CHIMIE / Unité :2
LA TRANSF. CHIMIQUE EST-ELLE TOUJOURS TOTALE

Chapitre II
Etat d'équilibre d'un système chimique

I – Quotient de réaction Q_r .

1- Définition

Soit une transformation chimique d'équation :

a A(aq) + b B(aq) ⇆ c C(aq) + d D(aq)

où A, B, C, D sont les espèces chimiques (réactifs et produits), et a, b, c, d leurs coefficients stœchiométriques.

Le quotient de réaction associé à cette équation est donné par la relation : $Q_r = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b}$

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

2- Exemples

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$: $Q_{r,t}=\frac{[CH_3COO^-]_t.[H_3O^+]_t}{[CH_3COOH]_t}$

$Cu_{(s)} + 2.Ag^+_{(aq)} \leftrightarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2.Ag_{(s)}$: $Q_{r,t}=\frac{[Cu^{2+}]_t}{[Ag^+]_t^2}$

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

1-Définition

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

Son expression est : $Q_{r,éq} = \frac{[C]^c_{éq} . [D]^d_{éq}}{[A]^a_{éq} . [B]^b_{éq}}$

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

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

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

A 25°C, on mesure la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH, à l'équilibre.

solution	S_1	S_2
C ($mol.l^{-1}$)	$5,0.10^{-2}$	$1,0.10^{-2}$
σ($S.m^{-1}$)	$34,3.10^{-3}$	$1,6.10^{-2}$

- l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

- La connaissance de la conductivité σ de la solution permet d'en déduire x_f et ainsi les concentrations des espèces à l'équilibre, puis $Q_{r,éq}$.

Le quotient de réaction s'écrit : $Q_{r,éq} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[H_3COOH]_{éq}}$.

La conductivité de la solution peut se mettre sous la forme : $\sigma=\lambda_{CH_3COO^-}.[CH_3COO^-]_{éq}+\lambda_{H_3O^+}.[H_3O^+]_{éq}$

d'après le tableau d'avancement on a $[CH_3COO^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{x_f}{V}$ et $[CH_3COOH]_{éq} C - \frac{x_f}{V}$

$\sigma=(\lambda_{CH_3COO^-}+\lambda_{H_3O^+}).[H_3O^+]_{éq} \leftrightarrow [H_3O^+] = [CH_3COO^-]_{éq} = \frac{x_f}{V} = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-}+\lambda_{H_3O^+}}$.

solution	S_1	S_2
C ($mol.l^{-1}$)	$5,0.10^{-2}$	$1,0.10^{-2}$
$Q_{r,éq}$	$1,57.10^{-5}$	$1,57.10^{-5}$

Conclusion : Pour une transformation chimique donnée, la valeur de $\mathbf{Q_{r,éq}}$ est constante, elle ne dépend pas de la composition initiale du système chimique

III- Constante d'équilibre K

1-Définition

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

- 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 .

2- Exemple L'équilibre des acides avec l'eau est caractérisé par leur constante d'équilibre.

$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$; $K = 1{,}6.10^{-4}$

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$; $K = 1{,}7.10^{-5}$

$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$; $K = 6{,}8.10^{-5}$

IV- Facteurs agissants sur le taux d'avancement final

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

On détermine le taux d'avancement final pour deux solutions d'acide méthanoïque de concentrations différents on trouve :

- Pour une solution de concentration $C_1=5{,}00.\ 10^{-3}mol.L^{-1}$ on a $\tau_1=17{,}3\%$
- Pour une solution de concentration $C_2=10.10^{-3}mol.L^{-1}$ on a $\tau_2=1{,}26\%$

Conclusion : $C_2<C_1$ mais $\tau_2 > \tau_1$, la valeur de τ dépend de l'état initial du système , elle augmente avec la dilution.

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

On détermine τ pour trois solutions d'acides différents de même concentration initiale $5{,}00.\ 10^{-3}mol.L^{-1}$.
Les résultats ont donnés le tableau suivant

Solution	éthanoïque	méthanoïque
K	$1{,}6.10^{-5}$	$1{,}8.10^{-4}$
τ	5,48%	17,3%

Conclusion : La valeur de τ augmente lorsque la valeur de K augmente
Le taux d'avancement final d'un système à l'équilibre, lui, dépend des conditions initiales et de la valeur de la constante d'équilibre.

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**.

Connaissances - Compétences

- Utiliser la relation liant la conductivité σ aux concentrations molaires effectives [Xi] des ions Xi en solution
- 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.
- En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r .
- Savoir que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système, $Q_{r,éq}$, prend une valeur, indépendante de la composition initiale, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction.
- Savoir que, pour une transformation donnée, le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre et de l'état initial du système.