

Chapitre 6 : Évolution spontanée d'un système chimique

الوحدة 6 : التطور التلقائي لمجموعة كيميائية



❖ Situation-problème :

La patine noble des bronzes antiques est due à des transformations très lentes s'effectuant spontanément dans un sens déterminé, celui de l'oxydation du cuivre constituant ces alliages.

- Comment déterminer, le sens d'évolution spontanée d'un système chimique ?

❖ Objectifs : Connaissances et Savoir-faire exigibles

- Donner l'expression du quotient de réaction Q_r
- Calculer le quotient de réaction pour un état quelconque d'un système chimique
- Déterminer le sens d'évolution d'un système en comparant les valeurs du quotient de réaction initial et de la constante d'équilibre K

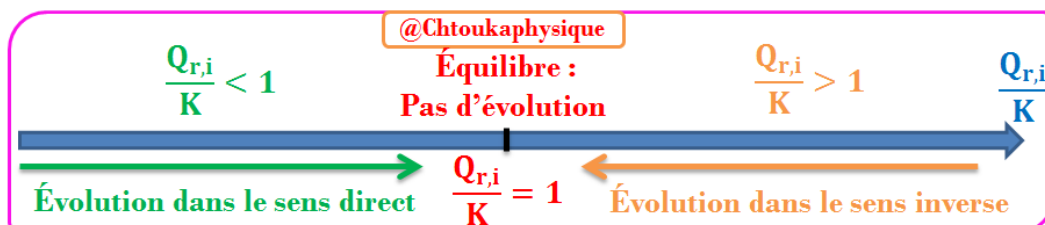
I. Critère d'évolution spontanée d'un système chimique

1. Rappel sur le quotient de réaction Q_r

- le quotient de réaction Q_r dans un état donné (à l'instant t) pour une réaction chimique d'équation : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$ est donné par la relation suivante : $Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
- à 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, alors :
 $Q_{r,eq} = K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$, cette constante ne dépend pas de l'état initial (de la composition ou la concentration initiale) , elle ne dépend que de la température T

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

- Si $Q_r \neq K$, le système chimique (la réaction chimique) évolue spontanément vers l'état d'équilibre .
- en comparant la valeurs du quotient de réaction initial Q_{ri} et de la constante d'équilibre k , On distingue trois cas possibles :
 - Si $Q_{ri} < K$, le système chimique évolue spontanément dans le sens direct (sens 1 : sens qui fait augmenter Q_r) jusqu'à ce que $Q_r = K$
(pour que Q_r augmente , il faut que les concentrations en produits (C et D) augmentent , et inversement , que les concentrations en réactifs (A et B) diminuent : la réaction évolue dans le sens direct)
 - Si $Q_{ri} > K$, le système chimique évolue spontanément dans le sens inverse ou indirect (sens 2 : sens qui fait diminuer Q_r) jusqu'à ce que $Q_r = K$
(pour que Q_r diminue , il faut que les concentrations en produits (C et D) diminuent , et inversement , que les concentrations en réactifs (A et B) augmentent : la réaction évolue dans le sens direct)
 - Si $Q_{ri} = K$, le système chimique n'évolue plus car il est à l'équilibre ,



- **Utilité de ce critère** est de prévoir le sens d'évolution spontanée du système à température constante lorsqu'on connaît sa composition à l'état initial.

❖ 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

II. Application du critère d'évolution spontanée :

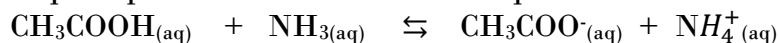
1. Cas d'une réaction acido-basique

🔬 Activité 1 : Sens d'évolution spontanée d'une réaction acido-basique

On mélange :

- Un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Un volume $V_2 = 5 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac $\text{NH}_3_{(aq)}$ de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Un volume $V_3 = 5 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$) de concentration $C_3 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Un volume $V_4 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) de concentration $C_4 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac est :



• On donne

Pour le couple : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq})$, $\text{pK}_{\text{A1}} = 4,8$

Pour le couple : $\text{NH}_4^{+}(\text{aq}) / \text{NH}_{3(\text{aq})}$, $\text{pK}_{\text{A2}} = 9,2$

❖ Exploitation :

- Donner l'expression du quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ puis calculer sa valeur
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction
- Déterminer le sens d'évolution spontanée de ce système

❖ Interprétation :

- l'expression du quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$

On a $Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_i [\text{NH}_4^{+}]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{NH}_3]_i}$, et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = \frac{n_i(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_T} = \frac{C_1 V_1}{V_T}$, $[\text{NH}_3]_i = \frac{n_i(\text{NH}_3)}{V_T} = \frac{C_2 V_2}{V_T}$
 $[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_i = \frac{n_i(\text{CH}_3\text{COO}^{-})}{V_T} = \frac{C_3 V_3}{V_T}$, $[\text{NH}_4^{+}]_i = \frac{n_i(\text{NH}_4^{+})}{V_T} = \frac{C_4 V_4}{V_T}$ d'où $Q_{r,i} = \frac{C_3 V_3 C_4 V_4}{C_1 V_1 C_2 V_2}$, $Q_{r,i} = 4$

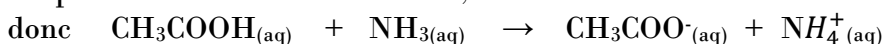
- la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction

On sait que $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_{\text{eq}} [\text{NH}_4^{+}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}}}$ donc $K = \frac{K_{\text{A1}}}{K_{\text{A2}}} = 10^{\text{pK}_{\text{A2}} - \text{pK}_{\text{A1}}} = 2,5 \cdot 10^4$

- le sens d'évolution spontanée de ce système

puisque $Q_{r,i} < K$, alors **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 :



2. Cas d'une réaction d'oxydoréduction

✚ Activité 2 : Sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

On introduit dans un bécher :

- $V_1 = 200 \text{ mL}$ d'ions de zinc $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ de concentration $[\text{Zn}^{2+}]_i = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'ions d'aluminium $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ de concentration $[\text{Al}^{3+}]_i = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Une plaque de Zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$ et une plaque d'aluminium $\text{Al}_{(\text{s})}$;
- L'équation de la réaction chimique s'écrit : $2 \text{Al}_{(\text{s})} + 3 \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Zn}_{(\text{s})}$

❖ Exploitation :

- Déterminer la valeur $Q_{r,i}$ de quotient de réaction dans l'état initial de ce système
- Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est : $K = 4 \cdot 10^{38}$

❖ Interprétation :

- l'expression du quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$

On a $Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i^2}{[\text{Zn}^{2+}]_i^3}$, et $[\text{Zn}^{2+}]_i = \frac{n_i(\text{Zn}^{2+})}{V_T} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i V_1}{V_T}$, AN $[\text{Zn}^{2+}]_i = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{Al}^{3+}]_i = \frac{n_i(\text{Al}^{3+})}{V_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i V_2}{V_T}$, AN $[\text{Al}^{3+}]_i = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Donc $Q_{r,i} = 5,6 \cdot 10^{-2}$

- la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction

Or $Q_{r,i} < K$, donc le système chimique **évolue spontanément , selon le critère d'évolution spontanée , dans le sens direct** .(sens de la formation de zinc métallique et d'ions d'aluminium)