

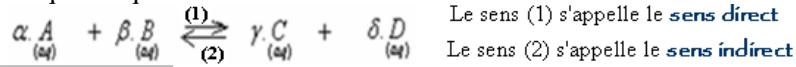
هذا الملف تم تحميله من Talamid.ma

Evolution spontanée d'un système chimique

I-Quotient de la réaction et constante d'équilibre :

1) Rappel :

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



Le quotient de cette réaction $Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$: C'est une grandeur sans unité.

A l'équilibre les concentrations molaires des espèces chimiques deviennent constantes et le quotient de la réaction prend une valeur constante qui s'appelle la constante d'équilibre K.

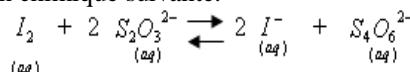
$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^\gamma [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta}$$

C'est une grandeur sans unité qui ne dépend que de la température.

2) Détermination de la constante d'équilibre :

On considère un mélange de volume V qui contient les ions $S_2O_3^{2-}$ les ions $S_4O_6^{2-}$ et diiode $I_2(aq)$.

Ce système est le siège de la réaction chimique suivante:



On donne la concentration molaire initiale de chaque espèce dans le mélange:

$$\begin{aligned} [I_2]_i &= 0,2 \text{ mol/L} & [S_2O_3^{2-}]_i &= 0,3 \text{ mol/L} \\ [I^-]_i &= 0,5 \text{ mol/L} & [S_4O_6^{2-}]_i &= 0,02 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

a) Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction.

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre à l'état initial.

c) Calculer la valeur de la constante d'équilibre à l'intant t telle que: $[I_2]_t = 0,15 \text{ mol/L}$

Réponse:

a)

$$b) Q_{r,i} = \frac{[I^-]^2 \times [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] \times [S_2O_3^{2-}]^2} \quad Q_r = \frac{(0,5)^2 \times (0,02)}{(0,2) \times (0,3)^2} \approx 0,28$$

c) Tableau d'avancement:

Equation de la réaction	I_2	$+ 2 S_2O_3^{2-}$	\rightleftharpoons	$2 I^-$	$+ S_4O_6^{2-}$
états	Concentrations molaires (en mol/L)				
Etat initial	0,2	0,3		0,5	0,02
Etat de transformation	$0,2 - \frac{x}{V}$	$0,3 - 2 \cdot \frac{x}{V}$		$0,5 + 2 \cdot \frac{x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$

On a : $[I_2] = 0,2 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol/L} \Rightarrow \frac{x}{V} = 0,2 - 0,15 = 0,05 \text{ mol/L}$

$$Q_r = \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{(0,5 + 2 \cdot 0,05)^2 \cdot (0,02 + 0,05)}{(0,2 - 0,05) \cdot (0,3 - 2 \cdot 0,05)^2} = \frac{0,6^2 \cdot 0,07}{0,15 \cdot 0,2^2} = 4,2$$

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

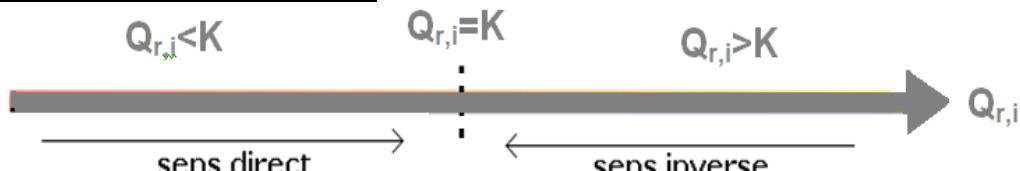
1) Généralisation:

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 : $Q_r = K$, le système est en équilibre, il n'évolue dans aucun sens.
- Si $Q_r < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct sens (1), sens qui fait augmenter Q_r
- Si $Q_r > K$, le système évolue spontanément dans le sens indirect sens (2), sens qui fait diminuer Q_r

Diagramme de critère d'évolution spontanée d'un système:



Remarque : Si la constante d'équilibre $K > 10^4$, la réaction est totale, dans ce cas on utilise une seule flèche dans l'équation de la réaction.

2) Application 1 :(cas d'une réaction acido-basique).

On mélange :

-Un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $c_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

-Un volume $V_2 = 5 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $c_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

-Un volume $V_3=5\text{mL}$ d'une solution d'acétylate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) de concentration $c_3=10^{-1}\text{mol/L}$
-Un volume $V_4=10\text{mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $c_4=10^{-1}\text{mol/L}$.

On donne l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac.



1) a) Donner l'expression du quotient de cette réaction.

b) déterminer sa valeur initiale.

2) Déterminer la valeur de la constante de cette équilibre.

3) Déterminer le sens d'évolution spontanée de ce système.

