

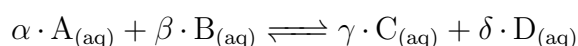
Leçon N°3.2: Etat d'équilibre d'un système chimique

I Quotient de la réaction :

I.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:



Le quotient de cette réaction s'écrit :

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

Q_r est une grandeur sans Unité.

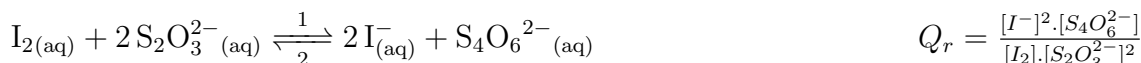
$[A], [B], [C]$ et $[D]$ concentrations molaires des espèces chimiques exprimées en mol/L.

I.2 Convexion :

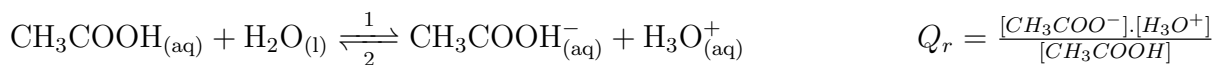
Par convention dans l'expression de Q_r , il ne figure que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant "eau" ou les solides n'interviennent pas).

I.3 Exemples :

- Réaction dans 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:



II Le quotient de réaction à l'état d'équilibre :

II.1 Définition :

Le quotient de réaction à l'état d'équilibre (noté Q_r , 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.

II.2 Exemple: Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau:

En mesurant la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 5.10^{-2}mol/L$, 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 Qr, éq.
- On donne : $\lambda_{(CH_3COO-)} = 4,09mS.m^2/mol$; $\lambda_{(H_3O+)} = 35mS.m^2/mol$

III La constante d'équilibre K associée à une transformation chimique :

III.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 .

III.2 Définition de la constante d'équilibre :

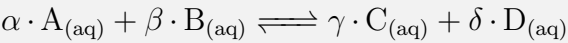
La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction Qr, éq. à l'état d'équilibre du système.



Le quotient de cette réaction s'écrit :

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$$

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.



Le quotient de cette réaction s'écrit :

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

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

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

IV.1 Influence de l'état initial:

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

Equation de la réaction		$CH_3COOH + H_2O \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^{-} + H_3O^{+}$			
états	avancement	quantité de Matière en mol			
Etat initial	0	n_i	-	0	0
Etat de transformation	x	$n_i - x$	-	x	x
Etat final	x_{eq}	$n_i - x_{eq}$	-	x_{eq}	x_{eq}

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

$$x_{max} = C.V$$

et

$$x_f = [H_3O^+]_{eq}.V = 10^{-pH}.V$$

Le taux d'avancement de la réaction

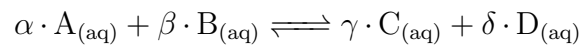
$$\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}} = \frac{10^{-pH}.V}{CV} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

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.

IV.2 Influence de La constante d'équilibre:

Considérons comme exemple simple la réaction d'équation :



Dans lequel les réactifs ont même concentration initial : C

la constante d'équilibre dans ce cas :

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Or les deux réactifs sont limitants:

$$x_{max} = C.V$$

et

$$\tau = \frac{x_{eq}}{CV}$$

$$[A] = [B] = \frac{CV - x_{eq}}{V} = \frac{CV - \tau.CV}{V} = C - \tau.C = C(1 - \tau)$$

$$[C] = [D] = \frac{x_{eq}}{V} = \frac{\tau.C.V}{V} = \tau.C$$

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.

la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[C].[D]}{[A].[B]} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$$

avec $0 \leq \tau \leq 1$

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