

Evolution Spontanée de systèmes



Objectifs: vérifier la pertinence du critère d'évolution spontanée d'un système dans le cas d'une réaction acido-basique et d'une réaction d'oxydoréduction.

I. CRITERE D'EVOLUTION SPONTANEE

1) Quotient de réaction et constante d'équilibre

Equation de la réaction : $a.A_{(aq)} + b.B_{(aq)} = c.C_{(aq)} + d.D_{(aq)}$ (1)

Quotient de réaction Q_r : $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

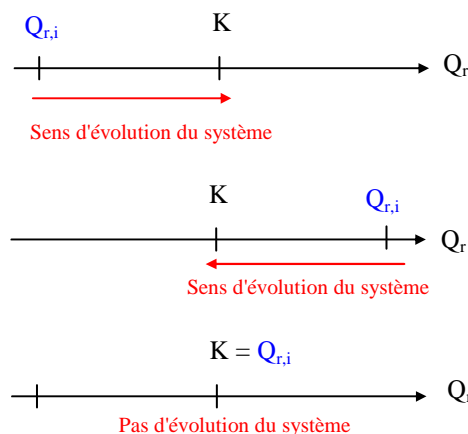
L'eau en tant que solvant et les espèces solides n'interviennent pas dans le quotient de réaction

Constante d'équilibre K : $K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$ K ne dépend que de la température.

2) Critère d'évolution spontanée

• Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique peut être prévu par comparaison du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et de la constante d'équilibre K :

- Si $Q_{r,i} < K$ alors le sens d'évolution spontanée est le **sens direct** de l'équation (1)
- Si $Q_{r,i} > K$ alors le sens d'évolution spontanée est le **sens indirect** de l'équation (1)
- Si $Q_{r,i} = K$ alors le système est déjà à l'équilibre: il n'évolue pas.



II. RÉACTION ACIDO-BASIQUE

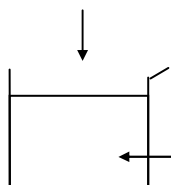
1) Principe

• Les quotients de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ et dans l'état d'équilibre final $Q_{r,eq} = K$ d'un système acido-basique sont déterminés à partir de mesures de pH. Il est alors possible de vérifier que le sens d'évolution spontanée de la réaction est celui prévu par le critère d'évolution.

2) Protocole

• Etalonner le pH-mètre et réaliser les expériences suivantes:

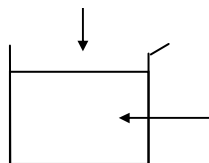
(Na^+ , CH_3COO^-)
 $V_2 = 10,0$ mL
 $C_2 = 0,010$ mol.L⁻¹



CH_3COOH
 $V_1 = 10,0$ mL
 $C_1 = 0,010$ mol.L⁻¹

Solution 1 $pH_1 = \dots$

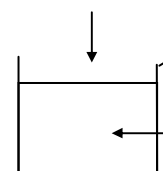
(NH_4^+ , Cl^-)
 $V_4 = 10,0$ mL
 $C_4 = 0,025$ mol.L⁻¹



NH_3
 $V_3 = 20,0$ mL
 $C_3 = 0,025$ mol.L⁻¹

Solution 2 $pH_2 = \dots$

Solution 1



Solution 2

Solution 3 $pH_3 = \dots$

3) Résultats

a) Écrire les deux couples (acide / base) mis en jeu. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire dans la **solution 3** en considérant l'**acide éthanóique** et l'**ammoniac** comme les réactifs.

b) Le pK_A du couple associé à l'acide éthanoïque est $pK_{A1} = 4,8$ et celui associé à l'ammoniac est $pK_{A2} = 9,2$. Exprimer puis calculer la valeur de la constante d'équilibre $K = Q_{r,eq}$ de la réaction précédente.

c) Rappeler, pour tout couple acide – base (HA / A^-), la relation entre pH et pK_A . En déduire l'expression du rapport $[A^-]_{eq} / [HA]_{eq}$ en fonction du pH et de pK_A .

