

C05 - Etat d'équilibre d'un système chimique

1. Quotient de réaction

1. Rappel : Concentration molaire d'une espèce chimique en solution

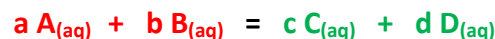
- ◆ On appelle **[X]** la **concentration molaire** d'une espèce chimique X dissoute, exprimée en
- ◆ $[X] = \frac{n_X}{V}$ avec n_X : en et V : en

Application : On dissout 0,20 mol de sulfate de sodium solide, dans 1 L d'eau.

- Ecrire l'équation de dissolution.
- Calculer la concentration en ion sodium.

2. Définition du quotient de réaction, noté Q_r

- Pour une transformation chimique se produisant dans les deux sens, on définit une grandeur associée à l'écriture de la réaction : le quotient de réaction.
- Soit une transformation à laquelle est associée la réaction d'équation :



- a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

◆ On appelle Q_r , que l'on note Q_r , le rapport :

$$Q_r$$

3. Conventions

- ▶ Dans l'expression de Q_r , seules sont représentées les **espèces en solution**. Ce qui **exclut les solides**, les **précipités** et les **gaz non dissous**.
- ▶ Les concentrations des espèces en solution s'expriment en mol.L⁻¹, mais Q_r est une grandeur sans dimension.
- ▶ Par convention, la **concentration de l'eau n'intervient pas** dans l'expression de Q_r , car c'est le solvant des solutions aqueuses.
- ▶ Bien que le signe = soit utilisé pour écrire l'équation de la réaction, il faut toujours écrire au **numérateur** les nombres qui mesurent le comportement des **produits** et au **dénominateur** ceux des **réactifs**.

4. Méthode du calcul du quotient de réaction

Pour calculer le quotient de réaction d'une réaction, il faut :

- *Ecrire l'équation de la réaction en précisant bien dans quel état les espèces chimiques se trouvent.*
- *Repérer si l'une des espèces chimiques intervenant est le solvant (en général l'eau).*
- *Ecrire la formule du quotient de réaction.*
- *Calculer les concentrations des espèces solubles en mol.L⁻¹, et les remplacer dans la formule :*
 - *Si l'un des réactifs ou des produits est le solvant (le plus souvent l'eau), la valeur correspondante [solvant] est remplacée par 1 dans l'expression de Qr.*
 - *Si l'un des réactifs ou des produits est un solide, la valeur [A_{solide}] est remplacée par 1 dans l'expression de Qr.*

5. Applications

Pour chaque exemple, écrire l'équation de la réaction associée, ainsi que l'expression du quotient de réaction.

a- Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac en solution aqueuse (ammoniaque)

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : _____

b- Réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : _____

c- Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode.

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : _____

d- Réaction d'oxydation du zinc par les ions cuivre (II).

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : _____

e- Réaction de dissolution du précipité d'hydroxyde de cuivre (II).

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : _____

f- Réaction de précipitation du phosphate d'argent Ag_3PO_4 à partir des ions argent Ag^+ et des ions phosphate PO_4^{3-} .

- l'équation de la réaction est :

- le quotient de réaction s'écrit : _____

2. Quotient de réaction dans un état d'équilibre, noté $Q_{r,eq}$

1. Définition

- Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre, noté $Q_{r,eq}$, 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 $Q_{r,eq}$ par conductimétrie

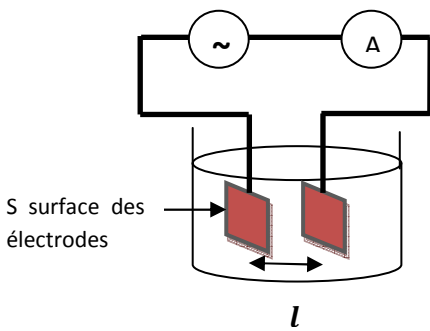
a- Conductivité électrique d'une solution (rappels)

- La conductivité σ est l'aptitude d'une solution à conduire le courant électrique. Elle se mesure en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$).
- Dans une solution, la circulation du courant électrique est assurée par déplacement des ions.
- La conductivité dépend donc de la nature des ions en solution, et elle est d'autant plus grande que leur concentration est grande.

$$\sigma = \sum_i \lambda_{x_i} \cdot [X_i]$$

où λ_{x_i} est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i .

b- Conductance (rappels)



- La figure ci-contre représente le schéma de principe d'un conductimètre : deux électrodes plongées dans une solution de **conductivité σ** de sorte à faire circuler un **courant d'intensité I** . **U est la tension** délivrée par le générateur.

