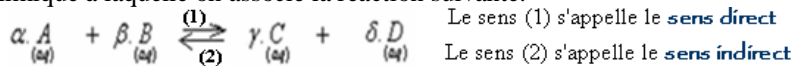


Evolution spontanée d'un système chimique

I-Quotient de la réaction et constante d'équilibre :

1) Rappel :

On considère la transformation chimique à laquelle on associe la réaction suivante:



Le quotient de cette réaction $Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$: C'est une grandeur sans unité.

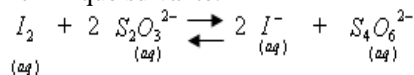
A l'équilibre les concentrations molaires des espèces chimiques deviennent constantes et le quotient de la réaction prend une valeur constante qui s'appelle la constante d'équilibre K.

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^\gamma [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta}$$

C'est une grandeur sans unité qui ne dépend que de la température.

2) Détermination de la constante d'équilibre :

On considère un mélange de volume V qui contient les ions $S_2O_3^{2-}$ (aq) les ions $S_4O_6^{2-}$ (aq) et diiode I_2 (aq). I^- (aq)
Ce système est le siège de la réaction chimique suivante:



On donne la concentration molaire initiale de chaque espèce dans le mélange:

$$\begin{aligned} [I_2]_i &= 0,2 \text{ mol/L} & [S_2O_3^{2-}]_i &= 0,3 \text{ mol/L} \\ [I^-]_i &= 0,5 \text{ mol/L} & [S_4O_6^{2-}]_i &= 0,02 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

a) Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction.

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre à l'état initial.

c) Calculer la valeur de la constante d'équilibre à l'instant t telle que: $[I_2]_t = 0,15 \text{ mol/L}$

Réponse:

a) b) $Q_{r,i} = \frac{[I^-]_i^2 \times [S_4O_6^{2-}]_i}{[I_2]_i \times [S_2O_3^{2-}]_i^2} = \frac{(0,5)^2 \times (0,02)}{(0,2) \times (0,3)^2} \approx 0,28$

c) Tableau d'avancement:

Equation de la réaction	$I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2 I^- + S_4O_6^{2-}$			
états	Concentrations molaires (en mol/L)			
Etat initial	0,2	0,3	0,5	0,02
Etat de transformation	$0,2 - \frac{x}{V}$	$0,3 - 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,5 + 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$

On a : $[I_2] = 0,2 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol/L} \Rightarrow \frac{x}{V} = 0,2 - 0,15 = 0,05 \text{ mol/L}$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{(0,5 + 2 \times 0,05)^2 \cdot (0,02 + 0,05)}{(0,2 - 0,05) \cdot (0,3 - 2 \times 0,05)^2} = \frac{0,6^2 \cdot 0,07}{0,15 \cdot 0,2^2} = 4,2$$

III-Critère d'évolution d'un système chimique :

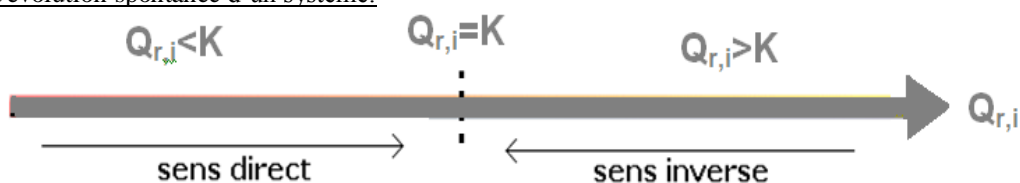
1) Généralisation:

Généralement un système chimique évolue vers l'état d'équilibre (tend que son quotient de la réaction $Q_r \neq K$), dans le sens qui fait tendre son quotient de la réaction vers la constante d'équilibre.

On distingue trois cas possibles:

- Si : $Q_r = K$, le système est en équilibre, il n'évolue dans aucun sens.
- Si $Q_r < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct sens (1), sens qui fait augmenter Q_r .
- Si $Q_r > K$, le système évolue spontanément dans le sens indirect sens (2), sens qui fait diminuer Q_r .

Diagramme de critère d'évolution spontanée d'un système:



Remarque : Si la constante d'équilibre $K > 10^4$, la réaction est totale, dans ce cas on utilise une seule flèche dans l'équation de la réaction.

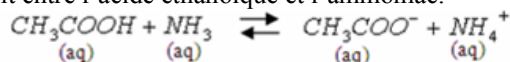
2) Application 1 : (cas d'une réaction acido-basique).

On mélange :

-Un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration $c_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

-Un volume $V_2 = 5 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $c_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

-Un volume $V_3=5\text{mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) de concentration $c_3=10^{-1}\text{mol/L}$.
 -Un volume $V_4=10\text{mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $c_4=10^{-1}\text{mol/L}$.
 On donne l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac.



- 1) a) Donner l'expression du quotient de cette réaction.
- b) déterminer sa valeur initiale.
- 2) Déterminer la valeur de la constante de cette équilibre.
- 3) Déterminer le sens d'évolution spontanée de ce système.

