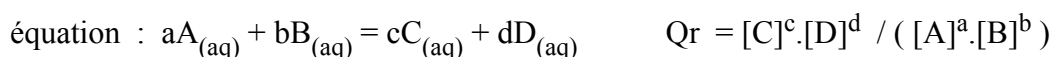


## Chap 10 – Evolution spontanée d'un système chimique

### I ) Quotient de réaction : (Revoir le cours correspondant et quelques exercices)



Seules sont représentées les espèces dissoutes en solution, ce qui exclut les solides, les précipités, les gaz non dissous et le solvant souvent l'eau .  $Q_r$  est sans unité.

A l'équilibre,  $Q_{r\text{ éq}} = K$  (constante d'équilibre).

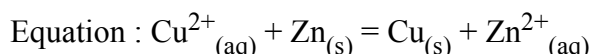
### II ) Critère d'évolution spontanée :

Une évolution est spontanée si elle se produit sans intervention extérieure.

Au cours du temps, la valeur du quotient de réaction  $Q_r$  tend vers la constante d'équilibre  $K$  .

Expérience : On mélange 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> avec une solution de sulfate de zinc à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et on y plonge une lame de cuivre et une lame de zinc.

On observe la formation de métal cuivre sur la lame de zinc.



$Q_{r, i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$  ,  $K = 4,6 \cdot 10^{36}$

Les trois situations qui peuvent être envisagées :  $Q_{r, \text{initial}} < K$  ,  $Q_{r, \text{initial}} > K$  ou  $Q_{r, \text{initial}} = K$  :

#### 1) $Q_{r, \text{initial}} = K$

Le système chimique est à l'équilibre. La réaction se fait dans les 2 sens mais le mélange n'évolue pas. Les concentrations des espèces chimiques ne varient plus,  $Q_r$  reste constant.

#### 2) $Q_{r, \text{initial}} < K$

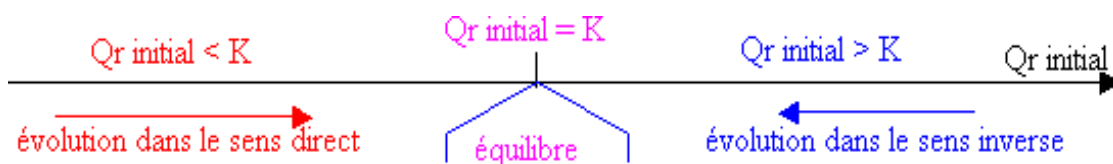


Si  $Q_{r \text{ initial}} < K$ , cela signifie que le système va évoluer de façon à ce que  $Q_r$  augmente pour tendre vers  $K$ . Il faut donc créer des espèces C et D, et consommer A et B, le système va donc évoluer dans le sens direct de l'équation de la réaction. Cette évolution s'arrêtera lorsque le quotient de la réaction atteindra la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .

### 3) $Q_{r \text{ initial}} > K$ :

Si  $Q_{r \text{ initial}} > K$ , cela signifie que le système va évoluer de façon à ce que  $Q_r$  diminue pour tendre vers  $K$ . Il faut donc créer des espèces A et B, et consommer C et D, le système va donc évoluer dans le sens inverse de l'équation de la réaction. Cette évolution s'arrêtera lorsque le quotient de la réaction atteindra la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .

### 4) Diagramme de critère d'évolution :



## III ) Application du critère d'évolution spontanée :

### 1) Réaction acido-basique :

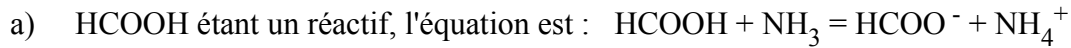
**Exercice :** On mélange les solutions suivantes :

- $V_1 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide méthanoïque de concentration  $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C_2 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_3 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution de méthanoate de sodium de concentration  $C_3 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_4 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniaque de concentration  $C_4 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- a) Calculer le quotient de réaction initial en considérant l'acide méthanoïque comme un réactif.
- b) Préciser le sens d'évolution spontanée de ce système chimique.

Données: couple  $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$  :  $pK_{A1} = 3,8$  et couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  :  $pK_{A2} = 9,2$

## Solution



Cette écriture ne donne pas le sens dans lequel la transformation aura lieu.