- La **conductance** de la portion de solution entre les électrodes est :

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$$

- La **conductance est proportionnelle à la conductivité** :

$$G = k \sigma = k \frac{S}{l}$$

Conversions :

- $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$
- $1 \text{ S.cm}^{-1} = 100 \text{ S.m}^{-1}$
- $1 \text{ mS.cm}^{-1} = 100 \text{ mS.m}^{-1}$

Unités :

- G en siemens (S),
- σ en siemens par mètre (S.m^{-1}),
- λ en ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$), ou en ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

c- Réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau

On veut déterminer $Q_{r,\text{éq}}$ par conductimétrie.

- On mesure la conductance G et on en déduit sa conductivité σ . On note c : la concentration initiale de l'acide.

- L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{H}_2\text{O} = \quad + \quad$

- L'acide sera noté AH et sa base conjuguée (ion éthanóate) sera noté A^- . Les espèces ioniques sont A^- et H_3O^+ .

- A l'équilibre, la **conductivité σ** de la solution est :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-]_{\text{éq}}$$

Or $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

=>

$$\sigma =$$

σ est mesuré expérimentalement

Relation déduite des coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction.

=>

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \quad + \quad$$

$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et λ_{A^-} sont des constantes connues

On en déduit une valeur numérique de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

- D'après la **conservation de la matière**, on a :

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

=>

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

=>

$$n(\text{AH})_{\text{éq}} = n(\text{AH})_0 - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$$

- En divisant par le volume de la solution, on aura:

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} =$$

- L'expression du **quotient de réaction** est :

$$Q_{r,\text{éq}} =$$

=>

$$Q_{r,\text{éq}} =$$

On peut maintenant faire l'application numérique de $Q_{r,\text{éq}}$.

Application numérique : **Données :** $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $\sigma = 16,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$;
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{A}^-} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \text{mol.m}^{-3}$$

soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \text{mol.L}^{-1}$

$$Q_{r,\text{éq}} = \quad =$$

Attentions aux unités !

Le calcul d'une concentration à partir de la conductivité exprimée en S.m^{-1} donne une valeur exprimée en mol.m^{-3} .

$Q_{r,\text{éq}}$: grandeur sans dimension !

3. Constante d'équilibre K

- Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction atteint la valeur $Q_{r,\text{éq}}$, qui ne varie plus.
- Cette valeur **ne dépend pas de la composition initiale**, mais seulement de la **température**.
- On l'appelle la **constante d'équilibre**, et on la note **K**.

➤ A chaque équation de réaction est associée une **constante** appelée **constante d'équilibre** et notée **K**, dont la valeur ne dépend **que** de la **température**.

➤ Dans l'état d'équilibre :

$$K = Q_{r,\text{éq}}$$

➤ Donc

$$K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}$$

Remarque : Lorsque l'on écrit l'équation de la réaction en sens inverse, $K_{(\text{inverse})} = \frac{1}{K_{(\text{direct})}}$

Application :

A 25 °C, la constante d'équilibre de la dissolution du chlorure de cuivre (I) dans l'eau est : $Q_{r,\text{éq}} = K = 1,2 \cdot 10^{-6}$.

a- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure de cuivre (I). Préciser les états de chaque espèce.

b- Quelles sont les concentrations molaires des ions chlorure et des ions cuivre (I) dans une solution aqueuse saturée à 25 °C ?

3. Taux d'avancement final dans l'état d'équilibre

1. Rappel de la définition du taux d'avancement

Le **taux d'avancement final** τ d'une réaction est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

τ : nombre sans unité, compris entre 0 et 1.

x_f et x_{max} : exprimés dans la même unité.

2. Influence de la composition initiale

- Pour une transformation donnée, **le taux d'avancement dépend de la composition initiale** du système chimique.

3. Influence de la constante d'équilibre

- Le **taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre**.
- La valeur de τ **est d'autant plus grande** que la valeur de la **constante K est grande**.

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

Application :

On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanóique, dont la concentration molaire volumique est $c = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$. On néglige les ions apportés par l'eau. A 25°C , on effectue des mesures conductimétriques, on trouve $G = 0,76 \mu\text{S}$.

Données :

- constante de cellule : $k = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$;

- conductivité molaire des ions H_3O^+ : $\lambda_2 = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$;

- conductivité molaire des ions CH_3COO^- : $\lambda_1 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$;

- On pose $[\text{X}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide éthanóique.
2. Calculer $[\text{X}]$.
3. Calculer la concentration molaire volumique des ions éthanóate et des ions oxonium à l'équilibre dans la solution.
4. Déterminer le taux d'avancement final de dissolution de l'acide éthanóique.