

Chapitre 1 : Évolution spontanée d'un système chimique.

Objectifs :

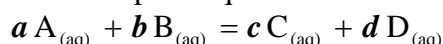
- En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur dans un état donné du système ;
- Savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre ;
- Être capable de déterminer le sens d'évolution d'un système donné en comparant la valeur du quotient de réaction dans l'état initial à la constante d'équilibre, dans le cas de réactions acido-basiques et d'oxydoréduction.

I. Rappels sur le quotient de réaction

I.1. Transformations réversibles, sens d'une transformation

Une transformation chimique peut s'effectuer dans les **deux sens**, on parle de **transformation renversible** ou **réversible**. C'est le cas des transformations limitées.

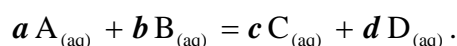
Considérons la réaction chimique modélisée par l'équation suivante :



On dit la transformation évolue dans le **sens direct** de l'équation s'il y a formation des espèces C et D ; S'il y a formation des espèces A et B, on dira alors qu'elle évolue dans le **sens indirect**.

I.2. Le quotient de réaction

Considérons la transformation limitée en solution aqueuse mettant en jeu les espèces A, B, C et D de telle sorte que :



Le quotient réactionnel, noté $Q_{r,t}$, pour un état quelconque du système (**instant t quelconque**) est donné par la relation suivante :

$Q_{r,t} = \frac{[C_{(aq)}]^c \cdot [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \cdot [B_{(aq)}]^b}$	<p>$Q_{r,t}$: sans unité, quotient réactionnel</p> <p>a, b, c et d : sans unité, coefficients stœchiométriques</p> <p>$[A_{(aq)}, B_{(aq)}, C_{(aq)}$ ou $D_{(aq)}]$: en mol.L^{-1}, concentration de l'espèce dissoute en solution aqueuse à la date t</p>
---	---

Remarque : en réalité, les concentrations molaires des espèces A,B,C et D sont toutes divisées par une concentration molaire de référence égale à 1 mol.L^{-1} pour obtenir un quotient réactionnel sans unité.

Par convention :

- le solvant (ici l'eau) n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction ;
- les solides n'interviennent pas dans l'écriture du quotient de réaction, on a **[espèce solide] = 1**

La valeur du quotient réactionnel nous renseigne sur l'évolution du système considéré.

Il dépend de l'avancement de la réaction.

I.3. La constante d'équilibre

Pour une réaction limitée donnée, le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$ est **indépendant des conditions initiales pour une température T donnée.**

À l'équilibre, on a donc $Q_{r,éq} = K$ où **K** est appelé **constante d'équilibre de la réaction**.

Pour une transformation donnée du type : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} = c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$, l'expression de **K** est :

$$K = \frac{[C_{(aq)}]_{éq}^c \cdot [D_{(aq)}]_{éq}^d}{[A_{(aq)}]_{éq}^a \cdot [B_{(aq)}]_{éq}^b} = Q_{r,éq}$$

La constante de réaction K ne dépend que de la température et n'a pas d'unité.

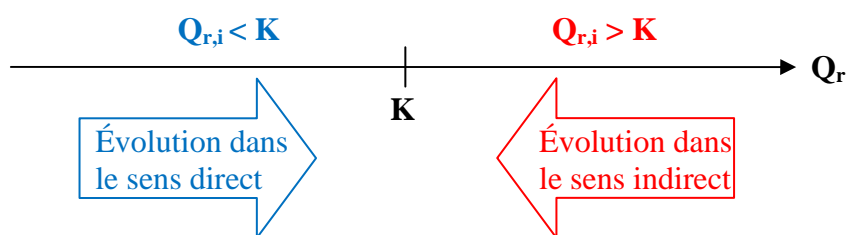
II. Quels sont les critères d'évolution spontanée d'un système chimique ?

II.1. Critères d'évolution spontanée (voir Exercice introductif de la troisième partie)

Au cours du temps, la valeur du quotient de réaction, $Q_{r,t}$, évolue et tend vers la valeur de la **constante de réaction K** s'il le peut.

On peut **prévoir le sens d'évolution spontanée (sans apport extérieur d'énergie)** d'un système en **comparant** la valeur du **quotient de réaction à l'état initial, $Q_{r,i}$, et la constante d'équilibre K de la réaction.**

- Si $Q_{r,i} = K$, ou $\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$, le système est à l'équilibre à l'état initial, il n'évolue plus ($x_f = 0$ mol).
- Si $Q_{r,i} < K$, ou $\frac{Q_{r,i}}{K} < 1$, le système évolue dans le sens direct de l'équation.
Il y a consommation de A et B et formation de C et D ($x_f > 0$).
- Si $Q_{r,i} > K$ ou $\frac{Q_{r,i}}{K} > 1$, le système évolue dans le sens indirect de l'équation.
Il y a consommation de C et D et formation de A et B ($x_f < 0$).

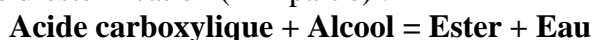


II.2. La loi de Le Châtelier ou loi de modération (énoncé partiel)

Si on modifie la quantité de matière de l'une des espèces chimiques participant à la réaction, le système chimique s'opposera alors à cette modification :

- Si l'espèce chimique est apportée au système, l'évolution se fera dans le sens de sa consommation.
- Si l'espèce chimique est retirée du système, l'évolution se fera dans le sens de la formation de cette espèce.

Ex : Soit l'équilibre chimique d'estérification (4^{ème} partie) :



- Si on ajoute de l'Acide carboxylique ou de l'Alcool au système, celui réagira en formant davantage d'Ester et d'Eau (consommation de l'espèce ajouté)
- Si on distille au fur et à mesure l'ester qui se forme (on retire l'Ester du système), le système réagira en formant davantage d'Ester (en consommant davantage l'Acide carboxylique et l'Alcool).

II.3. Cas des évolutions peu perceptibles ou inexistantes

Dans certaines situations, l'évolution d'un système n'est pas observable, c'est le cas des :

- Transformations réelles mais **cinétiquement très lentes** (ou **cinétiquement bloquées**).
Ex : oxydation du zinc au contact de l'eau
- Transformations réelles mais **très limitées**, c'est le cas des transformations chimiques inverses de transformations très favorisées.
Ex : Action des ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ sur le Cuivre métallique

Dans d'autres situations il y a absence d'évolution du système :

- Si le système initial est déjà à l'équilibre : $Q_{r,i} = K$
- Cas des réactions de précipitation