

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 3A. Evolution spontanée d'un système chimique

CHAP 7A-ACT EXP Critère d'évolution

1. BUT :

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

2. REACTION 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 :

Couple 1: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ $pK_{A1} = 9, 2$ $K_{A1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Couple 2: $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $pK_{A2} = 10, 3$ $K_{A2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$

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 ammoniaque ($\text{NH}_3(\text{aq})$)
- S_3 : Solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$)
- S_4 : Solution aqueuse de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$)

2.1. 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 en annexe.

a) Homogénéiser. Mesurer le pH de chaque mélange. Inscrivez les valeurs dans le tableau en l'annexe

2.2. 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 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 .

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 ($V_{\text{total}} = 40 \text{ mL}$)

2/3

- 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 la formule : $\text{pH}_A = \text{pK}_{A1} + \log\left(\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4^+(\text{aq})}]_{\text{equ}}}\right)$

POUR LE MELANGE B

a) Calculez 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 ?

AIDE : Pour calculer $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4^+(\text{aq})}]_{\text{equ}}}$, utilisez la formule : $\text{pH}_B = \text{pK}_{A1} + \log\left(\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{equ}}}{[\text{NH}_{4^+(\text{aq})}]_{\text{equ}}}\right)$

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

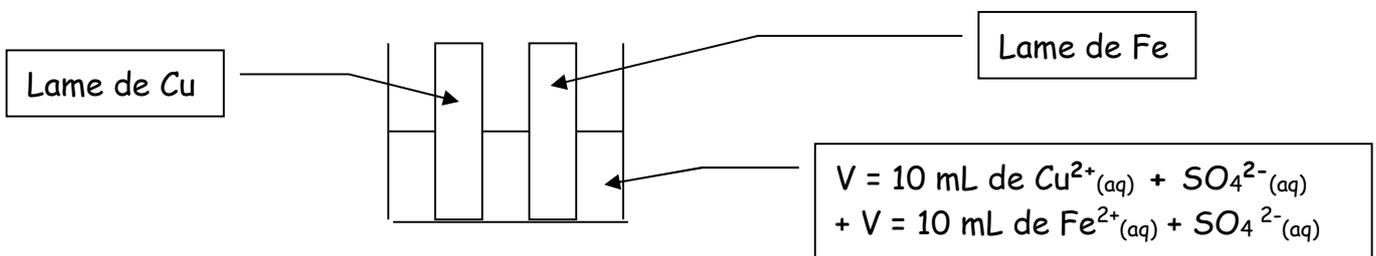
Système chimique constitué des 2 couples redox $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$.

3.1. 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).



3/3

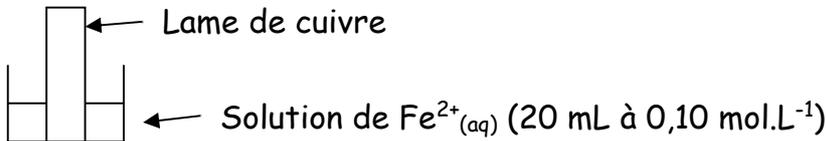
a) Qu'observe-t-on ?

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

c) Pouvait-on prévoir cette évolution ?

3.2. 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 : $K_2 = 10^{-26} \approx 0$ avec : $K_2 = 1 / K_1$

c) Calculer $Q_{r,i}$

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

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

Système chimique constitué des 2 couples redox Fe³⁺(aq)/Fe²⁺(aq) et I₂(aq)/I⁻(aq)

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

(Ecrire Fe³⁺(aq) à gauche, la constante d'équilibre est alors $K = 10^{7,6} = 4,0 \cdot 10^7$)

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		
Fe ²⁺ (aq) à C ₀ = 1,0 · 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	V ₀ = 1,0 mL	V ₁ = 11 mL	V _{total} = 22 mL
Fe ³⁺ (aq) à C = 0,10 mol.L ⁻¹ = 100 · C ₀	V = 10 · V ₀ = 10,0 mL		
	BECHER N°2		
I ₂ (aq) à C ₀ = 1,0 · 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	V ₀ = 1,0 mL	V ₂ = 11 mL	
I ⁻ (aq) à C = 0,10 mol.L ⁻¹ = 100 · C ₀	V = 10 · V ₀ = 10,0 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 ?

Aide : Le diode concentré est brun rouge

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 ?