calcule Q_r **avant** l'équilibre, puis le compare à K.

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.

état quelconque	état initial
Q_r	$Q_{r,i}$
état d'équilibre	**équation écrite en sens inverse**
$Q_{r,\text{éq}} = K$	Q'_r et K'

Attention : Espèces absentes de l'expression du quotient de réaction

L'eau solvant et les solides n'apparaissent pas dans Q_r, même si leur quantité varie au cours de la transformation. Pour la réaction :

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

le quotient de réaction s'écrit $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Cu^{2+}}]}{[\mathrm{Ag^{+}}]^2}$, sans le cuivre ni l'argent solides.

Exemple : Quotient de réaction des ions fer(II) et argent

Les ions fer(II) réduisent les ions argent selon :

$$\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{3+}_{(aq)} + Ag_{(s)}}$$

L'argent est solide : il n'apparaît pas dans le quotient de réaction, qui s'écrit

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Fe^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}] \cdot [\mathrm{Ag^{+}}]}$$

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la constante d'équilibre de cette équation vaut $K = 3{,}2$.

Exemple : Quotient de réaction de la formation d'un ion complexe

L'ammoniac forme avec les ions cuivre(II) un ion complexe bleu intense :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + 4\,NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}}$$

Chaque concentration porte son coefficient en exposant :

$$Q_r = \frac{[[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}]}{[\mathrm{Cu^{2+}}] \cdot [\mathrm{NH_3}]^4}$$

Exemple : Quotient de réaction de l'acide méthanoïque et de l'ammoniac

Pour la réaction

$$\mathrm{HCOOH_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons HCOO^{-}_{(aq)} + NH_4^{+}{}_{(aq)}}$$

toutes les espèces sont dissoutes :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{HCOO^{-}}] \cdot [\mathrm{NH_4^{+}}]}{[\mathrm{HCOOH}] \cdot [\mathrm{NH_3}]}$$

Remarque : Précision d'un quotient de réaction calculé

Q_r et K sont des nombres sans unité. Un quotient calculé s'arrondit sur la donnée qui a le moins de chiffres significatifs : des concentrations écrites avec deux chiffres donnent $Q_{r,i}$ avec deux chiffres.

Qr,i d'un mélange de solutions

Méthode : Calculer le quotient de réaction initial d'un mélange

1. **Écrire** l'équation de la réaction et l'expression de Q_r, sans l'eau solvant ni les solides.
2. **Calculer** la quantité de matière apportée de chaque espèce dissoute : $n = C \cdot V$.
3. **Calculer** les concentrations dans le mélange, avant toute évolution : $[\mathrm{X}]_i = \dfrac{n_\mathrm{X}}{V_\mathrm{total}}$, avec le volume total du mélange.
4. **Calculer** $Q_{r,i}$, sans unité, avec le nombre de chiffres significatifs de la donnée la moins précise.

Attention : Concentrations dans le mélange et concentrations des solutions mélangées

Les concentrations à placer dans $Q_{r,i}$ sont celles du **mélange**, calculées avec le volume total. Mélanger $20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution à $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ avec $30{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une autre solution donne $[\mathrm{X}]_i = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, et non $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Exemple : Quantités apportées au mélange fer(II), argent, fer(III)

On mélange $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de sulfate de fer(II) à $5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de nitrate d'argent à $2{,}5 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de nitrate de fer(III) à $2{,}5 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Fe^{2+}}) &= C_1 V_1 \\ &= 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

De même, $n(\mathrm{Ag^+}) = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$ et $n(\mathrm{Fe^{3+}}) = 2{,}5 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$.

Exemple : Concentrations initiales du mélange fer(II), argent, fer(III)

Le volume total vaut $V = 50{,}0\,\mathrm{mL}$, soit $5{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{L}$:

$$\begin{aligned} [\mathrm{Fe^{2+}}]_i &= \frac{n(\mathrm{Fe^{2+}})}{V} \\ &= 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

De même, $[\mathrm{Ag^+}]_i = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Fe^{3+}}]_i = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Remarque : Ions apportés qui ne figurent pas dans le quotient

Les ions sulfate et nitrate apportés par les solutions ne participent pas à la réaction : ils n'apparaissent ni dans l'équation ni dans Q_r. Ils comptent seulement dans le choix des solutions à mélanger.

Exemple : Valeur de Qr,i du mélange fer(II), argent, fer(III)

Avec les concentrations du mélange :

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

Le résultat a deux chiffres significatifs, comme les concentrations, et aucune unité.

