



Chapitre 6 : Etat d'équilibre d'un système

Pré requis :

- ✓ Conductimétrie vue en 1^{ère} S

Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives $[X_i]$ des ions X_i en solution.
- (2) Savoir que, lorsque l'état d'équilibre du système est atteint, les quantités de matière n'évoluent plus, et que cet état d'équilibre est dynamique.
- (3) En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r .
- (4) Savoir que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système, $Q_r, \text{éq}$, prend une valeur, indépendante de la composition initiale, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction.
- (5) Savoir que, pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.

I Quotient de réaction :

1) Rappel : concentration molaire d'une espèce en solution :

- a. Si on connaît la quantité de matière de cette espèce :

$$[X] = \frac{n_X}{V} : [X] \text{ en mol/L, } n_X \text{ en mol et } V \text{ en L}$$

- b. Si on connaît la concentration de la solution dans laquelle est contenue l'espèce :

Soit une solution de sulfate de sodium de concentration c :

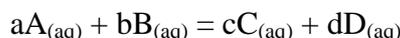


Cette équation signifie que si 1 mole de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ se dissout, elle donne 2 moles de $\text{Na}^+_{(aq)}$ et 1 mole de $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$.

Donc pour un volume V de solution : $[\text{Na}^+_{(aq)}] = 2c$ et $[\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}] = c$

2) Définition ⁽³⁾ :

Soit la réaction :



Le quotient de réaction est défini par :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Q_r est un rapport de concentration « au carré », il est donc **sans dimension**

Remarque :

Les espèces A, B, C et D sont des molécules ou des ions en solution aqueuse. Si une des espèces est l'eau, solvant de la réaction, on remplacera sa concentration par le chiffre 1.

Comme une réaction est écrite dans un sens donné, le quotient de réaction est inversé pour une réaction écrite dans l'autre sens.

3) Exemple en solution homogène :

a. Réactions acido-basiques :

Soit la réaction : $\text{CH}_3\text{—COOH}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} = \text{CH}_3\text{—COO}^-_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(aq)}$

Alors :
$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}] \times [\text{NH}_4^+_{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}] \times [\text{NH}_3_{(aq)}]}$$

b. Réaction d'oxydoréduction :

Soit la réaction : $\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 5 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 8 \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 5 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Alors :
$$Q_r = \frac{[\text{Mn}^{2+}_{(aq)}] \times [\text{Fe}^{3+}_{(aq)}]^5}{[\text{MnO}_4^-_{(aq)}] \times [\text{Fe}^{2+}_{(aq)}]^5 \times [\text{H}^+_{(aq)}]^8}$$

4) Exemple en solution hétérogène :

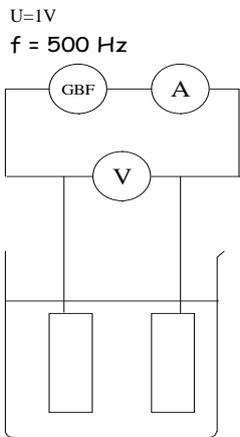
Réaction de précipitation :

Soit la réaction : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)} = \text{Cu}(\text{HO})_{2(s)}$

Alors :
$$Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}] \times [\text{OH}^-_{(aq)}]^2}$$

II Quotient de réaction dans l'état d'équilibre Or.ég :

1) Rappel de conductimétrie : *Fiche élève*



a. La **conductance** d'une portion de solution, inverse de la résistance est définie par :

$$G = \frac{I}{U} : G \text{ en S, } I \text{ en A et } U \text{ en V}$$

b. La conductance est **proportionnelle à la conductivité** d'une solution et en correspondance avec les propriétés de la cellule :

$$G = \sigma \times \frac{S}{l} : G \text{ en S, } S/l \text{ en m et } \sigma \text{ en } \text{S.m}^{-1}$$

c. La **conductivité dépend des ions** à l'intérieur de la solution :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [i]$$

