

Cours N°C4 : Etat d'équilibre d'un système chimique

Introduction : Lors d'efforts intenses, la régulation du pH du sang met en jeu divers équilibres chimiques.

- Quelle grandeur caractérise un équilibre chimique ?

I – Quotient de réaction Q_r ;

1- Définition :

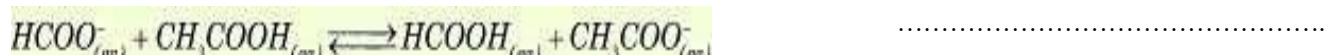
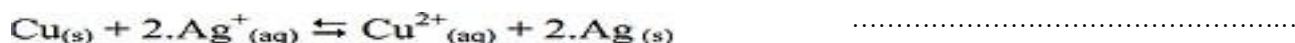
Soit une transformation chimique limitée d'équation : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$ où A, B, C et D sont les espèces chimiques (réactifs et produits), et **a**, **b**, **c** et **d** leurs coefficients stœchiométriques.



Le quotient de réaction associé à cette équation est donné par la relation :

- Q_r : grandeur sans dimension
- $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$: sont des concentrations effectives en mol.L^{-1}
- $[X_i] = 1$ si X_i est un solide non dissous ;
- $[H_2O] = 1$ dans le cas d'une solution aqueuse (H_2O solvant).

Exemples



Remarque : On remarque que, donc l'expression de Q_r dépend du sens d'écriture de l'équation de la réaction.

II- Quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$

1- Définition

On appelle quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre du système chimique considéré est atteint. Son expression est :

.....

Afin de déterminer $Q_{r,eq}$, on utilise différentes techniques expérimentales pour mesurer les concentrations à l'équilibre :

- la conductimétrie pour les systèmes faisant intervenir des ions.
- le pH-mètre pour les systèmes faisant intervenir des réactions acido-basiques.

2- Détermination de $Q_{r,eq}$ par conductimétrie :

1- Activité 1

On prépare trois solutions aqueuses, d'acide éthanóique CH_3COOH , de volume V et de différentes concentrations molaires en soluté apporté C_i . On mesure la conductivité des solutions d'éthanoïque précédentes à température 25°C . On note les résultats obtenus dans le tableau suivant

$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$C_i \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$
5,2	11,4	37,2	$\sigma_{eq} \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$

Données

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad ; \quad \lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

❖ **Exploitations**

1. Ecrire l'équation de la réaction se produisant entre l'acide éthanoïque et l'eau.

.....

2. Compléter le tableau d'avancement de la réaction.

Equation de la réaction					
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)				
Etat initial	$x = 0$
Etat intermédiaire	x
Etat final	x_f

3. En exploitant le tableau d'avancement, montrer que l'expression des concentrations molaires à l'état final est :

$$\frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{3} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{eq}}}{3} = \frac{\sigma_{\text{eq}}}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} \quad \text{et} \quad \frac{[CH_3COOH]_{\text{eq}}}{3} = C_i - \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{3}$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

4. Déterminer l'expression du quotient de réaction à l'équilibre Qr_{eq} en fonction de la concentration molaire en ions oxonium $[H_3O^+]_{\text{eq}}$ et de la concentration molaire C_i en soluté apporté.

.....

.....

.....

.....

5. A partir de l'expression de la conductivité de la solution, calculer la concentration molaire en ions oxonium $[H_3O^+]_{\text{eq}}$ de la solution et le quotient de réaction à l'équilibre Qr_{eq} dans chaque cas.

$C_i (\text{mol. L}^{-1})$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_i (\text{mS. m}^{-1})$	37,2	11,4	4,9
$[H_3O^+]_{\text{eq}} (\text{mol. L}^{-1})$
Qr_{eq}

Que peut-on Conclure ?

.....

.....

III- Constante d'équilibre K ;

1-Définition

On associe à chaque réaction d'équation : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$, une constante **K** appelée constante d'équilibre telle que : $Q_{r,eq} = K$.

- La valeur de **K** ne dépend pas de l'état initial du système, elle dépend uniquement de la température.
- A chaque équation de réaction on associe une constante d'équilibre **K**.

Exemple : Chaque acide est caractérisé par sa constante d'équilibre.

Solutions	Acide méthanoïque	Acide éthanoïque	Acide benzoïque
La constante d'équilibre K à 25°C	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

IV- Facteurs agissant sur le taux d'avancement final

1- Influence de l'état initial du système sur le taux d'avancement final.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs du **taux d'avancement final τ** des trois solutions d'acide méthanoïque de concentrations différentes.

Acide méthanoïque	$C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	$C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$	$C_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
Le taux d'avancement τ	2%	6%	17%

- Que concluez-vous ?

2- Influence de la constante d'équilibre sur τ .

Le tableau ci-dessous représente les valeurs du **taux d'avancement final τ** des trois solutions d'acide différentes mais elles ont mêmes concentration initiale $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solutions de concentrations $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	Acide méthanoïque	Acide éthanoïque	Acide benzoïque
La constante d'équilibre K à 25°C	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Le taux d'avancement τ	6%	3%	2%

Que concluez-vous?

Remarque :

Une réaction peut être considérée comme quasi-totale si son taux d'avancement final est supérieur à 99 %. Comme τ dépend de K mais aussi des conditions initiales, il n'est pas possible de donner un critère universel portant seulement sur **K** et prédisant qu'une réaction sera totale. Toutefois, dans la plupart des cas abordés dans notre étude, une réaction dont la constante d'équilibre est supérieure à 10^4 peut être considérée comme totale.