

Chap 07 - Etat d'équilibre d'un système chimique

I) Quotient de réaction Qr :

1) Définition :

réaction d'équation : $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

le quotient de la réaction Qr est défini par : $Qr = [C]^c \cdot [D]^d / ([A]^a \cdot [B]^b)$

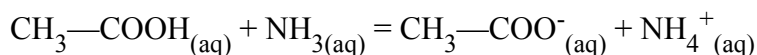
* Dans cette relation, on n'indique que les espèces dissoutes en solution, ce qui exclut les solides, les précipités, les gaz non dissous et le solvant souvent l'eau.

Les concentrations des espèces en solution s'expriment en mol.L⁻¹, mais Qr est une grandeur sans dimension (s'exprime sans unité).

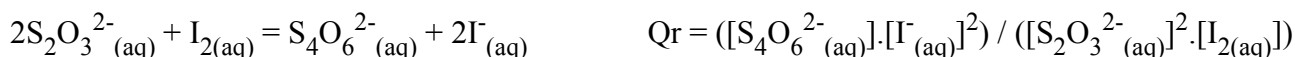
* Si l'on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent.

$$cC_{(aq)} + dD_{(aq)} = aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \quad ; \quad Qr' = ([A]^a \cdot [B]^b) / [C]^c \cdot [D]^d = 1 / Qr$$

* Exemples :



$$Qr = ([CH_3-COO^-_{(aq)}] \cdot [NH_4^+_{(aq)}]) / ([CH_3-COOH_{(aq)}] \cdot [NH_{3(aq)}])$$



II) Quotient de réaction dans l'état d'équilibre

:

1) Définition :

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre, noté Qr_{éq}, est la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique est atteint.

A l'équilibre, les concentrations des espèces en solution ne varient plus.
Elles peuvent alors être déterminées par des méthodes chimiques ou physiques déjà évoquées (dosages, pH-métrie, conductimétrie, spectrophotométrie,...).

2) Détermination de $Q_{r_{\text{éq}}}$ par conductimétrie :

Le conductimètre permet de mesurer la conductance G , exprimée en siemens (S), de l'électrolyte ou directement la conductivité σ , exprimée en $S.m^{-1}$. $G = 1/R = I/U$

$G = \sigma \times S / l$ avec S : surface des électrodes ; l : écartement des électrodes

La conductivité σ est liée aux concentrations des espèces ioniques M^+ et X^- en solution :

$\sigma = \lambda(M^+) [M^+] + \lambda(X^-) [X^-]$ où λ est la conductivité molaire ionique en $S.m^2.mol^{-1}$.

Ces grandeurs λ sont connues et on les trouve dans des tables de mesure.

Une mesure conductimétrique et parfois la neutralité électrique de la solution permet donc de connaître les concentrations des espèces ioniques en solution.

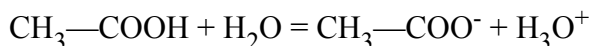
Les propriétés des solutions, et la conservation de la quantité de matière de l'espèce introduite, permettent de connaître les concentrations des espèces non ioniques.

Cela permet de déduire $Q_{r_{\text{éq}}}$.

* Exemple: Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :

On mesure la conductance G de la solution et on en déduit sa conductivité σ .

L'acide a été introduit à la concentration c connue. L'équation de la réaction est :



On note l'acide AH et sa base conjuguée (ion éthanoate) A^- .

Les espèces qui conduisent le courant sont A^- et H_3O^+ .

Cette réaction conduit à un équilibre.

A l'équilibre, les concentrations des espèces en solution ne varient plus.

$$\sigma = \lambda(H_3O^+).[H_3O^+]_{\text{éq}} + \lambda(A^-).[A^-]_{\text{éq}}$$

$$\text{D'après l'équation, } [H_3O^+]_{\text{éq}} = [A^-]_{\text{éq}} \Rightarrow \sigma = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(A^-)).[H_3O^+]_{\text{éq}}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \sigma / (\lambda(H_3O^+) + \lambda(A^-))$$

On utilise la conservation de la matière : La quantité de matière d'acide introduite, $n(AH)_0$, se retrouve à l'équilibre en acide ($n(AH)_{\text{éq}}$), et en sa base conjuguée ($n(A^-)_{\text{éq}}$).

$$n(AH)_0 = n(AH)_{\text{éq}} + n(A^-)_{\text{éq}} \Rightarrow n(AH)_{\text{éq}} = n(AH)_0 - n(A^-)_{\text{éq}} = n(AH)_0 - n(H_3O^+)_{\text{éq}}$$

$$\Rightarrow [AH]_{\text{éq}} = c - [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

$$Q_{r_{\text{éq}}} = ([A^-]_{\text{éq}}.[H_3O^+]_{\text{éq}}) / [AH]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 / (c - [H_3O^+]_{\text{éq}})$$

III) Constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction :

1) Invariance de $Q_{r_{\text{éq}}}$ pour une réaction à une température donnée :

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre est une constante à température donnée.

