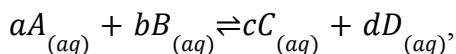


Evolution spontanée d'un système chimie

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

1- Quotient de réaction :

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



Le quotient de cette réaction Q_r , dans le sens direct, est défini par : $Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^c \times [D_{(aq)}]^d}{[A_{(aq)}]^a \times [B_{(aq)}]^b}$, tel que :

- Les concentrations des espèces en solution s'expriment en mol/L, Q_r est une grandeur sans unité,
- Pour les solides et les solvants, $[X] = 1$ lors de calcul de Q_r ,
- L'expression du quotient de réaction dépend du sens de l'écriture de l'équation de la réaction,

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

a- Activité :

On dispose de trois mélanges des espèces chimiques des couples suivant :



Le tableau ci-dessous représente les valeurs des quotients des trois mélanges à différents états,

Mélange	Bécher A	Bécher B	Bécher C
$Q_{r,i}$ à l'état initial	1	40	10
$Q_{r,t}$ à un état intermédiaire	5,4	15,6	10
$Q_{r,eq}$ à l'état final	10	10	10

b- Remarques :

On modélise une réaction par l'équation suivante : $HCOOH_{aq} + CH_3COO^-_{aq} \rightleftharpoons HCOO^-_{aq} + CH_3COOH_{aq}$:

La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[CH_3COOH][HCOO^-]}{[CH_3COO^-][HCOOH]} = \frac{[CH_3COOH][HCOO^-][H_3O^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+][HCOOH]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{4,75 - 3,75} = 10,$$

- Dans le bécher A, on remarque que Q_r augmente au cours de la réaction, alors la réaction s'évolue dans le sens direct (sens 1) et $Q_i < K$,
- Dans le bécher B, on remarque que Q_r diminue au cours de la réaction, alors la réaction s'évolue dans le sens indirect (sens 2) et $Q_i > K$,
- Dans le bécher C, on remarque que Q_r reste constante au cours de la réaction, alors le système ne s'évolue pas et $Q_i = K$,

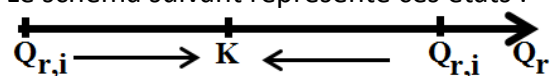
c- Conclusion :

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 $Q_{r,i} = K$, le système est en équilibre, il n'évolue dans aucun sens,
- Si $Q_{r,i} < K$, le système **évolue spontanément** dans le sens direct sens (1),
- Si $Q_{r,i} > K$, le système **évolue spontanément** dans le sens indirect sens (2),

Le schéma suivant représente ces états :



Application 1 :

On dispose d'un mélange d'un volume $V_1=10\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}$ de concentration $C_1=5.10^{-2}\text{mol/L}$, d'un volume $V_2=5\text{mL}$ d'une solution d'ammoniac $\text{NH}_{3(aq)}$ de concentration $C_2=5.10^{-2}\text{mol/L}$, d'un volume $V_3=5\text{mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq} + \text{Na}^+_{aq}$) de concentration $C_3=10^{-1}\text{mol/L}$ et d'un volume $V_4=10\text{mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-_{aq}$) de concentration $C_4=10^{-1}\text{mol/L}$:

- 1- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac,
- 2- Donner l'expression du quotient de cette réaction, puis déterminer sa valeur initiale,
- 3- Déterminer la valeur de la constante de cette équilibre,
- 4- Déterminer le sens d'évolution spontanée de ce système.

On donne : $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = pK_{A1} = 4,75$ et $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = pK_{A2} = 9,2$.

Application 2 :

On mélange à l'état initial 4.10^{-2}mol/L d'ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, 4.10^{-2}mol/L d'ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et 2.10^{-3}mol/L d'ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, puis on introduit dans un volume $V=500\text{mL}$ de cette solution un excès du fil de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$:

On considère la transformation à laquelle on associe la réaction suivante : $2\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

Sa constante d'équilibre à 25°C est $K = 3,8.10^{40}$:

- 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.

Exercice :

On mélange, dans un bécher, 0,28g de poudre de fer ; 0,65g de cadmium ; 10mL de sulfate de fer (II) en solution

($\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration 0,1mol/L ; 10mL de chlorure de cadmium ($\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^-_{(aq)}$) de concentration 0,1mol/L.

La constante d'équilibre associée à l'équation : $\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ est $K=20$:

- 1- Calculer les quantités de matière de chaque espèce dans l'état initial,
- 2- Donner l'expression littérale du quotient de réaction et calculer sa valeur dans l'état initial,
- 3- Dans quel sens va évoluer le système ?
- 4- Dresser un tableau d'avancement du système et en déduire l'avancement final,
- 5- Calculer la masse de fer et de cadmium à l'équilibre,
- 6- Quelle est le sens d'évolution du système dans les trois cas suivants :

Cas 1 : On ajoute au système précédent à l'équilibre quelques cristaux de chlorure de cadmium,

Cas 2 : On ajoute au système précédent à l'équilibre quelques cristaux de sulfate de fer (II),

Cas 3 : On ajoute au système précédent à l'équilibre un peu de poudre de fer.

On donne : $M(\text{Fe}) = 56\text{g/mol}$ et $M(\text{Cd}) = 112\text{g/mol}$.