



**PARTIE C : LE SENS « SPONTANE D'EVOLUTION D'UN SYSTEME EST-IL PREVISIBLE ?
LE SENS D'EVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE PEUT-IL ETRE INVERSE ?**

Chapitre 9 : Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre

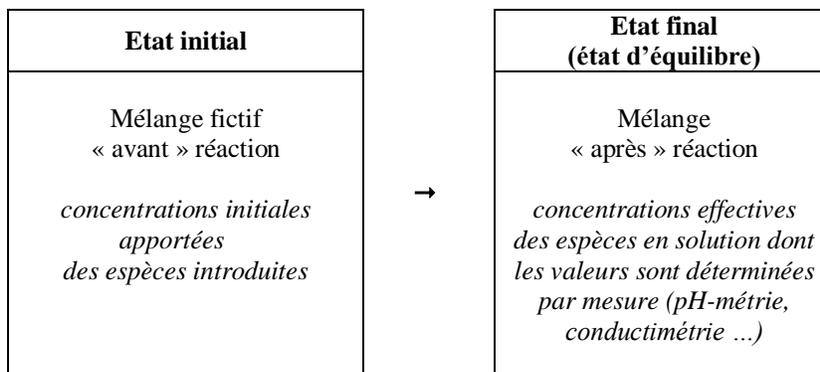
Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) 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.
- (2) Savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre.
- (3) Etre 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 Quotient de réaction :

1) Modélisation d'une transformation chimique :

➤ Une transformation chimique est généralement décrite comme suit :



➤ La réaction modélisant une transformation est décrite par une équation chimique de la forme :



où a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques, **nombre entiers les plus petits possibles**.

➤ **L'écriture de la réaction ci-dessus ne préjuge en rien le sens d'évolution du système**, dans le sens où si on mélange initialement A, B, C et D, on ne sait si le système va évoluer de la gauche vers la droite (appelé **sens direct**) ou bien de la droite vers la gauche (appelé **sens inverse**).

2) Expression du quotient de réaction :

En prenant pour exemple la réaction (*) ci-dessus, le quotient de réaction s'écrit :

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

[X] représente la **valeur numérique de la concentration en X exprimée en mol/L**, le solvant n'étant pas pris en compte, ni les solides intervenant dans la réaction.

3) Calculs de Q_r dans l'état initial et l'état final ⁽¹⁾ :

a. Etat initial :

Nous aurons besoin de calculer la valeur de Q_r dans l'état initial noté $Q_{r,i}$. Ainsi les concentrations considérées sont celles en espèces dissoutes initialement apportées notées $[X]_i$:

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

Attention, il faudra tenir compte du volume total V de la solution.

Ex : L'espèce A représente les ions hydroxyde. Ceux-ci sont apportés par $v = 20$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0.10 mol/L. Le volume total de la solution est $V = 100$ mL. Calculez la concentration $[OH^-]_{(aq)}$ dont il faudra tenir compte.

Rq : Si initialement, on apporte que les réactifs de la réaction (*), alors $Q_{r,i} = 0$.

b. Etat final ⁽²⁾ :

L'état final correspond à l'état d'équilibre du système, les concentrations des espèces sont celles atteintes dans cet état d'équilibre notées $[X]_{\text{éq}}$.

Aussi nous savons que **le quotient de réaction prend une valeur particulière dans l'état d'équilibre** appelée **constante d'équilibre**, notée **K**, est indépendante de l'état initial du système.

Les valeurs de $[X]_{\text{éq}}$ sont obtenues par mesures pH-métriques ou conductimétriques.

II Critère d'évolution spontané d'un système chimique ⁽³⁾ :

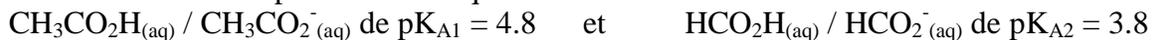
Nous allons, dans ce paragraphe, **apprendre à déterminer si un système chimique évolue dans le sens direct de l'écriture de l'équation chimique ou dans le sens inverse**.

Attention, tout ceci est fait sans considérer les aspects cinétiques. Donc si on prédit qu'une réaction va s'effectuer dans le sens direct, par exemple, il se peut que ceci ne soit pas observable à cause de la vitesse de la transformation.

