

I. Expression du quotient de réaction dans le cas de réactions acido-basiques et d'oxydoréduction.

1. Expression générale pour la réaction $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

Nous avons vu dans le chapitre précédent que $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

On s'intéressera en particulier au quotient de réaction dans l'état initial, noté $Q_{r,i}$, qui tient compte des concentrations initiales apportées par les espèces dissoutes avant la réaction.

2. Calcul de $Q_{r,i}$.

2.1. Cas d'une réaction acido-basique.

On réalise le mélange de quatre espèces chimiques différentes décrit dans le tableau ci-dessous :

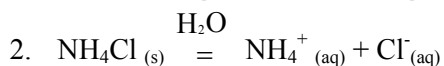
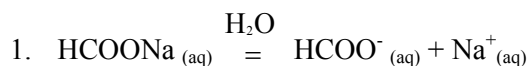
Espèces dissoutes	Volume V (mL)	Concentration C (mol.L ⁻¹)	Quantité de matière n (mol)
HCOOH _(aq)	200,0	$5,0 \times 10^{-2}$	-
NH ₃ _(aq)	400,0	$2,0 \times 10^{-2}$	-
HCOONa _(aq)	200,0	$1,0 \times 10^{-2}$	-
NH ₄ Cl _(s)	-	-	$2,0 \times 10^{-3}$

La transformation étudiée est : $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{NH}_3(l) = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(aq)}$

Questions discussion réponses :

1. Ecrire l'équation de la dissolution du méthanoate de sodium dans l'eau.
2. Ecrire l'équation de la dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau.
3. Déterminer les quantités de matière de chaque espèce chimique introduite.
4. En déduire les concentrations de chaque espèce chimique dans le mélange.
5. Ecrire l'expression du quotient de réaction dans les conditions initiales.
Les ions Na⁺ et Cl⁻ sont spectateurs.
6. Calculer sa valeur.

Réponse :



3. Avec $n = CV$ on a :

Espèces dissoutes	Volume V (mL)	Concentration C (mol.L ⁻¹)	Quantité de matière n (mol)
HCOOH _(aq)	200,0	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
NH ₃ _(aq)	400,0	$2,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$
HCOONa _(aq)	200,0	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$
NH ₄ Cl _(s)	-	-	$2,0 \times 10^{-3}$

4. Calculs des concentrations.



Les concentrations sont calculées à partir du volume total du mélange $V_{\text{total}} = 800,0 \text{ mL} = 0,800 \text{ L}$

$$\text{Avec } C = \frac{n}{V_{\text{total}}}$$

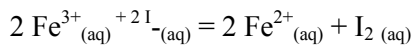
Espèces dissoutes	Volume V_{total} (mL)	Concentration C' dans le mélange (mol.L^{-1})	Quantité de matière n (mol)
$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	800,0	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
$\text{NH}_3_{(\text{aq})}$	800,0	$1,00 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$
$\text{HCOONa}_{(\text{aq})}$	800,0	$2,50 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$	800,0	$2,50 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$

$$5. Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOO}^-]_i \cdot [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{HCOOH}]_i \cdot [\text{NH}_3]_i}$$

$$6. Q_{r,i} = \frac{2,50 \times 10^{-3} \times 2,50 \times 10^{-3}}{1,25 \times 10^{-2} \times 1,00 \times 10^{-2}} = 0,05$$

2.2. Cas d'une réaction d'oxydo-réduction.

On veut établir l'expression de $Q_{r,i}$ pour la réaction suivante :



On note V le volume total du mélange et $n_{\text{Fe}^{2+}}$, $n_{\text{Fe}^{3+}}$, n_{I^-} et n_{I_2} les quantités de matières introduites initialement.

Question discussion réponse :

Exprimer en fonction de V , $n_{\text{Fe}^{2+}}$, $n_{\text{Fe}^{3+}}$, n_{I^-} et n_{I_2} le quotient de réaction dans l'état initial.

Réponse :

$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{V}\right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{I}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{V}\right)^2 \times \left(\frac{n_{\text{I}^-}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^2 \times n_{\text{I}_2}}{n_{\text{Fe}^{3+}}^2 \times n_{\text{I}^-}^2} \times V$$

II. Critère d'évolution spontanée : étude du rapport $\frac{Q_{r,i}}{K}$

1. Cas d'une réaction acido-basique.



Les espèces chimiques présentes sont :

- l'acide méthanoïque V_1
- le méthanoate de sodium V_2
- l'acide éthanoïque V_3
- l'éthanoate de sodium V_4

Le volume total est $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

$\text{p}K_A (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$

$\text{p}K_A (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Toutes les solutions ont la même concentrations $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On veut déterminer la valeur du rapport $\frac{Q_{r,i}}{K}$ pour différentes conditions expérimentales.

