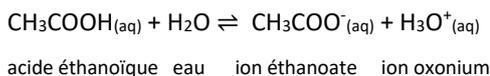


Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.
 Cours 11 : Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
 (version élèves)

B.O. État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.
 Modèle de l'équilibre dynamique. Quotient de réaction Q_r . Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$.
 Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.

I. Modèle de l'équilibre dynamique.

Lors d'une réaction de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, on constate que la réaction n'est pas totale.
 En effet, pour une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_A = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$, le pH obtenu n'est pas égal à 3, mais est supérieur à 3.



A l'équilibre, la vitesse de la réaction directe (réaction de l'eau avec l'acide éthanoïque) est égale à la vitesse de la réaction inverse (réaction de l'ion éthanoate avec l'ion oxonium). Les deux réactions continuent à se produire, mais comme leur vitesse est la même, les proportions des réactifs ne varient plus. Du point de vue macroscopique, c'est comme s'il n'y avait plus de réaction (équilibre statique), mais ce n'est qu'une apparence : les deux réactions continuent à se produire (équilibre dynamique).

1. Taux d'avancement final d'une réaction non totale.

1.1. Tableau de l'évolution du système.

- La concentration en ion $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est égale à $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ avec $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
- V est le volume de la solution et c est la concentration de CH_3COOH introduit en solution
- x_f est l'avancement final ; $x_f = 10^{-\text{pH}} \times V$ et x_{max} est l'avancement maximal ; $x_{\text{max}} = cV$

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	H_2O	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Etat initial (mol)	cV	Beaucoup	0	0
Etat intermédiaire (mol)	$cV - x$	Beaucoup	x	x
Etat final (mol)	$cV - x_f$	Beaucoup	x_f	x_f

On constate expérimentalement que $x_f < x_{\text{max}}$ alors la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau n'est donc pas totale.

1.2. Taux d'avancement final : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$

Par exemple pour la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau a un taux d'avancement final est égal à $\tau = 4 \%$ donc $\tau = 4 \%$

II. Quotient de réaction Q_r .

1. Définition du quotient de réaction.

Le quotient de réaction permet de préciser l'état du système en évolution.

- On ne tient compte dans le quotient de réaction que des espèces dissoutes. (c'est à dire pas les solides).
- On ne tient pas compte du solvant (eau).
- Les espèces dissoutes sont caractérisées par leur concentration molaire volumique $[X] = \frac{n_x}{V}$ (mol.L⁻¹)

Pour une réaction $aA_{(\text{aq})} + bB_{(\text{aq})} = cC_{(\text{aq})} + dD_{(\text{aq})}$, le quotient de réaction associé à cette réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[c]}{c^0}\right)^c \cdot \left(\frac{[d]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[a]}{c^0}\right)^a \cdot \left(\frac{[b]}{c^0}\right)^b} \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{Soit } Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Remarque : l'intérêt d'utiliser la forme $\frac{[X]}{c_0}$ est de mettre en évidence que le quotient de réaction est une grandeur sans dimension. On le verra dans les exemples suivants. Toutefois, on pourra par la suite s'affranchir de cette étape de calcul.

Le quotient de réaction est lié à une équation de réaction dans un sens donné.

2. Détermination de l'expression de Q_r en solution aqueuse homogène.

Question :

Compléter les lignes vides de chaque tableau sachant que l'on ne tient pas compte du solvant dans l'expression de Q_r .

Réaction entre	L'acide éthanóique et l'eau
Demi-équation (1)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$
Demi-équation (2)	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Equation	
Q_r	

Réaction entre	L'acide éthanóique et l'ammoniac
Demi-équation (1)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$
Demi-équation (2)	$\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(aq)}$
Equation	
Q_r	

Réaction entre	Les ions iodures I^- et l'eau oxygénée en solution aqueuse
Demi-équation (1)	$2 \text{I}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{I}_2_{(aq)} + 2\text{e}^-$
Demi-équation (2)	$\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$
Equation	
Q_r	

On ne fait apparaître l'eau car dans ces cas, l'eau est le solvant.



Attention : Dans le cas des réactions d'estérification dans lesquelles l'eau n'est pas le solvant mais un produit de la réaction, l'eau, rentre dans l'expression du quotient de réaction.

3. Détermination de l'expression de Q_r en solution aqueuse hétérogène.

Question : Ecrire l'expression de Q_r dans chaque cas, sachant que l'on ne tient pas des espèces chimiques solides dans Q_r .

Réaction entre	Réaction entre l'ion cuivre II et les ions hydroxydes
Equation	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2_{(s)}$
Q_r	

On ne fait pas apparaître les espèces chimiques solides, on leur affecte la valeur 1.

III. Quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r, eq}$.

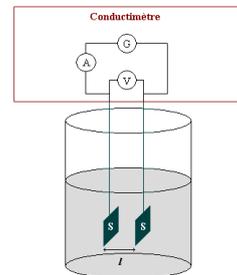
1. Définition de $Q_{r, eq}$.

$Q_{r, eq} = Q_r$ quand l'état d'équilibre du système chimique est atteint. Dans cet état les concentration $[X]_{eq}$ ne varient plus. Cet état d'équilibre est dynamique. Par la suite, il sera intéressant de comparer $Q_{r, eq}$ et Q_r

2. Détermination de la valeur de $Q_{r, eq}$ par conductimétrie. Cette partie est abordée en TP

2.1. Rappels de conductimétrie.

- Le générateur fournit une tension alternative (pour éviter les phénomènes d'électrolyse aux bornes) de fréquence $f = 1000 \text{ Hz}$.
- Une mesure de U et de I est réalisée.
- La valeur de la résistance de la solution est ainsi déterminée. $U = RI$.