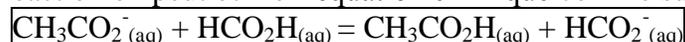
1) Mise en évidence expérimentale par étude d'une réaction acido-basique :

a. Réaction étudiée :

Il s'agit de celle entre deux couples acido-basique :



Sans préjuger du sens de la réaction on peut écrire l'équation chimique comme suit :



De chaque côté, on a bien la réaction entre un acide et une base. Par contre, on ne sait pas si cette réaction va réellement s'effectuer dans le sens gauche-droite, ou dans le sens droite-gauche.

b. Calcul de la constante d'équilibre de cette réaction :

Donnons l'expression du quotient de réaction : $Q_r = \frac{[CH_3CO_2H_{(aq)}] \times [HCO_2^-_{(aq)}]}{[CH_3CO_2^-_{(aq)}] \times [HCO_2H_{(aq)}}$

Donc à l'équilibre :

$$Q_{r, \text{éq}} = K = \frac{[\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}]_{\text{éq}} \times [\text{HCO}_2^-]_{(aq)}_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{CO}_2^-]_{(aq)}_{\text{éq}} \times [\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{(aq)}_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}]_{\text{éq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{CO}_2^-]_{(aq)}_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}_{\text{éq}}}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{10^{-3.8}}{10^{-4.8}} = 10^1$$

c. Etude de trois mélanges, présentation de la démarche :

On va mélanger divers volumes de solutions d'acide méthanoïque (V_1), de méthanoate de sodium (V_2), d'acide acétique (V_3) et d'acétate de sodium (V_4) de même concentration à $1.0 \cdot 10^{-1}$ mol/L, pour obtenir trois mélanges différents.

Puis on étudiera chaque mélange de la même manière :

- A l'aide du volume initiale de chaque solution, **on calculera le quotient de réaction dans l'état initial** du système : en effet si $V (= V_1+V_2+V_3+V_4)$ est volume final de solution :

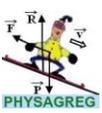
$$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{(aq)}_i}{[\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}]_i} = \frac{c \times V_2}{c \times V_1} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}]_i}{[\text{H}_3\text{CO}_2^-]_{(aq)}_i} = \frac{c \times V_3}{c \times V_4} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{d'où} \quad Q_{r,i} = \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_3}{V_4}$$

- **La valeur du pH de la solution** obtenue nous permettra d'obtenir le **rapport des concentrations des espèces conjuguées pour chaque couple** :

$$\text{En effet, } K_A = \frac{[\text{P}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{A}]_{\text{éq}}} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{P}]_{\text{éq}}}{[\text{A}]_{\text{éq}}} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_A}$$

d. Calculs pour les trois mélanges et interprétations :

Mélange :		S	S'	S''
Acide méthanoïque V_1 (mL)		10.0	2.0	2.0
Méthanoate de sodium V_2 (mL)		10.0	10.0	10.0
Acide éthanoïque V_3 (mL)		10.0	20.0	20.0
Ethanoate de sodium V_4 (mL)		10.0	2.0	10.0
Rapport des concentrations des espèces conjuguées Etat initial	$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{(aq)}_i}{[\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}]_i} = \frac{V_2}{V_1}$			
	$\frac{[\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}]_i}{[\text{H}_3\text{CO}_2^-]_{(aq)}_i} = \frac{V_3}{V_4}$			
Valeur de $Q_{r,i}$				
Valeur du pH du mélange				
Rapport des concentrations des espèces conjuguées Etat initial	$\frac{[\text{HCO}_2^-]_{(aq)}_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_{A2}}$			
	$\frac{[\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{CO}_2^-]_{(aq)}_{\text{éq}}} = 10^{pK_{A1} - pH}$			
Valeur de $Q_{r, \text{éq}}$				
Comparaison de $Q_{r,i}$ et de K et sens d'évolution				



2) Généralisation :

➤ Un système évolue spontanément pour faire prendre à son quotient de réaction la valeur qu'il a à l'équilibre. Trois cas peuvent alors se produire :

- a.
- b.
- c.

Voir doc n°8,9,10 p 140

➤ Il existe néanmoins deux cas usuels :

- a.
.....
- b.
.....

III Illustration du critère d'évolution spontanée avec l'oxydoréduction ⁽³⁾ :

On mélange les espèces suivantes :

- $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (III) de concentration $C_1 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration $C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_3 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 10 g de poudre de cuivre.

Données : couples : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

- a. Ecrire l'équation de la réaction susceptible de se produire entre le cuivre et les ions Fe^{3+} .
- b. Calculer le quotient de réaction initial associé à cette équation.
- c. Déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction où $K = 3,8.10^{40}$.