

THEME CTM : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE

EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME CHIMIQUE

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, avec une application dans le domaine de l'oxydo-réduction (cas des piles).

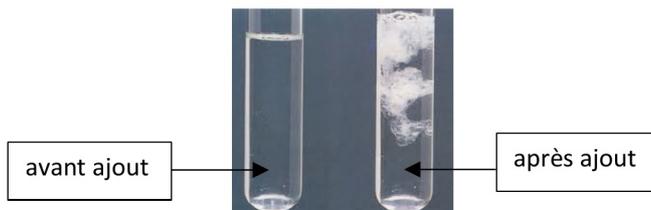
I/ Transformation non totale.

1. Approche expérimentale.

Expérience 1 :

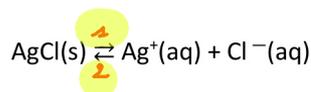


Tests pour mettre en évidence la présence des ions Ag^+ et Cl^- en solution (tests 1 et 2)



Pour certaines transformations, le réactif limitant n'est pas totalement consommé dans l'état final ; c'est le cas lors de l'expérience 1 : on introduit du chlorure d'argent AgCl(s) (solide blanc qui noircit à la lumière) dans de l'eau ; il reste du solide dans l'état final, il n'a donc pas été totalement consommé.

La transformation peut être modélisée par une réaction d'équation :



Introduisons dans deux tubes à essais un peu de la solution obtenue :

- test 1 : on ajoute une solution contenant des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$: un précipité blanc de AgCl(s) se forme *il y avait donc des $\text{Ag}^+(\text{aq})$ dans le tube*
- test 2 : on ajoute une solution contenant des ions chlorure $\text{Ag}^+(\text{aq})$: un précipité blanc de AgCl(s) se forme *présence de $\text{Cl}^-(\text{aq})$*

? Que nous montrent ces deux expériences ?

*Il s'est bien formé $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ lors de l'expérience 1 (évolution du système dans le sens 1)
 Dans les tests 1 et 2, $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ réagissent ensemble pour former AgCl(s) (évolution du système dans le sens 2)*

2. Équilibre dynamique.

Transformation totale	Transformation non totale
Les réactifs A et B réagissent entre eux pour former les produits C et D selon une réaction modélisée par l'équation : $A + B \rightarrow C + D$	Les réactifs A et B réagissent entre eux pour former les produits C et D et simultanément, les produits réagissent pour former les réactifs : $A + B \rightleftharpoons C + D$
La simple flèche \rightarrow signifie que la réaction n'a lieu que dans le sens direct	La double flèche \rightleftharpoons signifie que la réaction peut avoir lieu dans le sens direct \rightarrow et dans le sens inverse \leftarrow
Dans l'état final, le réactif limitant (par exemple A) a totalement disparu : présence de B, C et D	Dans l'état final, il reste du réactif limitant : présence de TOUTES les espèces A, B, C et D C'est un état d'EQUILIBRE
L'avancement final est égal à l'avancement maximal : $X_f = X_{\max}$	L'avancement final est inférieur à l'avancement maximal : $X_f < X_{\max}$

Dans le cas d'une transformation non totale :

- À l'état final, TOUS les réactifs et produits coexistent et leur quantité de matière ne varie plus : on parle d'équilibre chimique.
- Cet état d'équilibre est un **équilibre dynamique** : La vitesse de disparition de chaque espèce chimique dans un sens est alors égale à sa vitesse de formation dans l'autre sens.

3. Taux d'avancement final.

Le taux d'avancement final τ (tau) est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

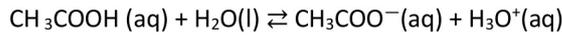
$$\tau = \frac{x_f \text{ (mol)}}{x_{\max} \text{ (mol)}}$$

C'est une valeur sans dimension qui peut être exprimée en pourcent.



- si $\tau = 1$, alors $x_f = x_{\max}$: la transformation est totale.
- si $\tau < 1$, alors $x_f < x_{\max}$: la transformation n'est pas totale

? Un volume $V_A = 1,00 \text{ mL}$ d'acide éthanóique pur est versé dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0 \text{ mL}$. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée ; une réaction se produit, modélisée par l'équation :



Le pH de la solution est égal à 3,1.

Données : acide éthanóique $M = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $d = 1,05$ On rappelle : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Calculer x_{\max} et x_f ; en déduire la valeur de τ et le caractère total ou non de la transformation.

METHODE : x_{\max} se calcule à partir d'un tableau d'avancement (TA), en recherchant le réactif limitant (RL)
 x_f se calcule à partir d'une donnée expérimentale concernant l'état final (EF) : ici, pH

	HA	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
Etat initial	0	n_i (excès (solvant))	0	0
EF théorique	x_{\max}	$n_i - x_{\max}$	"	x_{\max}
EF réel	x_f	$n_i - x_f$	"	x_f

\Rightarrow HA est RL (H₂O étant en excès) donc $n_i - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_i$, que l'on peut calculer à partir de V_A , d et M
 $\Rightarrow x_f = (n_{\text{H}_3\text{O}^+})_f$, que l'on peut calculer à partir du pH

* Calcul de n_i : $n_i = \frac{m_{\text{HA}}}{M_{\text{HA}}}$ avec $m_{\text{HA}} = \rho \times V_A = d \times \rho_{\text{eau}} \times V_A$
 donc $n_i = \frac{d \times \rho_{\text{eau}} \times V_A}{M}$ $\Delta \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} = 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Δ on introduit V_A mL de HA pur
 AN: $n_i = \frac{1,05 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ L}}{60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$ Δ sur (2)

* Calcul de x_{\max} : $x_{\max} = n_i = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$ Δ c'est le volume total du mélange final

* Calcul de x_f : $x_f = (n_{\text{H}_3\text{O}^+})_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 10^{-\text{pH}} \times V$
 AN: $x_f = 10^{-3,1} \times 500,0 \times 10^{-3} = 3,97 \times 10^{-4} \text{ mol}$

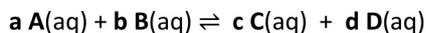
* Calcul de τ : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{3,97 \times 10^{-4}}{1,75 \times 10^{-2}} \approx 0,02$ soit environ 2%
 \Rightarrow transp. pas totale (elle est même très limitée !)

