

TP Chim
n°8

Evolution Spontanée de systèmes

correction

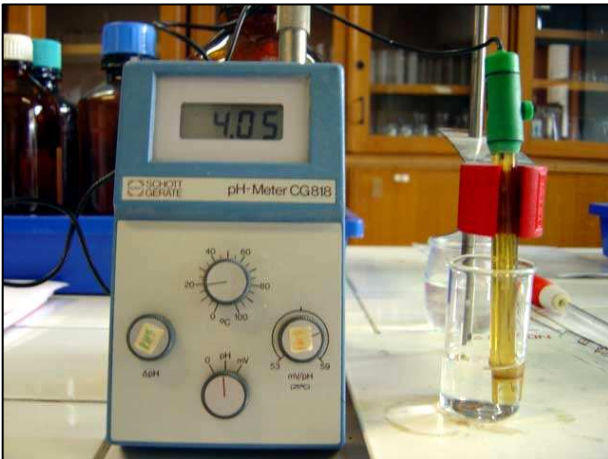


I- CRITÈRE D'ÉVOLUTION

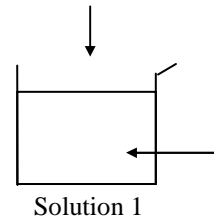
II- RÉACTION ACIDO-BASIQUE

1) Principe

2) Protocole

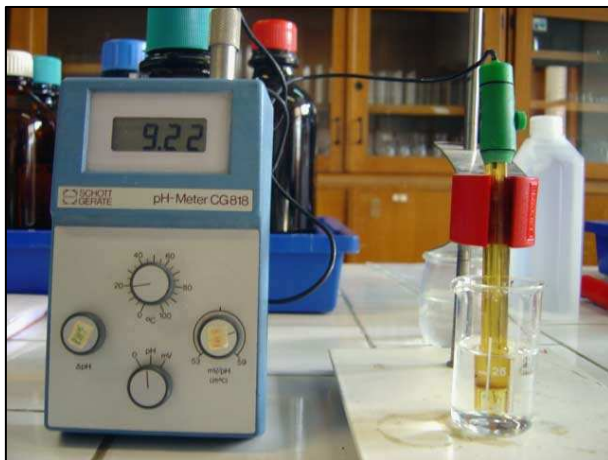


$V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de
 $(\text{Na}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-)$ à
 $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$

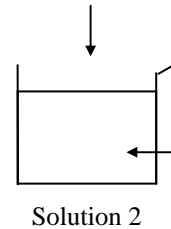


$V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de
 CH_3COOH à
 $C_1 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution 1 **pH₁ = 4,1**



$V_4 = 10,0 \text{ mL}$ de
 $(\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-)$ à
 $C_4 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

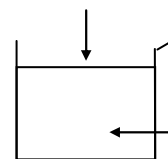


$V_3 = 20,0 \text{ mL}$ de NH_3
à $C_3 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution 2 **pH₂ = 9,2**



Solution 1



Solution 2

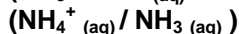
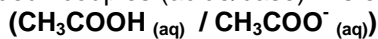
Solution 3

Solution 3 **pH₃ = 8,8**

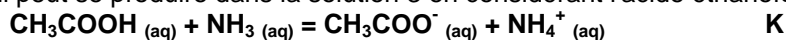
Remarque: commencer ici l'expérience du II.

3) Résultats

a) Les deux couples (acide/base) mis en jeu sont:



L'équation de la réaction qui peut se produire dans la solution 3 en considérant l'acide éthanoïque et l'ammoniac :



b) Le pK_A du couple associé à l'acide éthanoïque est $\text{pK}_{A1} = 4,8$ et celui associé à l'ammoniac est $\text{pK}_{A2} = 9,2$.

La constante d'équilibre K de la réaction précédente est:

$$K = Q_{r,eq} = \frac{\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right)_{eq}}{K_{A1}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}}$$

$$\mathbf{K = 10^{-4,8 + 9,2} = 10^{4,4} = 2,5 \times 10^4}$$

c) Pour tout couple acide – base (HA/A^-), la relation entre pH et pK_A est:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{HA}]_{eq}} \right)$$

donc il vient:

$$\boxed{\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)_{eq} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_A)}}$$

• **Solution 1:** $\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{eq} = 10^{(\text{pH}_1 - \text{pK}_{A1})} = 10^{4,1 - 4,8} = 10^{-0,7} = 0,20 < 1$

Dans la solution 1, l'acide éthanoïque qui prédomine légèrement sur l'ion éthanoate.

