

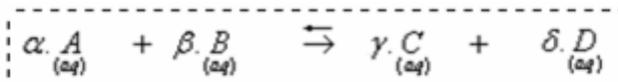
Etat d'équilibre d'un système chimique

I-Quotient de la réaction :

1) Définition:

Le quotient de la réaction est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur nous renseigne sur l'évolution du système étudié.

On considère la transformation chimique modélisée par la réaction suivante:



A et B : Réactifs.

C et D : Produits de la réaction.

α, β, γ et δ : Coefficients stœchiométriques de la réaction.

Le quotient de cette réaction s'écrit:

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

Q_r est une grandeur sans unité.

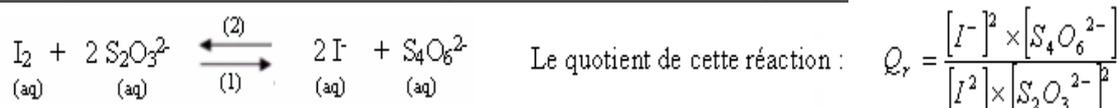
[A], [B], [C] et [D]: concentrations molaires des espèces chimiques exprimées en mol/L.

2) Convention:

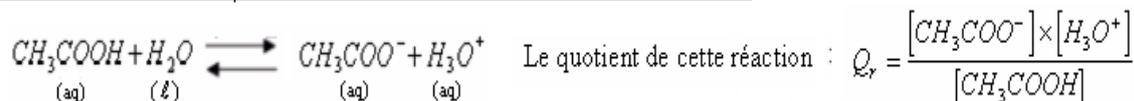
Par convention dans l'expression de Q_r , il ne figure que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant "eau" ou les solides n'interviennent pas).

3) Exemples:

■ Réaction dans laquelle tous les réactifs et les produits sont à l'état aqueux:



■ Réaction dans laquelle le solvant "eau" intervient comme réactif:



■ Réaction dans laquelle interviennent les solides:

1^{er} exemple



$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

2^{ème} exemple

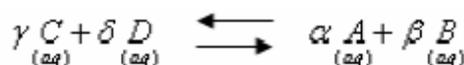


$$Q_r = \frac{1}{[Fe^{3+}][OH^-]^3}$$

4) Propriété:

Le quotient de la réaction Q_r est associé à l'équation d'une la réaction écrite dans un sens donné. Si l'on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent.

Pour la réaction:



$$Q_r' = \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[C]^\gamma [D]^\delta} = \frac{1}{Q_r}$$

II-Quotient de la réaction à l'état d'équilibre :

1) Définition:

Le quotient de réaction à l'état d'équilibre (noté $Q_r, \text{éq}$) est la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique est atteint.

A l'état d'équilibre, les concentrations des espèces en solution ne varient plus. Elles peuvent être déterminées par des méthodes chimiques ou physiques comme le dosages, la pH-métrie ou la conductimétrie.

2) Détermination du quotient de la réaction à l'équilibre par conductimétrie:

a) Méthode utilisée:

La cellule conductimétrique permet de mesurer la conductance exprimée en siemens (S) d'une solution électrolytique. $G = \frac{1}{R}$

Ensuite nous savons que la conductance d'une partie de la solution de surface S et de longueur L est donnée par la relation $G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$: σ : représente la conductivité de la solution en : $S \cdot m^{-1}$, donc la cellule permet de déterminer la conductivité de la solution.

D'autre part dans une solution électrolytique qui résulte de la dissolution d'un composé ionique MX dans l'eau, la conductivité est liée aux concentrations molaires des espèces ioniques par la relation suivante:

$$\sigma = \lambda_{M^+} \cdot [M^+] + \lambda_{X^-} \cdot [X^-]$$

et si $c = [M^+] = [X^-]$ donc: $\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}) c \Rightarrow c = \frac{\sigma}{\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}}$

λ : représente la conductivité molaire ionique en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

Ce qui permet donc de connaître les concentrations des espèces ioniques en solution. et de déterminer le quotient de la réaction.

b) Exemple: Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau:

En mesurant la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 5 \cdot 10^{-2} mol/L$, on trouve $\sigma = 343 \mu S/cm$

1) Déterminer les concentrations molaire des espèces chimiques dissoutes dans la solution à l'équilibre.

2) Déterminer la valeur du quotient de la réaction à l'équilibre $Q_{r, \text{éq}}$

On donne : $\lambda_{(CH_3COO^-)} = 4,09 m \cdot S \cdot m^2 / mol$, $\lambda_{(H_3O^+)} = 35 m \cdot S \cdot m^2 / mol$

-----réponses-----

1) Tableau d'avancement de la réaction:



Equation de la réaction		$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$			
		(aq)	(l)	(aq)	(aq)
Les états	avancement	$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$
état initial	0	n_1	excès	0	0
état de transformation	x	$n_1 - x$	excès	x	x
état d'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$n_1 - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

