

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

Pré requis :

- ✓ Quotient de réaction vu au chapitre 6
- ✓ Réactions acido-basiques et d'oxydoréduction

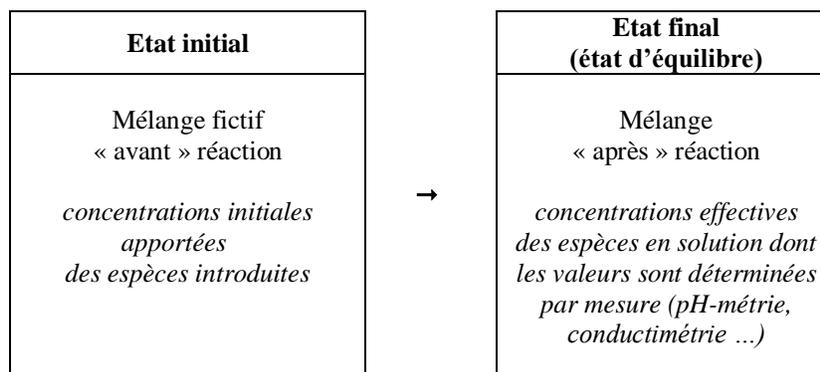
Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (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 :

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

[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 **$[X]_i$** :

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

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 :

On a, d'après la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, $[Na^+_{(aq)}] = [OH^-_{(aq)}] = 0.1$ mol/L
D'où : $n(OH^-_{(aq)})_i = [OH^-_{(aq)}] \times v = 0.10 \times 20 \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3}$ mol

$$\text{Or } V = 100 \text{ mL donc } [OH^-_{(aq)}]_i = \frac{n(OH^-_{(aq)})_i}{V} = \frac{2.0 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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.

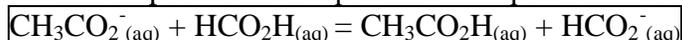
1) Mise en évidence expérimentale par étude d'une réaction acido-basique :

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.

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

Donnons l'expression du quotient de réaction : $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}] \times [\text{HCO}_2^-_{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}] \times [\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}}$

Donc à l'équilibre :

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

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

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

Fiche élève

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 :

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

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

En effet, $K_A = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$ d'où $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{pH - pK_A}$ et on obtiendra facilement $Q_{r,\text{éq}}$

d. Calculs pour les trois mélanges et interprétations : *Fiche élève*

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	$\frac{[HCO_2^-(aq)]_i}{[HCO_2H(aq)]_i} = \frac{V_2}{V_1}$	1.0	5.0	5.0
	$\frac{[H_3CO_2H(aq)]_i}{[H_3CO_2^-(aq)]_i} = \frac{V_3}{V_4}$	1.0	10	2.0
Valeur de Q _{r,i}		1.0	50	10
Valeur du pH du mélange		4.3	4.1	4.5
Rapport des concentrations des espèces conjuguées Etat initial	$\frac{[HCO_2^-(aq)]_{\text{éq}}}{[HCO_2H(aq)]_{\text{éq}}} = 10^{pH-pKA2}$	3.2 (+)	2.0 (-)	5.0 (=)
	$\frac{[H_3CO_2H(aq)]_{\text{éq}}}{[H_3CO_2^-(aq)]_{\text{éq}}} = 10^{pKA1-pH}$	3.2 (+)	5.0 (-)	2.0 (=)
Valeur de Q _{r,éq}		10	10	10
Comparaison de Q _{r,i} et de K et sens d'évolution		Q _{r,i} < K=Q _{r,éq} Sens direct	Q _{r,i} > K=Q _{r,éq} Sens inverse	Q _{r,i} = K=Q _{r,éq} Pas 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 :

- Si $Q_{r,i} < K$, alors le système évolue dans le sens direct jusqu'à ce que $Q_{r,i} = K$.
- Si $Q_{r,i} > K$, alors le système évolue dans le sens inverse jusqu'à ce que $Q_{r,i} = K$.
- Si $Q_{r,i} = K$ alors le système n'évolue pas.

Voir diagramme livre p 179 fig 6

➤ Il existe néanmoins deux cas usuels :

- Si au départ de la transformation **seuls les réactifs sont présents** : alors le système ne peut évoluer que dans le **sens direct**.
- Si au départ de la transformation, **seuls les produits sont présents**, alors le système ne peut évoluer que dans le **sens inverse**.

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

On mélange les espèces suivantes :

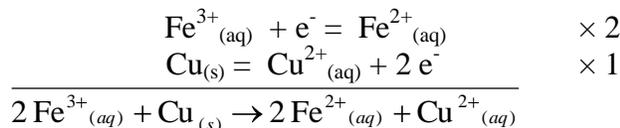
- V₁ = 20 mL d'une solution de sulfate de fer (III) de concentration C₁ = 0,030 mol.L⁻¹
- V₂ = 20 mL d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration C₂ = 0,020 mol.L⁻¹
- V₃ = 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration C₃ = 0,10 mol.L⁻¹
- 10 g de poudre de cuivre.

Données : couples : Fe³⁺ / Fe²⁺ et Cu²⁺ / Cu

a. Ecrire l'équation de la réaction susceptible de se produire entre le cuivre et les ions Fe³⁺.

- b. Calculer le quotient de réaction initial associé à cette équation.
c. Déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction où $K = 3,8 \cdot 10^{40}$.

a. Demi-équations et équation :



b. Quotient de réaction dans l'état initial :

Dans l'état initial (avant la réaction, pourtant rapide), les quantités de matière apportées sont :

$$n_1 (\text{Fe}^{3+})_{\text{initial}} = C_1 \times V_1 = 0,030 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_2 (\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} = C_2 \times V_2 = 0,020 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_3 (\text{Cu}^{2+})_{\text{initial}} = C_3 \times V_3 = 0,100 \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La poudre de cuivre, à l'état solide, ne figure pas dans le quotient de réaction et on a $V = V_1 + V_2 + V_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}} = \frac{n_1}{V} = \frac{6,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}} = \frac{n_2}{V} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}} = \frac{n_3}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans l'état initial, le quotient de la réaction est : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}}^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}}^2}$

$$Q_{r,i} = \frac{(8,0 \cdot 10^{-3})^2 \times 2,0 \cdot 10^{-2}}{(1,2 \cdot 10^{-2})^2} = 8,89 \cdot 10^{-3}$$

- c. Déterminons le sens d'évolution spontanée de la réaction, sachant que $K = 3,8 \cdot 10^{40}$: $Q_{r,i} = 8,89 \cdot 10^{-3} < K$
Par conséquent, d'après le critère d'évolution spontanée, le système chimique va évoluer dans le sens direct de l'équation : $2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} = 2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

Exercices n°8 et 21 p 189/191