

Objectifs:

Trouver le critère d'évolution spontanée d'un système chimique à partir d'expériences en réinvestissant les connaissances relatives aux réactions acide-base et aux équilibres chimiques.

Appliquer ce critère aux réactions d'oxydoréduction en particulier.

I. RÉACTIONS ACIDO-BASIQUE

La manipulation proposée met en jeu des solutions dans lesquelles interviennent deux couples acide/base pour lesquels les pK_A sont donnés ci-dessous :



On dispose de 4 solutions aqueuses S_1, S_2, S_3, S_4 de concentrations identiques $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$:

- S_1 : Solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$)
- S_2 : Solution aqueuse d'ammoniac appelée ammoniacque ($\text{NH}_3(\text{aq})$)
- S_3 : Solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$)
- S_4 : Solution aqueuse de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$)

1) Manipulation.

On se propose de suivre l'évolution de deux mélanges A et B.

Préparer les mélanges N°A et N°B décrits dans le tableau ci-dessous.

Constituants du mélange	Mélange N° A	Mélange N° B
Solution aqueuse de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$)	$V_1 = V = 10 \text{ mL}$	$V_1 = V = 2,0 \text{ mL}$
Solution aqueuse d'ammoniac appelée ammoniacque (NH_3)	$V_2 = V = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10, V = 20 \text{ mL}$
Solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$)	$V_3 = V = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10, V = 20 \text{ mL}$
Solution aqueuse de carbonate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$)	$V_4 = V = 10 \text{ mL}$	$V_4 = V = 2,0 \text{ mL}$
	$V_{\text{total}} = 40 \text{ mL}$	$V_{\text{total}} = 44 \text{ mL}$
	$\text{pH}_A =$	$\text{pH}_B =$

a) Homogénéiser. Mesurer le pH de chaque mélange. Inscrivez la valeur dans le tableau ci-dessus.

2) Questions.

a) Quelle est l'équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire entre les espèces de ces deux couples ?

b) Cette écriture préjuge-t-elle du sens dans lequel a lieu la transformation ?

c) Calculer la constante d'équilibre K associée à la réaction où $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ est écrit à gauche

Rem : si on l'écrivait dans l'autre sens, la constante d'équilibre serait $K' = 1/K$.

POUR LE MELANGE A

a) Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial du système après mélange ($V_{\text{total}} = 40 \text{ mL}$).

b) Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système, Q_r tend vers K , prévoir le sens d'évolution (direct ou inverse) du système en utilisant la valeur de $Q_{r,i}$.

c) - Y a-t-il lieu de prévoir un accroissement ou une diminution des concentrations molaires de $[\text{NH}_4^+(\text{aq})]$ et $[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$

- Y a-t-il lieu de prévoir un accroissement ou une diminution des concentrations molaires de $[\text{NH}_3(\text{aq})]$ et $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$

- Comment varie le rapport $\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$ et $\frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}$?

d) - Calculez le rapport $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_i}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_i}$ pour le mélange considéré ($V_{\text{total}} = 40 \text{ mL}$)

- Calculez le rapport $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_{\text{equ}}}$ pour le mélange considéré ($V_{\text{total}} = 40 \text{ mL}$)

- Comparer $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_i}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_i}$ et $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_{\text{equ}}}$. Le système a-t-il évolué dans le sens prévu ?

AIDE : Pour calculer $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_{\text{equ}}}$, **utilisez l'expression donnant:** $K_{A1} = \frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}} [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_{\text{equ}}}$

POUR LE MELANGE B

a) Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial du système après mélange ($V_{\text{total}} = 44 \text{ mL}$).

b) Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système, Q_r tend vers K , prévoir le sens d'évolution (direct ou inverse) du système en utilisant la valeur de $Q_{r,i}$.

c) - Y a-t-il lieu de prévoir un accroissement ou une diminution des concentrations molaires de $[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]$ et $[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$

- Y a-t-il lieu de prévoir un accroissement ou une diminution des concentrations molaires de $[\text{NH}_{3(\text{aq})}]$ et $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$

- Comment varie le rapport $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]}$ et $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$?

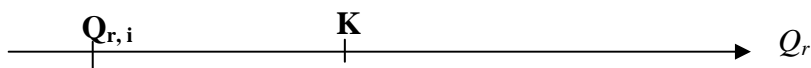
d) - Calculez le rapport $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_i}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_i}$ pour le mélange considéré ($V_{\text{total}} = 44 \text{ mL}$)

- Calculez le rapport $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_{\text{equ}}}$ pour le mélange considéré ($V_{\text{total}} = 44 \text{ mL}$)

- Comparer $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_i}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_i}$ et $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4(\text{aq})}^+]_{\text{equ}}}$. Le système a-t-il évolué dans le sens prévu ?

II. STRUCTURATION : CRITERE D'EVOLUTION.

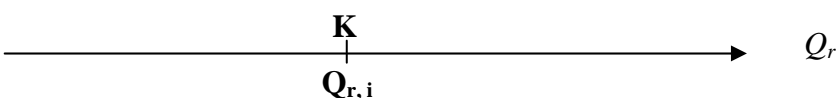
Dans quel sens a évolué le système chimique lorsque $Q_{r,i} < K$? Noter ce sens sur le graphique ci-dessous entre $Q_{r,i}$ et K .



Comment a évolué le système chimique lorsque $Q_{r,i} > K$? Noter ce sens sur le graphique ci-dessous entre $Q_{r,i}$ et K .