Or la conductivité se mesure lorsque l'état d'équilibre est atteint, donc: $\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} \times [H_3O^+]_{\text{éq}} + \lambda_{(CH_3COO^-)} \times [CH_3COO^-]_{\text{éq}}$

avec: $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} \Rightarrow \sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ d'où: $\frac{x_{\text{éq}}}{V} = \frac{\sigma}{\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}}$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} = \frac{343 \times 10^{-6} \times 10^2 S \cdot m^{-1}}{(35 + 4,09) \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 0,877 mol/m^3 = 8,77 \cdot 10^{-4} mol/L$$

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V - x_{\text{éq}}}{V} = C - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = 5 \times 10^{-2} - 8,77 \cdot 10^{-4} = 4,9 \cdot 10^{-2} mol/L$$

2) Quotient de la réaction à l'équilibre:

$$Q_{r, \text{éq}} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{(8,77 \times 10^{-4})^2}{4,9 \cdot 10^{-2}} \approx 1,57 \cdot 10^{-5}$$

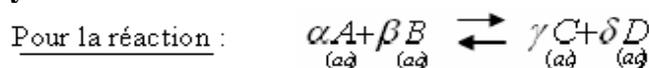
III-Constante d'équilibre associée à une transformation chimique :

1) Quotient de la réaction à équilibre et à température constante:

Les études expérimentales ont montrées que le quotient de la réaction à l'équilibre à la même température reste constant quel soit l'état initial du système .

2) Définition de la constante d'équilibre :

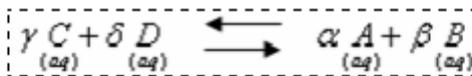
La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction $Q_{r, \text{éq}}$ à l'état d'équilibre du système.



La constante d'équilibre: $K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[C]_{\text{éq}}^\gamma [D]_{\text{éq}}^\delta}{[A]_{\text{éq}}^\alpha [B]_{\text{éq}}^\beta}$ K: est une grandeur sans unité.
Elle ne dépend que de la température.

Remarque: La constante d'équilibre est associée à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné, si l'on écrit l'équation dans l'autre sens, sa constante d'équilibre sera l'inverse de la précédente.

Pour la réaction:



$$K' = \frac{1}{K} = \frac{[A]_{\text{éq}}^{\alpha} [B]_{\text{éq}}^{\beta}}{[C]_{\text{éq}}^{\gamma} [D]_{\text{éq}}^{\delta}}$$

Remarque:

La transformation limitée conduit à un état d'équilibre donc l'état final correspond à l'état d'équilibre $x_f = x_{\text{éq}}$.

IV-Influence de l'état initial et de la constante d'équilibre sur le taux d'avancement à l'équilibre :

1) Influence de l'état initial:

Considérons le cas de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau:

Equation de la réaction		$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$			
		(aq)	(l)	(aq)	(aq)
Les états	avancement	$n(CH_3COOH)$	$n(H_2O)$	$n(CH_3COO^-)$	$n(H_3O^+)$
état initial	0	n_1	excès	0	0
état de transformation	x	$n_1 - x$	excès	x	x
état d'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$n_1 - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

L'eau est utilisée en excès, donc CH_3COOH est le réactif limitant.

$$CV - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = CV$$

On a: $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} \Rightarrow x_f = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V = 10^{-pH} \times V$

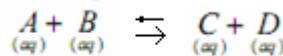
Le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre: $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{V \cdot 10^{-pH}}{CV} = \frac{10^{-pH}}{C}$

Donc le taux d'avancement de la réaction dépend de l'état initial du système.

Plus la solution d'acide est diluée, plus le taux d'avancement à l'équilibre est grand.

2) Influence de La constante d'équilibre:

Considérons comme exemple simple la réaction d'équation :



Dans lequel les réactifs ont même concentration initiale: C.

La constante d'équilibre dans ce cas :

$$K = \frac{[C]_{\text{éq}} \times [D]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} \times [B]_{\text{éq}}}$$

Tableau d'avancement:

Equation de la réaction		A	+	B	\rightleftharpoons	C	+	D
		(aq)		(aq)		(aq)		(aq)
Les états	avancement	$n(A)$		$n(B)$		$n(C)$		$n(D)$
état initial	0	CV		CV		0		0
état de transformation	x	$CV - x$		$CV - x$		x		x
état d'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$CV - x_{\text{éq}}$		$CV - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Or les deux réactifs sont limitants: $C \cdot V - x_{\text{max}} = 0$ donc: $x_{\text{max}} = C \cdot V$

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{CV} \Rightarrow x_{\text{éq}} = \tau \cdot C \cdot V$$

$$[A]_{\text{éq}} = [B]_{\text{éq}} = \frac{CV - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{CV - \tau \cdot C \cdot V}{V} = C - \tau \cdot C = C(1 - \tau) \quad [C]_{\text{éq}} = [D]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = \frac{\tau \cdot C \cdot V}{V} = C - \tau \cdot C = \tau \cdot C$$

La constante d'équilibre $K = \frac{[C]_{\text{éq}} \times [D]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} \times [B]_{\text{éq}}} = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C^2(1 - \tau)^2} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$ avec: $0 \leq \tau \leq 1$

Cette expression montre que le taux d'avancement de la réaction dépend de la constante d'équilibre K. Plus que la constante d'équilibre K est grande plus que le taux d'avancement de la réaction est élevé.

si $K > 10^4$ la réaction est considérée comme totale.

