

Evolution spontanée d'un système chimique

1. Objectifs

- Vérifier qu'un système tend vers un état d'équilibre, ce qui revient à dire que Q_r tend vers K .
- Dégager un critère général d'évolution spontanée.

Trois situations sont possibles :

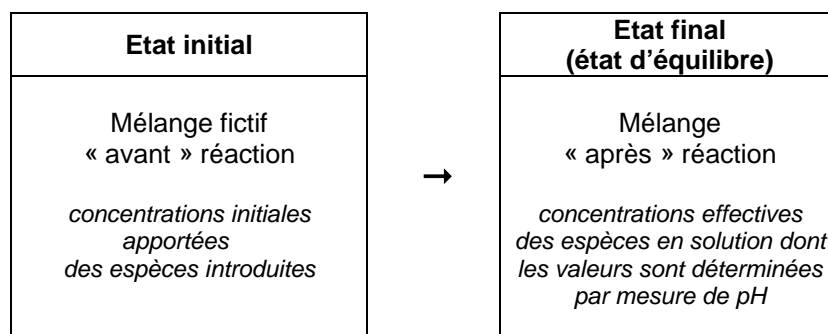
$Q_{r,i} < K$: le sens spontané de la transformation est le sens direct ; la transformation s'accompagne spontanément de la consommation des réactifs et de la formation des produits.	
$Q_{r,i} > K$: le sens spontané de la transformation est le sens inverse ; la transformation s'accompagne spontanément de la formation des « réactifs » et de la consommation des « produits ».	
Il existe un état singulier du système pour lequel : $Q_{r,i} = Q_{r,éq.} = K$; le système n'évolue pas macroscopiquement ; l'état d'équilibre du système est atteint	

2. Présentation de la démarche

Pour une transformation donnée, associée à une seule réaction chimique et dans plusieurs situations expérimentales :

- calculer, à partir des concentrations apportées des espèces intervenant, le quotient de réaction, $Q_{r,i}$ dans l'état initial du système ;
- prévoir l'évolution du système en comparant $Q_{r,i}$ et $Q_{r,éq.} = K$, sachant que quel que soit l'état initial du système, Q_r tend vers K ;
- vérifier expérimentalement (par une mesure de pH) et par un raisonnement que la prévision concernant le sens d'évolution du système était correcte.

On peut schématiser la transformation comme suit :



3. Choix de la transformation

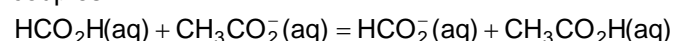
Il faut une transformation suffisamment rapide pour que l'état d'équilibre du système soit atteint quasi instantanément, d'où le choix des réactions acido-basiques.

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

Couple 1 : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ $pK_{A1} = 4,8$ $K_{A1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Couple 2 : $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{HCO}_2^-(\text{aq})$ $pK_{A2} = 3,8$ $K_{A2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$

On peut écrire une équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire entre ces deux couples :



Cette écriture ne préjuge pas du sens dans lequel a lieu la transformation.

Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre $K = K_{A2} / K_{A1} = 10$

4. Expérience

- Préparer les mélanges décrits dans le tableau ci-dessous.
- Homogénéiser. Mesurer la valeur du pH de chaque solution.

Mélange	1	2
V ₁ (acide éthanoïque)	10	20
V ₂ (éthanoate de sodium)	10	1
V ₃ (acide formique)	10	5
V ₄ (formiate de sodium)	10	10
pH mesuré		

Les volumes sont exprimés en mL

5. Interprétation

Pour chaque mélange, suivre les étapes du raisonnement ci-dessous et conclure.

- **Première étape : calcul du quotient de réaction dans l'état initial du système après mélange fictif « avant » réaction**
- **Deuxième étape : Sachant que, quel que soit l'état initial d'un système, Q_r tend vers K, prévoir l'évolution du système** : on étudiera l'évolution du rapport $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$
- **Troisième étape : vérifier cette évolution grâce à la mesure du pH du mélange considéré**

5. Prolongement : détermination qualitative du sens d'évolution d'un système siège d'une réaction d'oxydo-réduction

- Préparer :
- solution S1 : solution de diiode, I₂, $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'iodure de potassium $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- solution S2 : solution d'ions fer(II), (solution de sel de Mohr acidifiée), $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'ions fer(III), (solution de sulfate de fer(III)), $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Prévoir le sens d'évolution de la transformation lors du mélange de 5 mL de la solution S1 et de 5 mL de la solution S2, sachant qu'à la réaction des ions fer(III) avec les ions iodure est associée une constante d'équilibre : $K = 10^{4,7}$, l'équation de la réaction étant écrite avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possible.
- Réaliser l'expérience : mélanger 5 mL de solution S1 avec 5 mL de solution S2. Chauffer légèrement car la transformation est lente.
- Observer.
- Les observations valident-elles la prévision ?