- Le conductimètre donne la valeur de la conductance $G = \frac{1}{R}$ G s'exprime en Siemens (S)

- G dépend des caractéristiques de la cellule (l et S). On note k la constante de cellule. $k = \frac{S}{l}$

- $G = k\sigma$ La conductivité σ dépend :
- o des concentrations des ions en solution.
 - o d'une grandeur caractéristique de chaque ion, la conductivité molaire volumique λ .

Remarque : les conductimètres du laboratoire donnent directement la valeur de la conductivité σ en $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

2.2. Loi de Kohlraush

La loi de Kohlrausch a été établie en 1874 par Friedrich Kohlrausch. Elle énonce que, pour une solution diluée, la conductivité électrique d'un électrolyte est proportionnelle, toutes choses égales par ailleurs, à sa concentration.

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$$

Exemple : pour une solution de nitrate d'argent en solution aqueuse (en négligeant H_3O^+ et HO^-), contenant des ions argent Ag^+ et des ions nitrates NO_3^- , on peut écrire :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-]$$

3. Détermination expérimentale de $Q_{r, eq}$. Cette partie est vue en TP.

3.1. Principe.

- On introduit dans un ballon un volume V d'une solution acide de concentration c .
- On place dans la solution, la cellule du conductimètre préalablement calibré avec une solution étalon.
- On lit la valeur de la conductivité .

3.2. Détermination de $Q_{r, eq}$.

Soit l'équation de la réaction : $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$

Données fournies : c , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et λ_{A^-}

Mesure de la conductivité σ

- On écrit l'expression de la conductivité $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} + \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-]_{eq}$
- La réaction étant équimolaire, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$
- On déduit que $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} + \lambda_{\text{A}^-} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}}$

- On écrit la conservation de la matière :

$$[AH]_{eq} = [AH]_i - [A^-]_{eq}$$

$$[AH]_{eq} = c - [H_3O^+]_{eq}$$

- On en déduit l'expression de $Q_{r,eq}$ en fonction de $[H_3O^+]_{eq}$

$$Q_{r,eq} = \frac{\frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{c^0} \frac{[H_3O^+]_{eq}}{c^0}}{\frac{[AH]_{eq}}{c^0}} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot c^0} \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{c - [H_3O^+]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{c - [H_3O^+]_{eq}}$$

A partir de la valeur de σ trouvée, on trouve la valeur de $[H_3O^+]_{eq}$ avec l'expression $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$, on a la valeur de $Q_{r,eq}$.

IV. Constante d'équilibre K ($Q_{r,eq}$) associée à l'équation d'une réaction, à une température donnée.

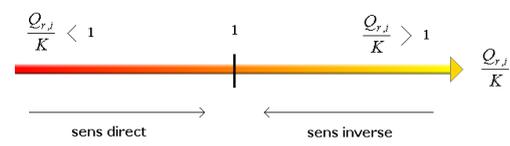
$Q_{r,eq}$ dépend-il de la composition initiale du système ? Voir TP

La valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale est indépendant vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.

Par contre le taux d'avancement final dépend des conditions initiales.

V. Critère d'évolution spontanée : étude du rapport $\frac{Q_{r,i}}{K}$

Afin de connaître le sens spontané d'une réaction, on utilise le critère suivant :



Le sens d'évolution spontané d'un système chimique est celui au cours duquel $Q_{r,i}$ tend vers K

VI. Cas d'une réaction acido-basique entre l'ion éthanoate (base) et l'acide méthanoïque (acide)



Les espèces chimiques présentes sont :

l'acide méthanoïque V_1 le méthanoate de sodium V_2 l'acide éthanoïque V_3 l'éthanoate de sodium V_4

Le volume total est $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

La constante d'équilibre de cette réaction est $K = Q_{r,eq} = 10$ et les solutions ont la même concentration $c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On veut déterminer la valeur du rapport $\frac{Q_{r,i}}{K}$ pour différentes conditions expérimentales.

Dans un deuxième temps, on détermine l'expression de $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{\frac{[CH_3COOH] [HCOO^-]}{c^0} \frac{[HCOO^-]}{c^0}}{\frac{[HCOOH] [CH_3COO^-]}{c^0}} \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [HCOO^-]}{[HCOOH] \cdot [CH_3COO^-]} = \frac{\frac{cV_3 \times cV_2}{V} \times \frac{cV_2}{V}}{\frac{cV_1 \times cV_4}{V} \times \frac{cV_4}{V}} = \frac{V_3 \times V_2}{V_1 \times V_4}$$

A partir de la relation établie ci-dessus, compléter le tableau suivant.

En déduire quel sera le sens spontané de la réaction chimique.

Mélange	1	2	3
V_1 (mL) HCOOH acide méthanoïque	10,0	2,0	2,0
V_2 (mL) HCOO ⁻ ion méthanoate	10,0	10,0	10,0
V_3 (mL) CH ₃ COOH acide éthanoïque	10,0	20,0	20,0
V_4 (mL) CH ₃ COO ⁻ ion éthanoate	10,0	2,0	10,0
$Q_{r,i}$			
K			
$\frac{Q_{r,i}}{K}$			
Sens d'évolution			