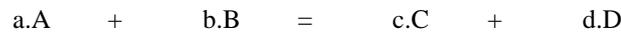


ÉVOLUTION SPONTANÉE DES SYSTEMES (Correction)

I CRITERE D'EVOLUTION

1) Quotient de réaction et constante d'équilibre

• Quotient de réaction Q_r :



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

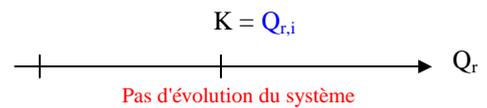
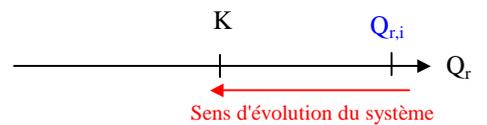
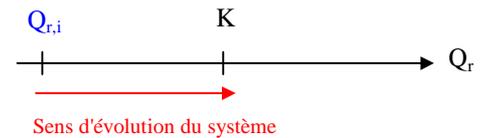
L'eau en tant que solvant et les espèces chimique solides n'interviennent pas dans le quotient de réaction

• 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

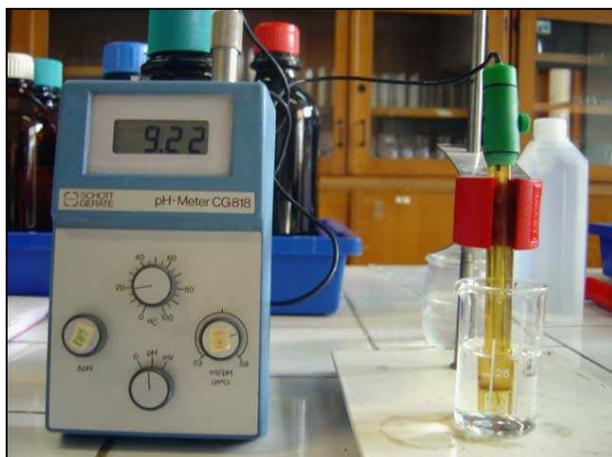
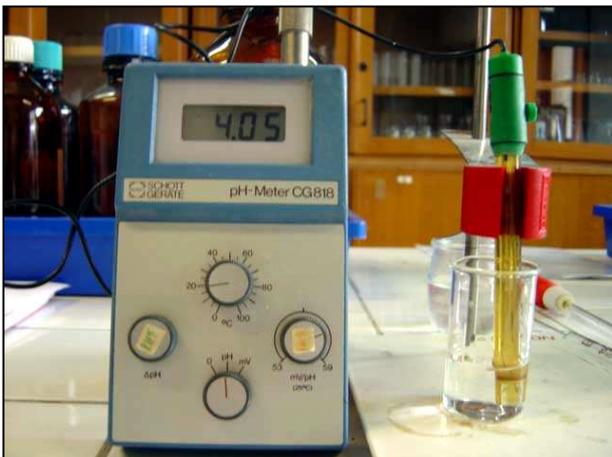
- Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique peut être prévu par comparaison du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et de la constante d'équilibre K .
- Si $Q_{r,i} < K$ alors le sens d'évolution spontanée est le sens direct.
- Si $Q_{r,i} > K$ alors le sens d'évolution spontanée est le sens indirect.
- Si $Q_{r,i} = K$ alors le système est à l'équilibre il n'évolue plus.



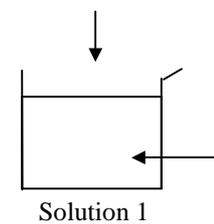
II REACTION ACIDO-BASIQUE

1) Principe

2) Protocole



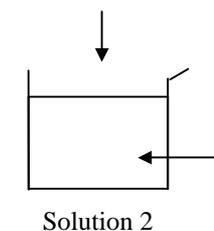
$V_2 = 10,0$ mL de
(Na^+ , CH_3COO^-) à
 $C_2 = 0,010$ mol.L⁻¹



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

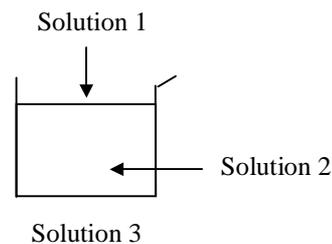
Solution 1 **pH₁ = 4,1**

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



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

Solution 2 **pH₂ = 9,2**

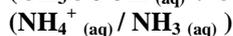
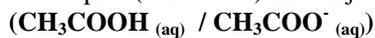


Solution 3 **pH₃ = 8,8**

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 éthanóique et l'ammoniac :



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

La constante d'équilibre \mathbf{K} de la réaction précédente est:

$$K = Q_{r,\text{eq}} = \frac{\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right)_{\text{eq}}}{1} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}}$$

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

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

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

donc il vient:

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

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

Dans la solution 1, l'acide éthanóique qui prédomine légèrement sur l'ion éthanóate.

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

Dans la solution 2, aucune espèce ne prédomine.