On donne : pour le couple : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ $pK_{A1} = 4,8$,

pour le couple: $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $pK_{A2} = 9,2$

-----réponses-----

$$1) a) Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i \times [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{NH}_3]_i}$$

$$b) \text{ On a : } n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1v_1, \quad n_i(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_3v_3$$

$$n_i(\text{NH}_4^+) = c_4v_4, \quad n_i(\text{NH}_3) = c_2v_2$$

Donc les concentrations initiales: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = \frac{c_3v_3}{V}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{c_1v_1}{V}$

$$[\text{NH}_4^+]_i = \frac{c_4v_4}{V}, \quad [\text{NH}_3]_i = \frac{c_2v_2}{V}$$

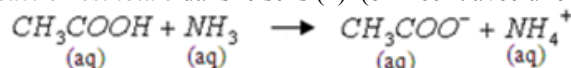
avec: $V = v_1 + v_2 + v_3 + v_4$

$$Q_{r,i} = \frac{c_3v_3 \times c_4v_4}{c_1v_1 \times c_2v_2} = \frac{10^{-1} \times 5.10^{-3} \times 10^{-1} \times 1010^{-3}}{5.10^{-2} \times 10.10^{-3} \times 510^{-2} \times 5.10^{-3}} = 4$$

$$2) K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9,2-4,8} = 2,5.10^4$$

$$3) \begin{cases} Q_r = 4 \\ K = 2,5.10^4 \end{cases} \Rightarrow Q_r < K \quad . \text{ Le système évolue dans le sens direct sens (1).}$$

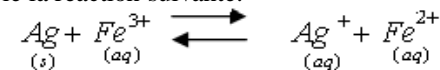
En plus dans ce cas on a: $K > 10^4$, la réaction est totale dans le sens (1) (on l'écrit avec une seule flèche).



3) Application 2:(cas d'une réaction d'oxydo-réduction).

On mélange à l'état initial 10^{-2}mol d'ions Fe^{3+} , 5.10^{-2}mol d'ions Ag^+ et 2.10^{-2}mol d'ions Fe^{2+} , puis on introduit dans un volume $V=500\text{mL}$ de cette solution un fil d'argent.

On considère la transformation à laquelle on associe la réaction suivante:



sa constante d'équilibre à 25°C est $K=3,2$

- 1) Déterminer quotient initial $Q_{r,i}$ de cette réaction puis en déduire le sens d'évolution spontanée du système.
- 2) Dresser le tableau d'évolution de ce système.
- 3) Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
- 4) Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques existant à l'équilibre.

-----réponses-----

$$1) \text{ on a : } Q_r = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{5.10^{-2} \times 2.10^{-2}}{0,5 \times 0,5} = \frac{0,1 \times 0,04}{0,02} = 0,2 \quad \text{et : } K = 3,2$$

$Q_r < K$ donc: Le système évolue dans le sens direct.

2)

Equation de la réaction		$\underset{\text{(s)}}{\text{Ag}} + \underset{\text{(aq)}}{\text{Fe}^{3+}} \rightleftharpoons \underset{\text{(aq)}}{\text{Ag}^+} + \underset{\text{(aq)}}{\text{Fe}^{2+}}$			
états	avancement	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	0	n_o	10^{-2}	5.10^{-2}	2.10^{-2}
Etat de transformation	x	$n_o - x$	$10^{-2} - x$	$5.10^{-2} + x$	$2.10^{-2} + x$
Etat d'équilibre	x_{eq}	$n_o - x_{eq}$	$10^{-2} - x_{eq}$	$5.10^{-2} + x_{eq}$	$2.10^{-2} + x_{eq}$

3) la constante d'équilibre
$$K = \frac{[Ag^+]_{\acute{e}q} \cdot [Fe^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Fe^{3+}]_{\acute{e}q}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} + x_{\acute{e}q}}{0,5} \times \frac{2 \cdot 10^{-2} + x_{\acute{e}q}}{0,5} = \frac{10^{-2} - x_{\acute{e}q}}{0,5} = 3,2$$

$$\Rightarrow \frac{(5 \cdot 10^{-2} + x_{\acute{e}q})(2 \cdot 10^{-2} + x_{\acute{e}q})}{10^{-2} - x_{\acute{e}q}} = 1,6$$

$$x_{\acute{e}q}^2 + 1,67x_{\acute{e}q} - 0,015 = 0 \Rightarrow \sqrt{\Delta} = \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015}$$

$$x_{\acute{e}q} = \frac{-1,67 + \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015}}{2} \approx 8,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{\acute{e}q} = \frac{-1,67 - \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015}}{2} = -1,68 \text{ mol} < 0 \quad \text{Impossible car } x_{\acute{e}q} > 0$$

4)
$$[Fe^{3+}] = \frac{n(Fe^{3+})}{V} = \frac{10^{-2} - x_{\acute{e}q}}{0,5} = \frac{10^{-2} - 8,9 \times 10^{-3}}{0,5} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{n(Fe^{2+})}{V} = \frac{2 \times 10^{-2} + x_{\acute{e}q}}{0,5} = \frac{2 \times 10^{-2} + 8,9 \times 10^{-3}}{0,5} = 5,78 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Ag^+] = \frac{n(Ag^+)}{V} = \frac{5 \times 10^{-2} + x_{\acute{e}q}}{0,5} = \frac{5 \times 10^{-2} + 8,9 \times 10^{-3}}{0,5} \approx 0,12 \text{ mol/L}$$

Or la température est constante :
$$K = \frac{[Ag^+]_{\acute{e}q} \cdot [Fe^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Fe^{3+}]_{\acute{e}q}} = \frac{0,12 \times 5,78 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-3}} \approx 3,2 \quad \text{elle a la m\^eme valeur pr\^ecedente}$$

.....

Sbiro Abdelkrim

mercredi 6 février 2019