λ_i : conductivité molaire ionique des ions en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$[i]$: concentration molaire des ions en mol/m^3 **DANGER**

2) Détermination de Q_r par conductimétrie ^{(1) et (2)} :

Voir TPχ n°5

a. Expérience :

Soit une solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Mesurons sa conductance à l'aide d'un conductimètre : on trouve $\sigma = 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$

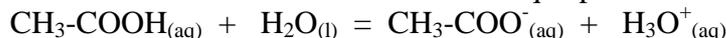


b. Exploitation :

Fiche élève

➤ Equation de réaction :

La solution d'acide éthanóïque a été obtenue en dissolvant de l'acide éthanóïque pur dans de l'eau selon la réaction :



➤ Etat d'équilibre dynamique :

La réaction ci-dessus peut se faire **dans les deux sens**, elle conduit à un **état d'équilibre dynamique** (voir chap5) où les **concentrations des espèces mise en jeu n'évoluent plus**. On obtient :



➤ Concentrations des ions en solution :

✓ Concentration en ions éthanóate et en ions oxonium :

La conductivité d'une solution n'est due qu'à la présence d'ions, d'où :

$$\sigma = [\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \times \lambda(\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)}) + [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \times \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)})$$

Comme la **réaction produit autant d'ions éthanóate que d'ions oxonium** :

$$\sigma = (\lambda(\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)}) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)})) \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}}$$

Alors :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)})}$$

AN :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{4.9 * 10^{-3}}{4.1 * 10^{-3} + 3.5 * 10^{-2}} = 0.13 \text{ mol} / \text{m}^3 \\ = 1.3 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

✓ Concentration en acide éthanóïque :

L'acide éthanóïque introduit au départ se retrouve à la fois sous forme $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ et sous forme $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$.

On peut donc écrire :

Conservation de la matière :	$n(\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)})_{\text{init}} = n(\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)})_{\text{éq}} + n(\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)})_{\text{éq}}$
------------------------------	--

d'où $n(\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)})_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)})_{\text{init}} - n(\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)})_{\text{éq}}$

En divisant ce que nous venons d'écrire par le volume V de la solution, on obtient :

$$[\text{CH}_3\text{-COOH}_{(aq)}]_{\text{éq}} = c - [\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \\ = 1.0 * 10^{-3} - 1.3 * 10^{-4} \\ = 8.7 * 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Valeur du quotient de réaction à l'équilibre :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_{\text{éq}}} = \frac{(1.3 * 10^{-4})^2}{8.7 * 10^{-4}} = 1.9 * 10^{-5}$$



III Constante d'équilibre pour une réaction donnée ⁽⁴⁾ :

1) Mise en évidence expérimentale :

a. Expérience : ou logiciel Hatier (titrage conductimétrique) Voir TP χ n°5
Mesurons, à 25°C, la conductivité de solutions d'acide éthanoïque de différentes concentrations :

c (en mol/L)	1.0*10⁻²	5.0*10⁻³	2.0*10⁻³	1.0*10⁻³
σ (en S/m)	16.2*10 ⁻³	11.4*10 ⁻³	6.9*10 ⁻³	4.9*10 ⁻³

On sait depuis le paragraphe précédent que :

$$[H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-_{(aq)}) + \lambda(H_3O^+_{(aq)})} \quad \text{et} \quad Qr, \text{éq} = \frac{[H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}^2}{c - [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

Donc on peut calculer les valeurs de Qr,éq pour les solutions de différentes concentrations :

c (en mol/L)	1.0*10⁻²	5.0*10⁻³	2.0*10⁻³	1.0*10⁻³
$[H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}$ en mol/L	4.1*10 ⁻⁴	2.9*10 ⁻⁴	1.8*10 ⁻⁴	1.3*10 ⁻⁴
Qr,éq	1.8*10 ⁻⁵	1.8*10 ⁻⁵	1.7*10 ⁻⁵	1.9*10 ⁻⁵

b. Conclusion :

Malgré la valeur initiale de $[CH_3-COOH_{(aq)}]_{\text{éq}}$ qui varie, le quotient de réaction dans l'état d'équilibre reste le même pour chaque solution, à une température donnée :

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système, à une température donnée, a une valeur indépendante de la composition initiale de ce système.