Y aurait-il évolution si le système était dans un état tel que $Q_{r,i} = K$?



III. APPLICATION DU CRITERE D'EVOLUTION AUX REACTIONS D'OXYDOREDUCTION :

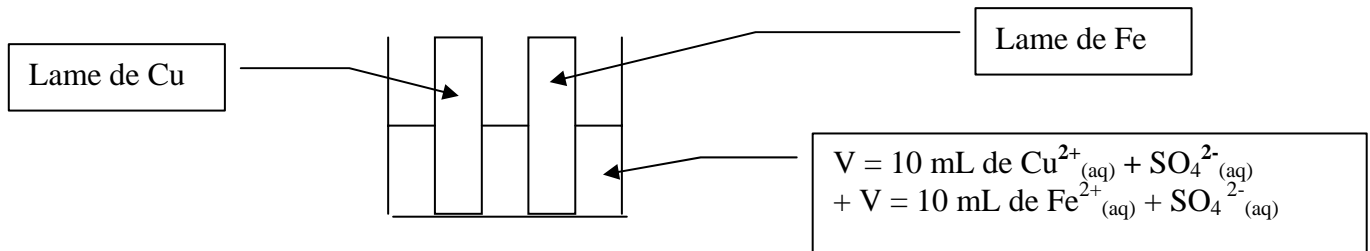
Système chimique constitué des 2 couples redox $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

1) Expérience 1.

Plonger une plaque de cuivre et une plaque de fer dans le mélange constitué par :

- $V = 10 \text{ mL}$ de solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration apportée $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V = 10 \text{ mL}$ de solution aqueuse de sulfate de fer II de concentration apportée $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

(Éventuellement, ajouter de la poudre de fer pour accélérer la transformation chimique).



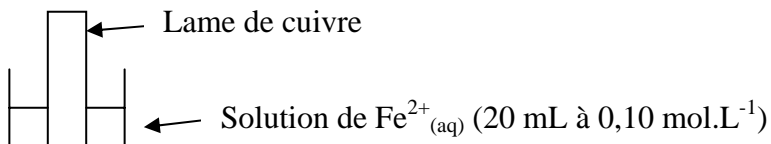
a) Qu'observe-t-on ?

b) Quelle est la réaction chimique qui se produit ? (Sa constante d'équilibre vaut $K_1 = 10^{26}$)

c) Pouvait-on prévoir cette évolution ?

2) Expérience 2.

Plonger une seule lame de cuivre dans une solution de sulfate de fer II.



a) Qu'observe-t-on ?

b) Ecrire l'équation **envisageable** de la réaction.

DONNEES : Constante de réaction : $K_2 = 10^{-26}$ avec : $K_2 = 1/ K_1$

c) Calculer $Q_{r,i}$

d) Utiliser le critère d'évolution pour conforter les observations expérimentales.

IV. APPLICATION DU CRITERE D'EVOLUTION AUX REACTIONS D'OXYDOREDUCTION :

Système chimique constitué des 2 couples redox $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$

1) Quelle réaction chimique est susceptible de se produire entre les espèces de ces couples ?

(Ecrire $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ à gauche, la constante d'équilibre est alors $K = 10^{7,6} = 4,0.10^7$)

Rem : Si on l'écrivait dans l'autre sens, la constante d'équilibre serait $K' = 1 / K$

Ecrire d'abord les $\frac{1}{2}$ équations électroniques

2) Préparer dans 2 béchers les mélanges suivant :

		BECHER N°1				
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ à $C_0 = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_0 = 1,0 \text{ mL}$	$V_1 = 11 \text{ mL}$	$V_{\text{total}} = 22 \text{ mL}$			
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = 100.C_0$	$V = 10.V_0 = 10,0 \text{ mL}$					
		BECHER N°2				
$\text{I}_{2(\text{aq})}$ à $C_0 = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_0 = 1,0 \text{ mL}$	$V_2 = 11 \text{ mL}$				
$\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = 100.C_0$	$V = 10.V_0 = 10,0 \text{ mL}$					

3) Quelle est la couleur de la solution de chaque bécher ?

4) Mélanger les deux béchers.

5) Quelle est la couleur de la solution obtenue ? A quelle espèce est-elle due ?

6) Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial après mélange.

7) a) Quel est le sens d'évolution prévisible par application du critère d'évolution d'un système chimique ?

b) Correspond-il à celui observé expérimentalement ?

MATERIEL PAR GROUPE:

- 1 éprouvette graduée de 25 mL ;
- 1 éprouvette graduée de 10 mL ;
- 4 béchers de 100 mL ;
- 4 béchers de 50 mL ;
- 1 pH-mètre et ses accessoires ; tampons pH = 7 et 10
- 1 pipette graduée pour mesurer 2 mL (ou pipette jaugée)
- Eau distillée ou déminéralisée
- 1 lame de cuivre
- 1 lame de fer
- limaille de fer

PRODUITS AU BUREAU:

- 500 mL d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 1L d'une solution d'ammoniaque (NH_3) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. .
- 1L d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 500 mL d'une solution de carbonate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. .
- 250 mL d'une solution ACIDIFIEE de chlorure de fer III ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 1L d'une solution de sulfate de fer II ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 250mL d'une solution de sulfate de fer II ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- 250 mL d'une solution de diiode (I_2) à $1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- 500 mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- 500 mL d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

MATERIEL AU BUREAU:

- 10 béchers de 250 mL
- marqueur