Calculer, à partir des mesures des pH , la valeur des quotients $[base]_{eq} / [acide]_{eq}$ pour les solutions 1 et 2. En déduire l'espèce prédominante (si elle existe) dans chacune des solutions.

d) Exprimer puis calculer les concentrations initiales $[acide]_i$ et $[base]_i$ pour les deux couples mis en jeu dans la solution 3, dans l'état initial avant toute réaction. En déduire les valeurs des quotients $[base]_i / [acide]_i$ pour les deux couples.

e) Exprimer puis calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ du mélange de la solution 3. En utilisant le critère d'évolution spontanée préciser dans quel sens doit évoluer le système chimique ?

f) Déterminer, à partir de la valeur de pH_3 , la valeur des quotients $[base]_{eq} / [acide]_{eq}$ dans la solution 3 pour les deux couples lorsque l'équilibre est atteint. Comment ont évolué les quotients $[base] / [acide]$ des deux couples au cours de la transformation ? L'évolution du système chimique a-t-elle eu lieu dans le sens prévu par le critère d'évolution spontanée ?

III. REACTION D'OXYDOREDUCTION

1) Principe

• Le quotient de réaction de l'état initial d'un système d'oxydoréduction est déterminé par un simple calcul. Il est alors possible de vérifier que le sens spontané de la réaction est celui prévu par le critère d'évolution en dosant l'une des espèces dissoutes du système dans son état final.

2) Protocole

- Réaliser l'expérience suivante:
- Agiter avec un agitateur magnétique pendant 30 minutes.
- Cesser l'agitation, puis filtrer le mélange obtenu pour éviter toute réaction parasite ultérieure.
- Prélever $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ du filtrat obtenu, les introduire dans un erlenmeyer et doser les ions fer (II) contenus dans le prélèvement par une solution de permanganate de potassium à $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Résultats

a) Écrire les deux couples (oxydant / réducteur) mis en jeu au cours de l'expérience dans l'erlenmeyer. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire entre les ions Fe^{3+} et le cuivre métallique Cu .

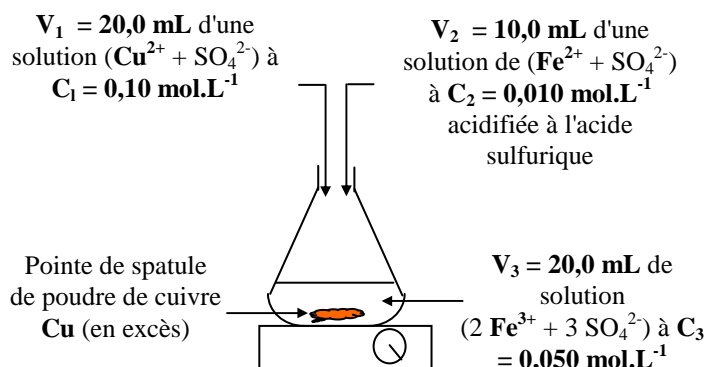
b) Écrire les équations de dissolutions (totales) des solides: $CuSO_4(s)$, $FeSO_4(s)$ et $Fe_2(SO_4)_3(s)$. En déduire les relations entre: C_1 et $[Cu^{2+}]$, C_2 et Fe^{2+} , C_3 et Fe^{3+} .

c) Déterminer les concentrations initiales des espèces ioniques mises en jeu dans le mélange initial, avant toute réaction. En déduire la valeur du quotient de réaction dans l'état initial, $Q_{r,i}$, de ce système.

Pour cette réaction, $K = 3,8 \cdot 10^{40}$. En utilisant le critère d'évolution spontanée, dans quel sens le système chimique doit-il évoluer ?

d) Écrire l'équation de la réaction de dosage des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- . On donne les couples (Fe^{3+} / Fe^{2+}) et (MnO_4^- / Mn^{2+}). Calculer la concentration finale en ion fer (II) dans le prélèvement.

e) L'évolution prévue a-t-elle effectivement eu lieu ? Justifier.



ÉVOLUTION SPONTANÉE DES SYSTEMES

Matériel élève:

- 1 pipette jaugée 20,0 mL
- 1 pipette jaugée 10,0 mL
- 1 pipeteur
- 2 pôts
- dispositif dosage: 1 bécher de dosage 100 mL + 1 burette graduée 25 mL + agitateur magnétique + aimant.
- mesure de pH: solutions tampon pH = 4 et pH = 7 + pHmètre + 2 godets
- 1 erlemeyer
- 1 dispositif de filtration simple
- pillulier avec poudre de cuivre
- 1 spatule métallique

Paillasse prof:

- solution d'acide éthanóïque CH_3COOH à $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution d'éthanoate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$) à $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution d'ammoniac NH_3 à $C_3 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) à $C_4 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution de sulfate de fer (II) ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée à l'acide sulfurique
- solution de sulfate de fer (III) ($2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$) à $C_3 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) à $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée à l'acide sulfurique