II/ Sens d'évolution spontanée.

1. Quotient de réaction Q_r et constante d'équilibre K .

Le quotient de réaction Q_r est une grandeur sans unité qui caractérise le système chimique dans un état donné.

Pour une transformation chimique en solution aqueuse modélisée par la réaction d'équation :



où a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B et des produits C, D, le quotient de réaction s'écrit :

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

On en déduit une expression simplifiée :



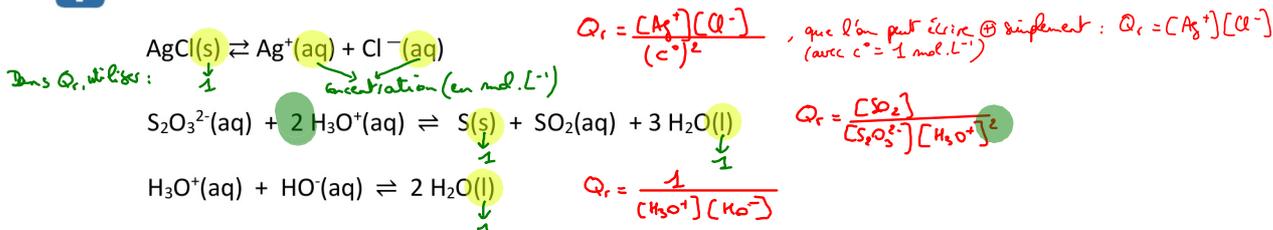
$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ en utilisant les concentrations molaires, en mol.L}^{-1}; Q_r \text{ est sans unité}$$

Remarque : les grandeurs qui interviennent dans le quotient de réaction sont des activités (hors programme) ; dans le cas des solides, des liquides et en particulier du solvant $H_2O(l)$, l'activité est égale à 1 \Rightarrow on utilisera donc dans l'expression de Q_r uniquement les espèces dissoutes (repérées par (aq)) ; Le cas des gaz est hors programme.



Il faut impérativement préciser l'état physique des espèces dans l'équation de la réaction : (s), (l) ou (aq)

? Écrire l'expression du quotient de réaction associé aux transformations chimiques modélisées par les équations suivantes :



Si l'état final est un état d'équilibre, la valeur du quotient de réaction dans cet état **est indépendante de la composition initiale** du système chimique ; elle ne dépend que de la température, et on peut trouver sa valeur dans des tables de données chimiques.

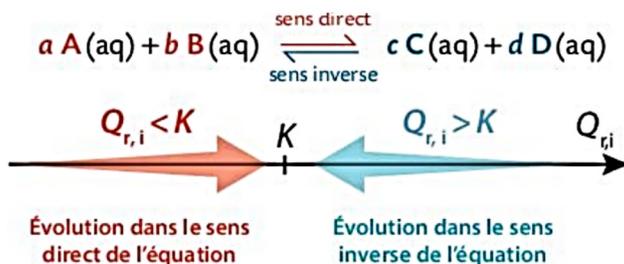
Le quotient de réaction dans cet état d'équilibre est appelé **constante d'équilibre** et est noté K (ou $K(T)$) :



$$K = Q_{r,eq}$$

2. Critère d'évolution spontanée d'un système.

- Tant qu'un système chimique n'a pas atteint son état d'équilibre dynamique, il évolue spontanément de telle sorte que son quotient de réaction Q_r atteigne la valeur de la constante d'équilibre K .
- À une température donnée, la comparaison du quotient de réaction dans l'état initial, $Q_{r,i}$ et de la constante d'équilibre K permet de **prévoir le sens d'évolution spontanée du système** :



- Si $Q_{r,i} < K$: le système chimique évolue dans le sens direct ;
- Si $Q_{r,i} > K$: le système chimique évolue dans le sens inverse ou indirect ;
- Si $Q_{r,i} = K$: l'état initial est un état d'équilibre, le système n'évolue pas.



Pour la réaction d'équation $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$ la constante d'équilibre à 25°C vaut $K = 3,2$. Comment va évoluer le système chimique représenté sur la photo ci-contre ?

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_i &= 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_i &= 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{3+}]_i &= 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$



METHODE : il faut calculer $Q_{r,i}$ et comparer sa valeur à celle de K .

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i [\text{Fe}^{2+}]_i} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-2} \times 1,0 \cdot 10^{-1}} = 10^{-1}$$

$Q_{r,i} < K \Rightarrow$ le système va évoluer dans le sens direct, c'est à dire dans le sens de formation de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Ag}(\text{s})$

prendre les valeurs dans l'EI



Pour la réaction $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ la constante d'équilibre à 25°C vaut $K = 1,7 \times 10^{-5}$. On donne la composition initiale d'un système :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i = 6,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans quel sens le système chimique étudié va-t-il spontanément évoluer ?

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i} = \frac{6,0 \cdot 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^{-5}}{6,0 \cdot 10^{-6}} = 10^{-3}$$

$Q_{r,i} > K \Rightarrow$ évolution du système dans le sens inverse
 \Rightarrow dans l'EI, il y a davantage de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ que dans l'EI