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$[\text{HCOOH}]_{\text{initial}} = n_1 / V = C_1 V_1 / V = 1,5 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} / 3,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{initial}} = n_2 / V = C_2 V_2 / V = 4,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} / 3,0 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-]_{\text{initial}} = n_3 / V = C_3 V_3 / V = 6,0 \cdot 10^{-2} \times 5,0 \cdot 10^{-3} / 3,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

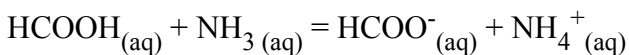
$$[\text{NH}_3]_{\text{initial}} = n_4 / V = C_4 V_4 / V = 8,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} / 3,0 \cdot 10^{-2} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Dans l'état initial, } Q_{r_{\text{initial}}} = [\text{HCOO}^-]_0 \cdot [\text{NH}_4^+]_0 / ([\text{HCOOH}]_0 \cdot [\text{NH}_3]_0)$$

$$Q_{r_{\text{initial}}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 1,3 \cdot 10^{-2} / (5,0 \cdot 10^{-3} \times 2,7 \cdot 10^{-2}) = 1,0$$

b) Sens d'évolution spontanée du système chimique ?

Il faut comparer  $Q_{r_{\text{initial}}} = 1$  et la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de réaction :



$$K = Q_{r_{\text{éq}}} = [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} / ([\text{HCOOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}})$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$K = ([\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} / [\text{HCOOH}]_{\text{éq}}) \times ([\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}})) = K_{A1} / K_{A2}$$

$$K = 10^{-3,8} / 10^{-9,2} = 10^{5,4} = 2,5 \cdot 10^5 > Q_{r_{\text{initial}}}$$

D'après le critère d'évolution spontanée, le système chimique va évoluer dans le sens direct de l'équation :  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$

## 2) Réaction d'oxydo-réduction :

**Exercice :** On mélange les espèces suivantes :

$$V_1 = 20 \text{ mL d'une solution de sulfate de fer ( III ) de concentration } C_1 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_2 = 20 \text{ mL d'une solution de sulfate de fer ( II ) de concentration } C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_3 = 10 \text{ mL d'une solution de sulfate de cuivre ( II ) de concentration } C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

10 g de poudre de cuivre.

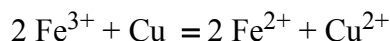
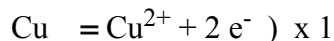
Données : couples :  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

a) Ecrire l'équation de la réaction susceptible de se produire entre le cuivre et les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

b) Calculer le quotient de réaction initial associé à cette équation.

c) Déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction où  $K = 3,8 \cdot 10^{40}$ .

**Solution** : a) Demi-équations :  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$  ) x 2



b) Dans l'état initial (avant la réaction pourtant rapide), les quantités de matière apportées sont :

$$n_1 (\text{Fe}^{3+})_{\text{initial}} = C_1 \times V_1 = 0,030 \times 20 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_2 (\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} = C_2 \times V_2 = 0,020 \times 20 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_3 (\text{Cu}^{2+})_{\text{initial}} = C_3 \times V_3 = 0,10 \times 10 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La poudre de cuivre, à l'état solide, ne figure pas dans le quotient de réaction.

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}} = n_1 / V = 6,0 \cdot 10^{-4} / 5,0 \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}} = n_2 / V = 4,0 \cdot 10^{-4} / 5,0 \cdot 10^{-2} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}} = n_3 / V = 1,0 \cdot 10^{-3} / 5,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La poudre de cuivre, à l'état solide, ne figure pas dans le quotient de réaction.

Dans l'état initial, le quotient de la réaction est :  $Q_{r,\text{initial}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}}^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}} / [\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}}^2$

$$Q_{r,\text{initial}} = (8,0 \cdot 10^{-3})^2 \times 2,0 \cdot 10^{-2} / (1,2 \cdot 10^{-2})^2 = 8,9 \cdot 10^{-3}$$

c) Déterminons le sens d'évolution spontané de la réaction, sachant que  $K = 3,8 \cdot 10^{-4}$ .

$$Q_{r,\text{initial}} = 8,9 \cdot 10^{-3} < K$$

Par conséquent, d'après le critère d'évolution spontanée, le système chimique va évoluer dans le sens direct de l'équation :  $2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

©Sciences Mont Blanc

Fiche réalisée par P.Bourton

Pour en savoir plus <http://montblancsciences.free.fr>