On donne : pour le couple : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- \quad pK_{A1} = 4,8$,

pour le couple: $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \quad pK_{A2} = 9,2$

-----réponses-----

$$1) \text{ a) } Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i \times [\text{NH}_3]_i}$$

b) On a : $n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_1 V_1$, $n_i(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_3 V_3$

$n_i(\text{NH}_4^+) = c_4 V_4$, $n_i(\text{NH}_3) = c_2 V_2$

Donc les concentrations initiales: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = \frac{c_3 V_3}{V}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{c_1 V_1}{V}$

$$[\text{NH}_4^+]_i = \frac{c_4 V_4}{V} \quad , \quad [\text{NH}_3]_i = \frac{c_2 V_2}{V}$$

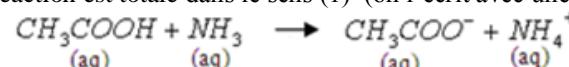
avec: $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

$$Q_{r,i} = \frac{c_3 V_3 \times c_4 V_4}{c_1 V_1 \times c_2 V_2} = \frac{10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1} \times 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-3}} = 4$$

$$2) \quad K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9,2 - 4,8} = 2,5 \cdot 10^4$$

$$3) \quad \begin{cases} Q_r = 4 \\ K = 2,5 \cdot 10^4 \end{cases} \Rightarrow Q_r < K \quad . \text{ Le système évolue dans le sens direct sens (1).}$$

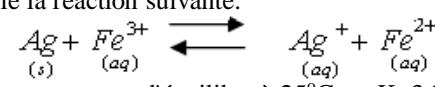
En plus dans ce cas on a: $K > 10^4$, la réaction est totale dans le sens (1) (on l'écrit avec une seule flèche).



3) Application 2:(cas d'une réaction d'oxydo-réduction).

On mélange à l'état initial 10^{-2}mol d'ions Fe^{3+} $5 \cdot 10^{-2}\text{mol}$ d'ions Ag^+ et $2 \cdot 10^{-2}\text{mol}$ d'ions Fe^{2+} , puis on introduit dans un volume $V=500\text{mL}$ de cette solution un fil d'argent.

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



sa constante d'équilibre à 25°C est $K=3,2$

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.

-----réponses-----

$$1) \text{ on a: } Q_r = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{\frac{5 \cdot 10^{-2}}{0,5} \times \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,5}}{\frac{10^{-2}}{0,5}} = \frac{0,1 \times 0,04}{0,02} = 0,2 \quad \text{et:} \quad K = 3,2$$

$Q_r < K$ donc: Le système évolue dans le sens direct.

2)

Equation de la réaction		Quantité de matière (en mol)			
états	avancement	$\text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$	$\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$	Ag^+	Fe^{2+}
Etat initial	0	n_o	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Etat de transformation	x	$n_o - x$	$10^{-2} - x$	$5 \cdot 10^{-2} + x$	$2 \cdot 10^{-2} + x$
Etat d'équilibre	x_{eq}	$n_o - x_{eq}$	$10^{-2} - x_{eq}$	$5 \cdot 10^{-2} + x_{eq}$	$2 \cdot 10^{-2} + x_{eq}$

3) la constante d'équilibre $K = \frac{[Ag^+]_{eq} \cdot [Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{3+}]_{eq}} = \frac{\frac{5 \cdot 10^{-2} + x_{eq}}{0,5} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2} + x_{eq}}{0,5}}{\frac{10^{-2} - x_{eq}}{0,5}} = 3,2$

$$\Rightarrow \frac{(5 \cdot 10^{-2} + x_{eq})(2 \cdot 10^{-2} + x_{eq})}{10^{-2} - x_{eq}} = 1,6$$

$$x_{eq}^2 + 1,67x_{eq} - 0,015 = 0 \Rightarrow \sqrt{\Delta} = \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015}$$

$$x_{eq} = \frac{-1,67 + \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015}}{2} \approx 8,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{eq} = \frac{-1,67 - \sqrt{(1,67)^2 + 4 \times 0,015}}{2} = -1,68 \text{ mol} < 0 \quad \text{Impossible car } x_{eq} > 0$$

4) $[Fe^{3+}] = \frac{n(Fe^{3+})}{V} = \frac{10^{-2} - x_{eq}}{0,5} = \frac{10^{-2} - 8,9 \times 10^{-3}}{0,5} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$[Fe^{2+}] = \frac{n(Fe^{2+})}{V} = \frac{2 \times 10^{-2} + x_{eq}}{0,5} = \frac{2 \times 10^{-2} + 8,9 \times 10^{-3}}{0,5} = 5,78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Ag^+] = \frac{n(Ag^+)}{V} = \frac{5 \times 10^{-2} + x_{eq}}{0,5} = \frac{5 \times 10^{-2} + 8,9 \times 10^{-3}}{0,5} \approx 0,12 \text{ mol/L}$$

Or la température est constante : $K = \frac{[Ag^+]_{eq} \cdot [Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{3+}]_{eq}} = \frac{0,12 \times 5,78 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-3}} \approx 3,2$ elle a la même valeur précédente

Sbiro Abdelkrim

mercredi 6 Février 2019