Remarque : Constante d'une réaction acido-basique à partir des pKA

Pour la réaction de l'acide $\mathrm{A_1H}$ avec la base $\mathrm{A_2^-}$, le chapitre des transformations acido-basiques a établi :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$$

Avec $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HCOOH/HCOO^-}) = 3{,}75$ et $\mathrm{p}K_A(\mathrm{NH_4^+/NH_3}) = 9{,}25$, la réaction

$$\begin{aligned} &\mathrm{HCOOH_{(aq)}} + \mathrm{NH_{3\,(aq)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{HCOO^-_{(aq)}} + \mathrm{NH_4^+\,_{(aq)}} \end{aligned}$$

a pour constante $K = 10^{\,9{,}25 - 3{,}75} = 10^{5{,}50}$, soit $K = 3{,}2 \times 10^5$.

Comparer Qr,i à K pour prévoir le sens

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.

Méthode : Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système

1. **Vérifier** que la constante K donnée se rapporte à l'équation écrite dans le même sens ; sinon, prendre $\frac{1}{K}$.
2. **Calculer** $Q_{r,i}$ dans l'état initial.
3. **Comparer** $Q_{r,i}$ et K.
4. **Conclure** : sens direct si $Q_{r,i} < K$, sens inverse si $Q_{r,i} > K$, aucune évolution si $Q_{r,i} = K$; nommer les espèces qui se forment et celles qui sont consommées.

Exemple : Sens d'évolution du mélange fer(II), argent, fer(III)

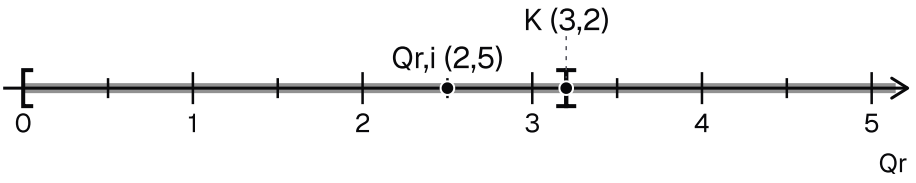
Pour ce mélange, $Q_{r,i} = 2{,}5$ et $K = 3{,}2$:

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

Le système évolue spontanément dans le sens direct : les ions fer(II) et argent sont consommés, des ions fer(III) et de l'argent métallique se forment.

Remarque : Position de Qr,i par rapport à K sur un axe

Sur un axe des valeurs de Q_r, la constante K partage l'axe en deux : un quotient initial placé à gauche de K annonce le sens direct, un quotient placé à droite annonce le sens inverse, un quotient confondu avec K annonce l'équilibre.



Axe des valeurs de Qr pour l'équation des ions fer(II) et argent : K = 3,2 sépare les quotients initiaux qui conduisent au sens direct (à gauche) de ceux qui conduisent au sens inverse (à droite) ; le mélange étudié, de Qr,i = 2,5, est à gauche de K.

Exemple : Sens d'évolution d'un mélange de quatre espèces acido-basiques

Un mélange contient, avant toute évolution, $[\mathrm{HCOOH}]_i = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{NH_3}]_i = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{HCOO^-}]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{NH_4^+}]_i = 4{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 4{,}0 \times 10^{-2}}{1{,}0 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 10^{-3}} \\ &= 1{,}0 \times 10^{3} \end{aligned}$$

Comme $1{,}0 \times 10^{3} < 3{,}2 \times 10^{5}$, l'acide méthanoïque réagit avec l'ammoniac : le système évolue dans le sens direct, malgré l'abondance des produits.

Attention : Constante d'équilibre et sens d'écriture de l'équation

$Q_{r,i}$ et K ne se comparent que pour la **même** équation, écrite dans le même sens. Si la constante donnée correspond à l'équation inverse, il faut d'abord l'inverser : comparer $Q_{r,i}$ à K' au lieu de $\frac{1}{K'}$ peut conduire au sens contraire.

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.

Exemple : Même mélange avec l'équation écrite en sens inverse

On écrit l'équation dans l'autre sens :

$$\mathrm{Fe^{3+}_{(aq)}} + \mathrm{Ag_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}} + \mathrm{Ag^{+}_{(aq)}}$$

Alors $K' = \dfrac{1}{3{,}2} = 0{,}31$ et $Q'_{r,i} = \dfrac{1}{2{,}5} = 0{,}40$. Comme $Q'_{r,i} > K'$, le système évolue dans le sens inverse de cette écriture : la conclusion est la même, de l'argent se dépose.

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**.