• **Solution 2:** $\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)_{eq} = 10^{(\text{pH}_2 - \text{pK}_{A2})} = 10^{9,2 - 9,2} = 10^0 = 1,0$

Dans la solution 2, aucune espèce ne prédomine.

d) Pour la solution 3, dans l'état initial avant toute réaction:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{tot}} = \frac{0,010 \times 10}{50} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{tot}} = \frac{0,010 \times 10}{50} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_i = \frac{C_3 \cdot V_3}{V_{tot}} = \frac{0,025 \times 20}{50} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+]_i = \frac{C_4 \cdot V_4}{V_{tot}} = \frac{0,025 \times 10}{50} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_i = 1,0} \quad \text{et} \quad \boxed{\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)_i = 2,0}$$

e) On a: $Q_{r,i} = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]} \right)_i = 0,50$

Comme $Q_{r,i} \ll K$ le système doit évoluer spontanément **dans le sens direct** de l'équation précédente.

f) Pour la solution 3, lorsque l'équilibre est atteint:

$$\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{\text{eq}} = 10^{(\text{pH}_3 - \text{pK}_{\text{A}1})} = 10^{8,8 - 4,8} = 10^{4,0} = \mathbf{1,0 \cdot 10^4}$$

$$\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)_{\text{eq}} = 10^{(\text{pH}_3 - \text{pK}_{\text{A}2})} = 10^{8,8 - 9,2} = 10^{-0,4} = \mathbf{0,40}$$

• Entre l'état initial et l'état final, le rapport $\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)$ a augmenté de 0,20 à $1,0 \cdot 10^4$. Donc $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ a diminué et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ a augmenté.

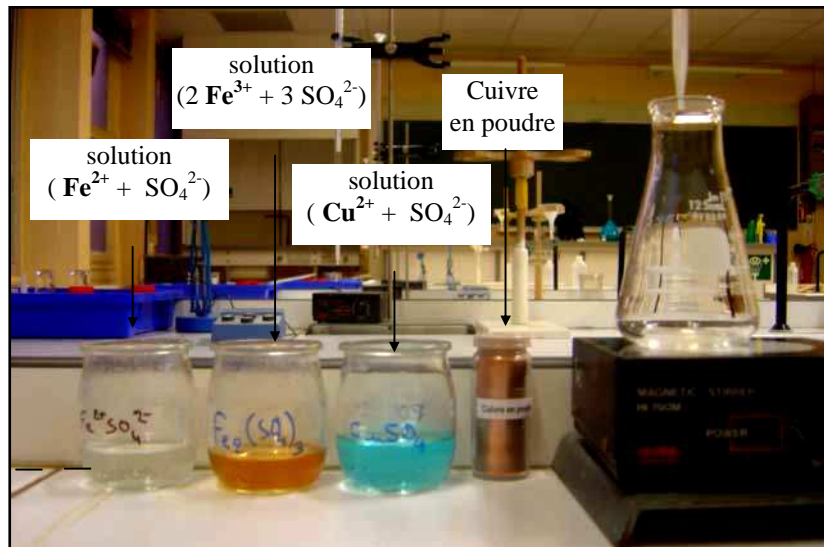
• Entre l'état initial et l'état final, le rapport $\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)$ a diminué de 1,0 à 0,40. Donc $[\text{NH}_3]$ a diminué et $[\text{NH}_4^+]$ a augmenté.

Le système a bien évolué spontanément dans le sens direct de l'équation précédente donc le sens prévu par le critère d'évolution spontanée.

III - REACTION D'OXYDOREDUCTION

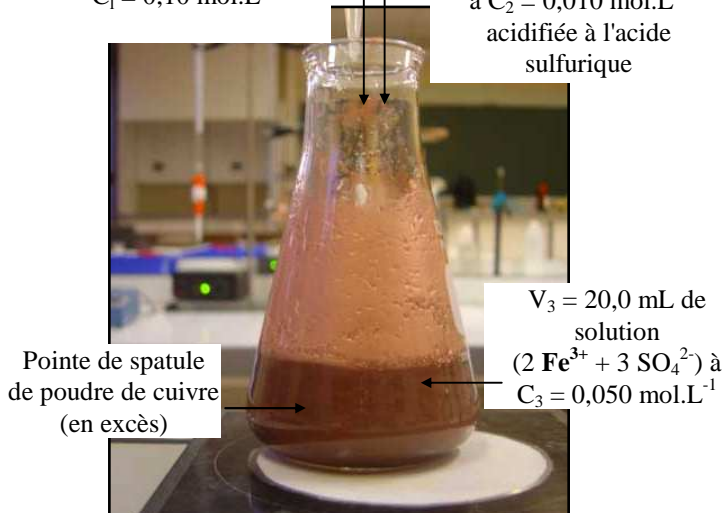
1) Principe

2) Protocole



$V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

$V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée à l'acide sulfurique



$V_3 = 20,0 \text{ mL}$ de solution ($2 \text{ Fe}^{3+} + 3 \text{ SO}_4^{2-}$) à $C_3 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