Dans un premier temps, on calcul K :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1}} = 10^{4,8 - 3,8} = 10$$

Dans un deuxième temps, on détermine l'expression de $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{HCOO}^-]_i}{[\text{HCOOH}]_i \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i} = \frac{\frac{cV_3}{V} \times \frac{cV_2}{V}}{\frac{cV_1}{V} \times \frac{cV_4}{V}} = \frac{V_3 \times V_2}{V_1 \times V_4}$$

Dans un troisième temps, on étudie différents cas proposés dans le tableau ci-dessous :

Mélange	1	2	3
V (mL) HCOOH acide méthanoïque	10,0	2,0	2,0
V (mL) HCOO ⁻ ion méthanoate	10,0	10,0	10,0
V (mL) CH ₃ COOH acide éthanoïque	10,0	20,0	20,0
V (mL) CH ₃ COO ⁻ ion éthanoate	10,0	2,0	10,0
$Q_{r,i}$			
K			
$\frac{Q_{r,i}}{K}$			
Sens d'évolution			

Le sens d'évolution spontané d'un système chimique est celui au cours duquel $Q_{r,i} \longrightarrow K$

Selon la valeur de $\frac{Q_{r,i}}{K}$:

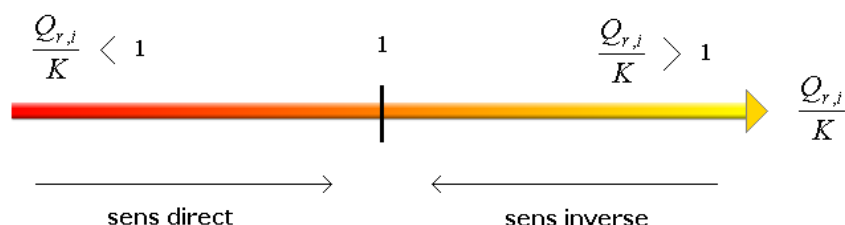
- le sens est direct $\frac{Q_{r,i}}{K} < 1$ $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$
- pas d'évolution $\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$ $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$
- le sens est inverse $\frac{Q_{r,i}}{K} > 1$ $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$ $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$

Question discussion réponse :

- Déterminer $Q_{r,i}$, K et $\frac{Q_{r,i}}{K}$
- Déterminer le sens d'évolution spontanée de la transformation dans les différents cas.
- Conclusion :
 - Si $\frac{Q_{r,i}}{K} < 1$ le sens spontané est le sens
 - Si $\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$
 - Si $\frac{Q_{r,i}}{K} > 1$ le sens spontané est le sens

Réponse :

Mélange	1	2	3
V (mL) HCOOH acide méthanoïque	10,0	2,0	2,0
V (mL) HCOO ⁻ ion méthanoate	10,0	10,0	10,0
V (mL) CH ₃ COOH acide éthanoïque	10,0	20,0	20,0
V (mL) CH ₃ COO ⁻ ion éthanoate	10,0	2,0	10,0
$Q_{r,i}$	1,0	50,0	10,0
K	10,0	10,0	10,0
$\frac{Q_{r,i}}{K}$	0,1	5	1
Sens d'évolution	Sens direct	Sens inverse	Pas d'évolution



2. Cas des réactions d'oxydoréduction.

Théoriquement, les transformations mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu dans les deux sens.

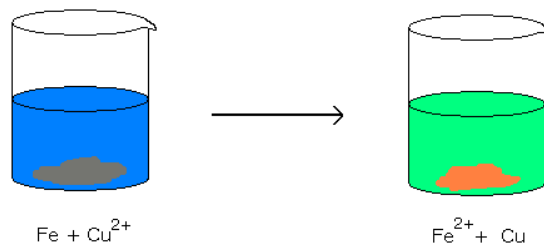
En pratique, est-ce le cas ?

Expériences de cours :

Expérience n° 1 :

On introduit du fer en poudre dans un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre II de concentration 1 mol.L^{-1} .

On obtient le résultat suivant :



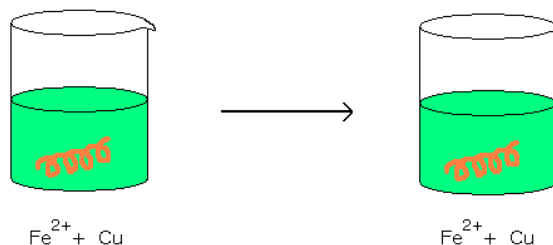
Il se forme un précipité vert lors du test à la soude réalisé sur le contenu du bécher au bout de quelques minutes.

L'équation associée à cette transformation est : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

Expérience n°2 :

On introduit du cuivre en tournure dans un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de fer de concentration 1 mol.L^{-1} .

On obtient le résultat suivant :



Il se forme un précipité vert lors du test à la soude réalisé sur le contenu du bécher au bout de quelques minutes. Il n'y a pas de précipité bleu caractéristique des ions cuivre II.

Au bout d'une durée plus longue, il n'apparaît toujours pas de précipité bleu.

Question discussion réponse :

Dans des tables de données, la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction d'oxydo-réduction $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ est :

$$K = 2,8 \times 10^{26}$$

En calculant $\frac{Q_{r,i}}{K}$, montrer que le sens direct de cette transformation est très privilégié

Réponse :

On détermine la valeur de $Q_{r,i}$ $Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0$ (On ne tient pas compte des espèces solides)

Alors $\frac{Q_{r,i}}{K} = 0 < 1$ la réaction a lieu dans le sens direct.

De plus $Q_{r,i}$ est très petit devant K , alors la réaction n'a lieu que dans un sens.