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

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

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

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

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

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

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:

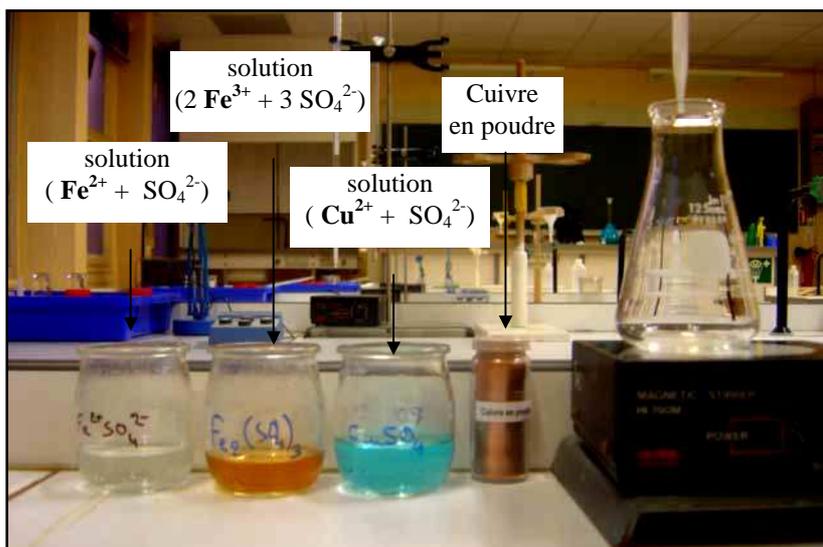
$$\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{\text{eq}} = 10^{(\text{pH}_3 - \text{pK}_{A1})} = 10^{8,8 - 4,8} = 10^{4,0} = \mathbf{1,0 \cdot 10^4}$$

$$\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)_{\text{eq}} = 10^{(\text{pH}_3 - \text{pK}_{A2})} = 10^{8,8 - 9,2} = 10^{-0,4} = \mathbf{0,40}$$

• 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.

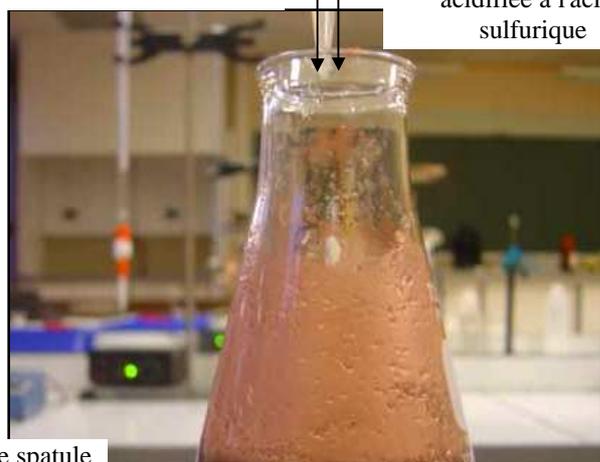
• Entre l'état initial et l'état final, le rapport $\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right)$ a diminué de 1,0 à 0,40. Donc $[\text{NH}_3]$ a diminué et $[\text{NH}_4^+]$ a augmenté.

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

II 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



Pointe de spatule de poudre de cuivre (en excès)

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



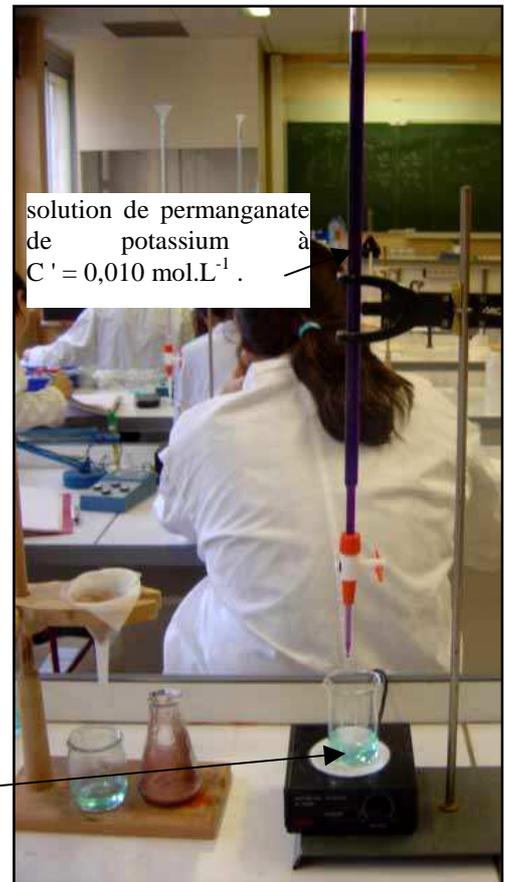
Agitation 30 min



Après agitation



Filtration du mélange réactionnel



solution de permanganate de potassium à $C' = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

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

Dispositif de dosage



Avant dosage



En cours de dosage



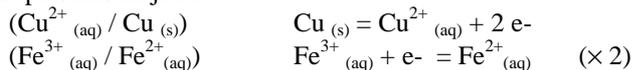
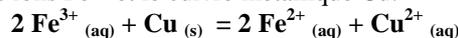
A l'équivalence



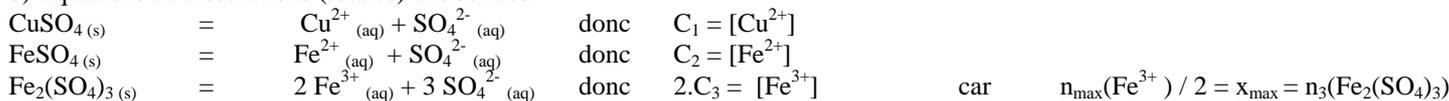
Le volume d'ion MnO_4^- versé à l'équivalence est : $V_E = 13,9 \text{ mL}$ après 30 minutes (et $15,5 \text{ mL}$ après 1h).

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:



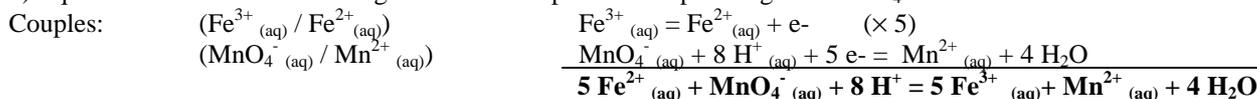
c) Concentrations initiales des espèces ioniques mises en jeu dans le mélange initial, avant toute réaction:

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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+} .