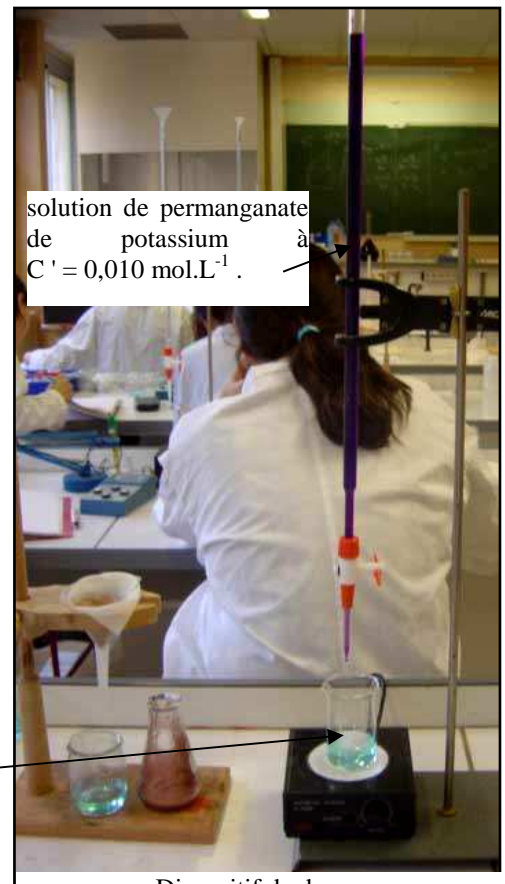


Agitation 30 min

Après agitation



Filtration du mélange réactionnel



Dispositif de dosage

$V_0 = 20,0 \text{ mL}$ du filtrat obtenu



Avant dosage



En cours de dosage



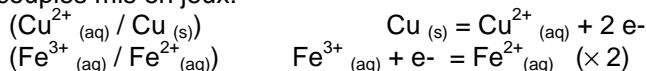
A l'équivalence



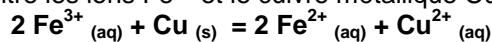
Le volume d'ion MnO_4^- versé à l'équivalence est : $V_E = 13,9 \text{ mL}$ après 30 minutes (et $15,5 \text{ mL}$ après 1h).

3) Résultats

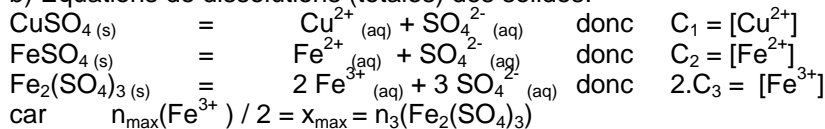
a) Les couples mis en jeu:



Equation de la réaction se produisant entre les ions Fe^{3+} et le cuivre métallique Cu:



b) Equations de dissolutions (totales) des solides:



c) Concentrations initiales des espèces ioniques mises en jeu dans le mélange initial, avant toute réaction:

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,10 \times 20}{50} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

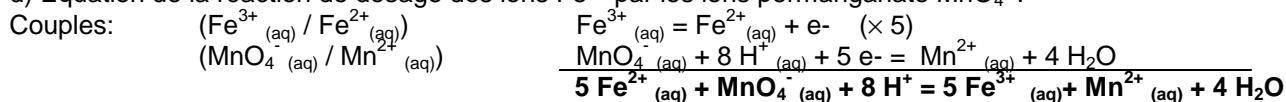
$$[\text{Fe}^{2+}]_i = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,010 \times 10}{50} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{2.C_3.V_3}{V_{\text{tot}}} = \frac{2 \times 0,050 \times 20}{50} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

• On a: $Q_{r,i} = \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Fe}^{2+}]_i^2}{[\text{Fe}^{3+}]_i^2} \right) = 1,0 \cdot 10^{-4}$

Pour cette réaction, $K = 3,8 \cdot 10^{40} \gg Q_{r,i}$. Le système doit évoluer spontanément dans le sens direct de la réaction précédente.

d) Equation de la réaction de dosage des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- :



A l'équivalence les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de l'équation de dosage:

$$n_{\text{état final}}(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n_{\text{versée eq}}(\text{MnO}_4^-)$$

donc $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{état final}} = 5 \times C \times V_E / V_o$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{état final}} = 5 \times 0,010 \times 13,9 / 20,0 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

e) Or $[\text{Fe}^{2+}]_i = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{état final}} > [\text{Fe}^{2+}]_i$

L'évolution spontanée du système a bien eu lieu dans le sens direct de l'équation étudiée c'est à dire dans le sens de la formation des ions Fe^{2+} .