Elle est indépendante de la composition initiale du système chimique (indépendante de c).

2) Constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction :

La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système $Q_{r_{\text{éq}}}$ $K = Q_{r_{\text{éq}}}$

* K comme Q_r et $Q_{r_{\text{éq}}}$ est associée à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné.

* K est une constante qui ne dépend que de la température.

* K ne dépend pas ni de la façon dont l'équilibre est atteint (l'équilibre peut être atteint à partir des espèces situées à gauche ou à droite du signe =), ni de leur concentration.

IV) Taux d'avancement final dans l'état d'équilibre :

1) Influence de la composition initiale :

Tableau d'évolution de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(\text{AH})_0$	excès	$n(\text{A}^-)_0 = 0$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 0$
En cours de transformation	x	$n(\text{AH})_0 - x$	excès	$n(\text{A}^-) = x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x$
Etat final	$x_{\text{éq}}$	$n(\text{AH})_0 - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

si la réaction était totale, $n(\text{AH})_f = 0$ et $x_f = x_{\text{max}}$, $n(\text{AH})_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n(\text{AH})_0$

taux d'avancement de la réaction à l'équilibre : $\tau = x_{\text{éq}} / x_{\text{max}} \Rightarrow \tau = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}} / n(\text{AH})_0$

$$\tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} / c$$

Mesures de pH de solutions d'acide éthanoïque aux concentrations $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

c (mol.L ⁻¹)	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (mol.L ⁻¹)	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
τ	1,8 %	5,6 %

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

Le taux d'avancement à l'équilibre dépend de l'état initial du système chimique.

2) Influence de la constante d'équilibre :

Exemple simple : $\text{A}_{(\text{aq})} + \text{B}_{(\text{aq})} = \text{C}_{(\text{aq})} + \text{D}_{(\text{aq})}$ $K = ([\text{C}].[\text{D}]) / ([\text{A}].[\text{B}])$

On introduit les réactifs à la même concentration initiale c ($n(\text{A})_0 = n(\text{B})_0$).

Tableau d'évolution de la réaction :

Equation chimique		$\text{A}_{(\text{aq})} + \text{B}_{(\text{aq})} = \text{C}_{(\text{aq})} + \text{D}_{(\text{aq})}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(\text{A})_0$	$n(\text{B})_0$	$n(\text{C})_0 = 0$	$n(\text{D})_0 = 0$
Etat final	$x_{\text{éq}}$	$n(\text{A})_0 - x_{\text{éq}}$	$n(\text{B})_0 - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

Taux d'avancement : $\tau = x_{\text{éq}} / x_{\text{max}} \Rightarrow x_{\text{éq}} = \tau \cdot x_{\text{max}} = \tau \cdot n(\text{A})_0$

En divisant les quantités de matière par le volume de la solution, on obtient :

Equation chimique		$A_{(aq)} + B_{(aq)} = C_{(aq)} + D_{(aq)}$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$[A]_0 = c$	$[B]_0 = c$	$[C]_0 = 0$	$[D]_0 = 0$
Etat final	$x_{\text{éq}}$	$[A]_{\text{éq}} = c - c.\tau$	$[B]_{\text{éq}} = c - c.\tau$	$[C]_{\text{éq}} = c.\tau$	$[D]_{\text{éq}} = c.\tau$
		$[A]_{\text{éq}} = c.(1 - \tau)$	$[B]_{\text{éq}} = c.(1 - \tau)$		

Constante de la réaction : $K = \tau^2 / (1 - \tau)^2$

Cela montre que le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre dépend de la constante K .

Les mesures montrent que ce taux d'avancement à l'équilibre est d'autant plus élevé que la constante K est plus grande.

Si $K > 10^4$, $\tau > 99\%$ la réaction peut alors être considérée comme totale.

©Sciences Mont Blanc

Fiche réalisée par P.Bourton

Pour en savoir plus <http://montblancsciences.free.fr>