2) Définition :

La constante d'équilibre K d'une réaction donnée est la valeur que prend le quotient de réaction lorsque l'état d'équilibre est atteint Qr,éq, à une certaine température. K ne dépend que de la température du système.

Exercices n°19(corr) et 20 p 124/125

En dehors de l'état d'équilibre, on a $Qr \neq K$.

IV Paramètres influant le taux d'avancement final d'une réaction ⁽⁵⁾ :

1) Influence de la composition initiale du système :

a. Calculs : Voir TP χ n°5

Ecrivons le tableau d'avancement de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :

Equation de la réaction		$CH_3-COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3-COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
Etat	Avancement (mol)	$n(CH_3-COOH_{(aq)})$	$n(H_2O_{(l)})$	$n(CH_3-COO^-_{(aq)})$	$n(H_3O^+_{(aq)})$
Initial	0	$n_{CH_3COOH(aq)_{init}}$	Excès	0	0
En cours	x	$n_{CH_3COOH(aq)_{init}} - x$	Excès	x	x
final	$x_{\text{éq}}$	$n_{CH_3COOH(aq)_{init}} - x_{\text{éq}}$	Excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

Le taux d'avancement final est défini par : $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{CH_3COO^-_{(aq)}_{\text{éq}}}}{n_{CH_3COOH_{(aq)}_{init}}}$



En divisant chaque membre par le volume V de la solution :

$$\tau = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{init}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c}$$

On peut alors obtenir :

c (en mol/L)	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$[H_3O^+]_{\text{éq}}$ en mol/L	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
τ (%)	4.1	5.8	8.8	12.5

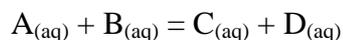
b. Conclusion :

Plus une solution d'acide éthanóique est diluée, plus le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est grand.

2) Influence de la constante d'équilibre de la réaction étudiée :

a. Cas général :

Soit la réaction :



La constante d'équilibre s'écrit :

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

On part avec des solutions de réactifs $A_{(aq)}$ et $B_{(aq)}$ de volume V et de concentrations égales à c mol/L. Etablissons le tableau d'avancement de la réaction :

Equation de la réaction		$A_{(aq)}$	+	$B_{(aq)}$	=	$C_{(aq)}$	+	$D_{(aq)}$
	Avancement (mol)	$n(A_{(aq)})$		$n(B_{(aq)})$		$n(C_{(aq)})$		$n(D_{(aq)})$
Initial	0	$n_{A0} = c \times V$		$n_{B0} = c \times V$		0		0
final	$x_{\text{éq}}$	$c \times V - x_{\text{éq}}$ $= cV - cV \times \tau$ $= cV(1 - \tau)$		$c \times V - x_{\text{éq}}$ $= cV - cV \times \tau$ $= cV(1 - \tau)$		$cV \times \tau$		$cV \times \tau$

Donc si on écrit l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{c^2 \times \tau^2}{c^2(1 - \tau)^2} = \frac{\tau^2}{(1 - \tau)^2}$$

On peut alors résoudre l'équation du second degré ci-dessus afin de trouver les valeurs de τ en fonction des valeurs de K :

K	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	1.0	$1.0 \cdot 10^1$	$1.0 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^3$
τ (%)	3.0	9.0	24	50	76	91	97

b. Conclusion :

Plus la constante d'équilibre d'une réaction est élevée, plus le taux d'avancement final est grand. Donc si $K > 10^4$, la transformation étudiée est considérée comme totale.

Exercices n°24 p 125