

## Chapitre 1 : Évolution spontanée d'un système chimique.

### Objectifs :

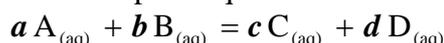
- En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction  $Q_r$  et calculer sa valeur dans un état donné du système ;
- Savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre ;
- Être capable de déterminer le sens d'évolution d'un système donné en 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.

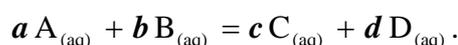
Considérons la réaction chimique modélisée par l'équation suivante :



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><math>Q_{r,t}</math> : sans unité, quotient réactionnel</p> <p><math>a, b, c</math> et <math>d</math> : sans unité, coefficients stœchiométriques</p> <p><math>[A_{(aq)}, B_{(aq)}, C_{(aq)}</math> ou <math>D_{(aq)}]</math> : en mol.L<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> 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.**

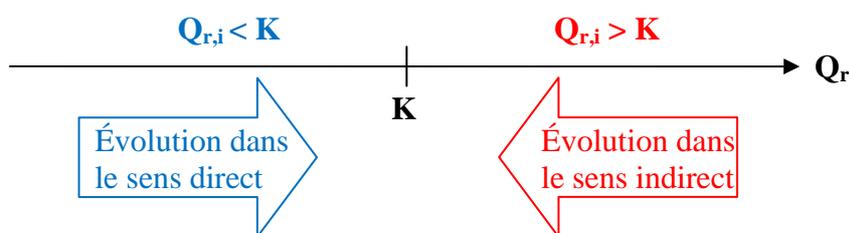
## II. Quels sont les critères d'évolution spontanée d'un système chimique ?

### 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** ( $x_f < 0$ ).

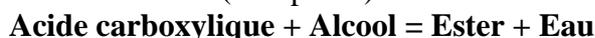


### II.2. La loi de Le Châtelier ou loi de modération (énoncé partiel)

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<sup>ème</sup> 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