

Evolution spontanée d'un chimique vers un état d'équilibre (chapitre 10 de Chimie)

Introduction : La patine noble des bronzes antiques est due à des transformations très lentes s'effectuant spontanément dans un sens déterminé, celui de l'oxydation du cuivre constituant ces alliages.
 Comment déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système chimique ?

I°) Critère d'évolution spontanée vers un état d'équilibre :

1°) Rappels :

A la réaction d'équation: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ est associé le quotient de réaction: $Q_r = \dots\dots\dots$

dans l'état initial: $Q_{r_i} = \frac{[C]^c_i [D]^d_i}{[A]^a_i [B]^b_i}$. A l'équilibre, $Q_{r_{eq}} = K$ tel que: $K = \dots\dots\dots$

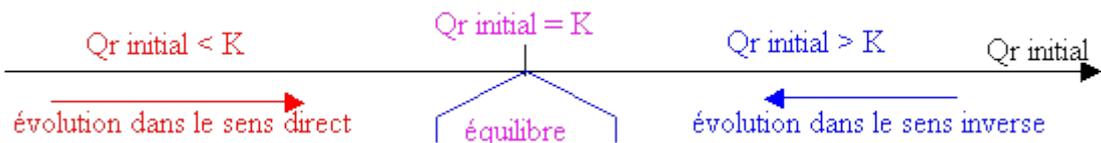
Seules les espèces présentes en solution doivent figurer dans l'expression de K. Les solides, les gaz non dissous et l'eau n'y figurent pas.

2°) Critère d'évolution :

Trois cas peuvent se présenter :

- $Q_{r_i} = K$:** Le système chimique est à l'équilibre. Il n'évolue plus.
- $Q_{r_i} < K$:** Cela signifie que le numérateur de Q_{r_i} est trop par rapport à son Le système va évoluer de façon à ce que le numérateur $[C]^c[D]^d$ et que le dénominateur $[A]^a[B]^b$ jusqu'à ce que ce rapport devienne égal à K. Pour cela le système va évoluer dans le sens de formation de c'est-à-dire de **la gauche vers la droite (sens direct de l'équation de la réaction)**.
- $Q_{r_i} > K$:** C'est l'inverse qui se produit. $[C]^c[D]^d$ est trop par rapport à $[A]^a[B]^b$. Le système va évoluer dans le sens de formation de A et B. C'est-à-dire de la vers (**sens inverse du sens direct de l'équation de la réaction**).

3°) Critère d'évolution sous forme d'un diagramme:



Conclusion:

Le sens spontané d'évolution d'un système chimique est celui au cours duquel la valeur du quotient de réaction initial Q_{r_i} vers la valeur de la constante d'équilibre K.

II°) Exemples :

1°) Réaction acido-basique :

Il faut une transformation suffisamment rapide pour que l'état d'équilibre du système soit atteint quasi instantanément, d'où le choix des réactions acido-basiques.

La manipulation proposée met en jeu des solutions dans lesquelles interviennent deux couples acide/base pour lesquels les pK_A sont donnés :

Couple 1 acide éthanoïque/ion éthanoate: $CH_3CO_2H(aq) / CH_3CO_2^-(aq)$ $pK_{A1} = 4,8$ $K_{A1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Couple 2 : acide méthanoïque/ion méthanoate : $HCO_2H(aq) / HCO_2^-(aq)$ $pK_{A2} = 3,8$ $K_{A2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Ecrire l'équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire entre ces deux couples :

Cette écriture ne préjuge pas du sens dans lequel a lieu la transformation.

Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre $K = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$

2 mélanges seront réalisés de la façon suivante :

Mélange	1	2
V_1 (acide éthanoïque)	10	20
V_2 (éthanoate de sodium)	10	1
V_3 (acide méthanoïque)	10	5
V_4 (méthanoate de sodium)	10	10

Les volumes sont exprimés en mL et toutes les solutions utilisées ont la même concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Première étape: calcul du quotient de réaction dans l'état initial du système après mélange fictif «avant réaction

Etat initial du système Le quotient de réaction dans l'état initial du système s'écrit : $Q_{r_i} = \frac{\frac{n(CH_3CO_2H)_i}{V} \cdot \frac{n(HCO_2^-)_i}{V}}{\frac{n(CH_3CO_2^-)_i}{V} \cdot \frac{n(HCO_2H)_i}{V}}$

avec $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

Cette expression peut se simplifier par $Q_{r,i} = \dots = \dots$

La valeur de $Q_{r,i}$ pour chacun des deux mélanges figure dans le tableau ci-dessous :

Mélange	1	2
$Q_{r,i}$ (calculé)

Deuxième étape : Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système, Q_r tend vers K , prévoir l'évolution du système ; le vérifier par une mesure du pH du mélange considéré .

Mélange 1

a) Prévision du sens d'évolution du système

$Q_{r,i}$ est plus que K (..... <) ; le quotient de réaction va donc croître au cours de la transformation, puisque Q_r tend vers K . On prévoit donc que le système évolue dans le sens (de à).

Ainsi, les concentrations des espèces vont évoluer au cours de la transformation de manière à provoquer l'accroissement du quotient de réaction Q_r . Compte-tenu de l'équation proposée, il y a lieu de prévoir :

- **un accroissement des concentrations molaires :** [.....] et [.....]

- **une diminution des concentrations molaires :** [.....] et [.....],

ce qui peut se dire aussi : - le rapport $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ doit

- le rapport $[\text{HCO}_2^-] / [\text{HCOOH}]$ doit

b) Vérification expérimentale du sens d'évolution par la mesure du pH

La mesure du pH du mélange 1 donne $\text{pH}_1 = \dots\dots\dots$

Etat initial	Etat d'équilibre
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{c \cdot V_2}{c \cdot V_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{10}{10}$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-4,2}}$
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = 1$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} \approx \dots\dots\dots$

Ainsi le rapport $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ a

donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ a et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ a

Le système a évolué dans le sens direct conformément aux prévisions.

La démonstration peut aussi se faire en prenant le couple $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{HCO}_2^-(\text{aq})$.

Mélange 2 :

a) Prévision du sens d'évolution du système

$Q_{r,i}$ est plus que K (>) ; le quotient de réaction va donc au cours de la transformation, puisque Q_r tend vers K . On prévoit donc que le système évolue dans le sens (de droite à gauche).

Les concentrations des espèces vont évoluer au cours de la transformation de manière à provoquer la diminution de Q_r . Compte-tenu de l'équation proposée, il y a lieu de prévoir :

- **une diminution des concentrations molaires :** [.....] et [.....]

- **une augmentation des concentrations molaires :** [.....] et [.....]

ce qui peut se dire aussi :

- le rapport $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ doit

- le rapport $[\text{HCO}_2^-] / [\text{HCOOH}]$ doit

b) Vérification expérimentale du sens d'évolution par la mesure du pH

La mesure du pH du mélange 2 donne $\text{pH}_2 = 3,7$

Etat initial	Etat d'équilibre
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{c \cdot V_2}{c \cdot V_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{20}$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} = \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq.}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3,7}}$
$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = 0,05$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}}} \approx 0,09$

Ce rapport a donc bien....., le système a évolué dans le sens prévu.

2°) Réaction rédox (cours écrit par les élèves)