

## TP 6 - Sens d'évolution spontanée d'une réaction

On désire étudier le sens d'évolution spontanée d'une réaction acide-base

### DOC1 : Sens d'évolution d'une réaction

Evolution du quotient de réaction

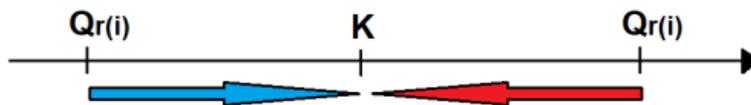
▪ Lors d'une transformation chimique spontanée, le système évolue vers un état d'équilibre.

▪ Le quotient de la réaction varie de  $Q_r(i)$  à  $Q_r(eq) = K$  :

Si  $Q_r(i) < K$  : le système chimique évolue dans le sens direct de l'équation

Si  $Q_r(i) > K$  : le système chimique évolue dans le sens indirect de l'équation

Si  $Q_r(i) = K$  : le système chimique n'évolue plus (au niveau macroscopique) : il a atteint son état d'équilibre



### DOC2 : Couples acide/base

$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  :  $\text{pK}_a = 9,2$  ;  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  :  $\text{pK}_a = 10,3$

On dispose des solutions suivantes :

**S<sub>1</sub>** : solution aqueuse de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**S<sub>2</sub>** : solution aqueuse d'ammoniac appelée ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**S<sub>3</sub>** : solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{HCO}_3^-$ ) de concentration  $C_3 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**S<sub>4</sub>** : solution aqueuse de carbonate de sodium ( $2\text{Na}^+$  ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ) de concentration  $C_4 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On désire réaliser les 2 mélanges suivants :

	Mélange A	Mélange B
<b>S1</b>	$V_1 = 30,0 \text{ mL}$	$V_1 = 5,0 \text{ mL}$
<b>S2</b>	$V_2 = 10,0 \text{ mL}$	$V_2 = 50,0 \text{ mL}$
<b>S3</b>	$V_3 = 10,0 \text{ mL}$	$V_3 = 50,0 \text{ mL}$
<b>S4</b>	$V_4 = 30,0 \text{ mL}$	$V_4 = 5,0 \text{ mL}$
	$V_{\text{total}} = 80,0 \text{ mL}$	$V_{\text{total}} = 110,0 \text{ mL}$

Sans préjuger du sens de la réaction on peut écrire l'équation chimique comme suit :  
 $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3$

### I. Détermination du quotient de réaction initial

Constante d'équilibre K de la réaction

1. Donner l'expression des constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  des deux couples  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  et  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

2. Calculer les valeurs des constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  sachant que  $K_A = 10^{-\text{pK}_A}$

3. Montrer que la constante K de la réaction ( $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3$ ) peut s'exprimer en fonction de  $K_{A1}$  et de  $K_{A2}$  ; calculer la valeur de K

Quotient de réaction initial

Pour chaque mélange :

4. Calculer les valeurs des concentrations  $[\text{NH}_4^+]_i$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]_i$ ,  $[\text{HCO}_3^-]_i$  et  $[\text{NH}_3]_i$  des espèces  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NH}_3$ , dans le mélange (après mélange mais avant réaction, les espèces subissant des dilutions)

5. Calculer le quotient de réaction initial du mélange

Sens d'évolution

Pour chaque mélange :

6. Prévoir le sens d'évolution du système chimique

7. Indiquer alors comment doivent varier les rapports  $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$  et  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$

**II. Evolution des concentrations vers l'état d'équilibre**

- Préparer les mélanges et les homogénéiser

8. Mesurer le pH des solutions obtenues

9. Montrer qu'à l'équilibre, on a la relation  $\frac{[\text{Base}]_{\text{eq}}}{[\text{Acide}]_{\text{eq}}} = \frac{K_A}{10^{-\text{pH}}}$

10. Pour chaque mélange calculer :

$$\frac{[\text{NH}_3]_{(i)}}{[\text{NH}_4^+]_{(i)}} \text{ et } \frac{[\text{NH}_3]_{(\text{eq})}}{[\text{NH}_4^+]_{(\text{eq})}} ; \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{(i)}}{[\text{HCO}_3^-]_{(i)}} \text{ et } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{(f)}}{[\text{HCO}_3^-]_{(f)}}$$

11. Les rapports ont-ils évolué dans le sens prévu ?