Exemple : Ions cuivre(II) et ammoniac sans ion complexe

On verse un excès d'ammoniac dans une solution d'ions cuivre(II) qui ne contient pas encore d'ion complexe. Le numérateur de Q_r est nul :

$$Q_{r,i} = 0 < K$$

Le système évolue dans le sens direct : l'ion complexe se forme, et la solution passe du bleu pâle au bleu intense.

Variation de Qr jusqu'à l'équilibre

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.

Exemple : Tableau d'avancement du mélange fer(II), argent, fer(III)

Quantités de matière en mmol, pour le mélange de $50{,}0\,\mathrm{mL}$:

État	$\mathrm{Fe^{2+}}$	$\mathrm{Ag^{+}}$	$\mathrm{Fe^{3+}}$	Ag
initial	$1{,}0$	$0{,}50$	$0{,}025$	0
en cours	$1{,}0 - x$	$0{,}50 - x$	$0{,}025 + x$	x

Quand x augmente, $[\mathrm{Fe^{3+}}]$ croît tandis que $[\mathrm{Fe^{2+}}]$ et $[\mathrm{Ag^{+}}]$ décroissent : Q_r part de $2{,}5$ et augmente jusqu'à $3{,}2$, valeur atteinte à l'équilibre.

Exemple : Quotient qui diminue vers K : dépôt d'argent qui se redissout

On ajoute de la poudre d'argent à une solution où $Q_{r,i} = 5{,}0$ pour l'équation des ions fer(II) et argent. Comme $5{,}0 > 3{,}2$, le système évolue dans le sens inverse : l'argent est oxydé par les ions fer(III), et Q_r diminue de $5{,}0$ jusqu'à $3{,}2$.

Sans argent solide dans le mélange, ce sens inverse serait impossible : un réactif de ce sens manquerait.

À retenir : Ce qui caractérise l'état final d'une évolution spontanée

Si aucun réactif solide ne disparaît entièrement, la fin de l'évolution spontanée est l'équilibre : $Q_{r,\text{éq}} = K$. Si $Q_{r,i} < K$, le quotient a augmenté ; si $Q_{r,i} > K$, il a diminué. Il ne dépasse jamais K en cours de route.

Le taux d'avancement final, déjà rencontré, rapporte l'avancement final à l'avancement maximal : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$.

Attention : Sens d'évolution spontanée et vitesse de la transformation

Un système tel que $Q_{r,i} < K$ évolue spontanément dans le sens direct, mais le critère ne dit rien de la **durée** de cette évolution : une transformation spontanée peut être si lente qu'aucun changement n'est observé pendant l'expérience.

Confirmer le sens prévu par l'expérience

Méthode : Vérifier expérimentalement le sens d'évolution prévu

1. **Choisir** une grandeur observable ou mesurable liée à une espèce de l'équation : couleur d'une solution, dépôt ou disparition d'un solide, pH, conductance.
2. **Observer ou mesurer** cette grandeur juste après le mélange, puis après un temps suffisant.
3. **En déduire** si l'espèce suivie s'est formée ou a été consommée, donc le sens d'évolution observé.
4. **Comparer** au sens prévu par le critère, et nommer l'observation qui le confirme.

Remarque : Grandeurs observables selon le type de réaction

- oxydoréduction mettant en jeu un métal : dépôt ou disparition du solide, couleur des ions ;
- formation d'un ion complexe : apparition ou disparition d'une couleur ;
- réaction acido-basique : pH mesuré au pH-mètre étalonné, qui donne le rapport des concentrations d'un couple.

Exemple : Observation qui confirme le dépôt d'argent

Dans le mélange d'ions fer(II), argent et fer(III), on attend un léger trouble gris d'argent, puis un fin dépôt au fond du bécher. Ce dépôt confirme le sens direct prévu par $Q_{r,i} < K$.

Exemple : Rapport des concentrations déduit d'un pH mesuré

Dans un mélange d'acide méthanoïque, d'ammoniac et de leurs espèces conjuguées, le rapport initial vaut $\dfrac{[\mathrm{HCOO^-}]_i}{[\mathrm{HCOOH}]_i} = 0{,}50$. Après évolution, le pH-mètre indique $\mathrm{pH} = 4{,}05$:

$$\begin{aligned}\frac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]} &= 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A} \\ &= 10^{\,4{,}05-3{,}75} \\ &= 2{,}0\end{aligned}$$

Le rapport a augmenté : des ions méthanoate se sont formés, ce qui confirme le sens direct de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'ammoniac.

À retenir : Ce qu'une expérience sans changement visible permet de conclure

Si aucun changement n'apparaît pendant l'expérience, on ne peut pas conclure que le critère est faux : la transformation peut être lente. On prolonge l'observation ou l'on suit une grandeur plus sensible, comme le pH.