

# Lecon chim 4

lundi 6 novembre 2023 13:23



Lecon chim  
4

## Leçon N°4 : Etat d'équilibre d'un système chimique

### Introduction

Tout système mécanique s'évolue spontanément vers un état d'équilibre. C'est le cas pour les systèmes chimiques dans une transformation limitée.



On associe à chaque réaction chimique une constante appelée constante d'équilibre, notée K.

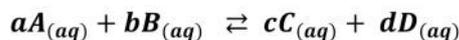
- Qu'est-ce qu'une constante d'équilibre ? ✓
- Comment peut-elle être déterminée ? ✓
- Quelles sont les facteurs influençant cette constante ? ✓

### I. Le quotient de la réaction $Q_r$ : خارج التفاعل

#### 1. Définition

Le quotient de réaction  $Q_r$  est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné. Sa valeur, au cours de la réaction permet de déterminer le sens d'évolution du système considéré. Son expression dépend de la nature du système.

On considère une réaction limitée d'équation suivante :



Le quotient de réaction  $Q_r$  dans un état donné du système chimique est défini par :

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

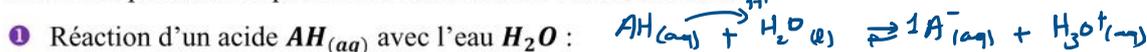
[A], [B], [C], et [D] sont des concentrations molaires en mol/L.

#### Remarques :

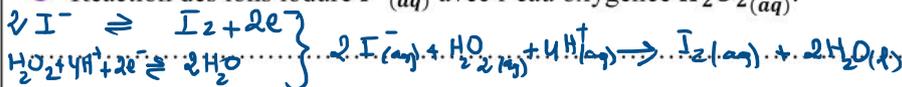
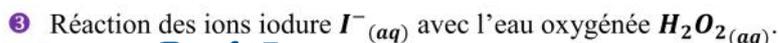
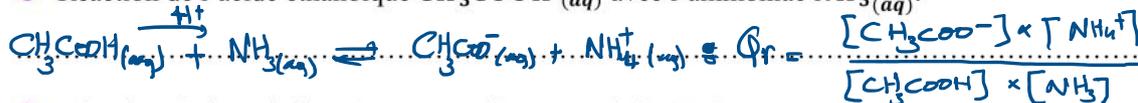
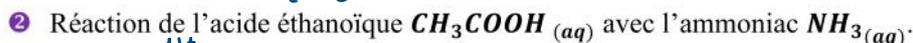
- $Q_r$  est une grandeur sans unité.
- Par convention les espèces solide n'intervient pas dans l'expression de  $Q_r$ , seule les espèces chimiques aqueuses qui interviennent dans son expression.
- Si l'une des espèces est l'eau, solvant de la réaction, on remplacera sa concentration par le chiffre 1.

#### 2. Exemples dans un milieu homogène

Ecrire l'expression de quotient de réaction dans les cas suivants :



$$Q_r = \frac{[A^{-}] \times [H_3O^{+}]}{[AH]}$$



$$Q_r = \frac{[I_2]}{[I^{-}] \times [H_2O_2] \times [H^{+}]^4}$$

### 3. Exemples dans des milieux hétérogènes.

Ecrire l'expression de quotient de réaction dans les cas suivants :

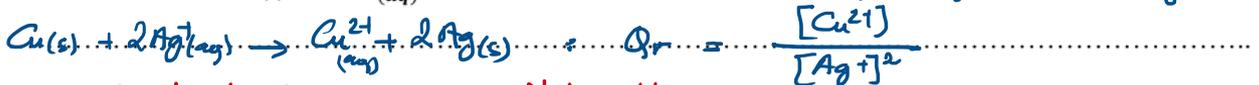
① Soit la réaction de précipitation :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2}$$

② Soit la réaction suivante :  $\text{PbI}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2\text{I}^-_{(aq)}$

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2}$$

③ Réaction entre  $\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{Ag}^+_{(aq)}$   $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$  ;  $2\text{Ag}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}$



## II. Quotient de réaction à l'état d'équilibre...

À l'état d'équilibre, l'avancement finale de la réaction est symbolisé par  $x_f$ ... tel que :  $x_f = x_{\text{éq}}$

*l'état d'équilibre = l'état final*

### 1. Conductance d'une solution électrolytique.

La conductance  $G$  d'une portion d'une solution ionique est définie par :

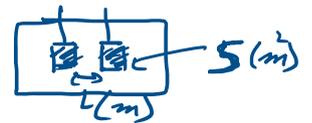
$$G = \frac{1}{R} \quad \text{et} \quad R = \frac{U}{I} \quad \text{Alors} \quad G = \frac{I}{U}$$

$G$  : En Siemens (S) ;  $I$  : En Ampère (A) ;  $U$  : En Volt (V)

La conductance  $G$  est proportionnelle à la conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique, tel que :

$$G = k \cdot \sigma$$

$\sigma$  : En  $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$



$k = \frac{L}{S}$  C'est une constante appelée *constante de la cellule*, en (m).

Pour une solution électrolytique contenant des ions  $X_i$  de concentrations molaires  $[X_i]$ , la conductivité  $\sigma$  est exprimée par la relation :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

$\lambda_i$  : La conductivité molaire ionique de chaque ion en  $(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ .

$[X_i]$  : La concentration molaire de chaque ion en  $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$

$$\begin{aligned} 1 \text{ m}^3 &\rightarrow 10^3 \text{ L} \\ 1 \text{ L} &\rightarrow 10^{-3} \text{ m}^3 \\ \text{mol/L} &\rightarrow 10^3 \text{ mol/m}^3 \\ \text{mol/m}^3 &\rightarrow 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

### 2. Détermination du taux d'avancement final par conductimétrie.

♣ **Activité :**

On prépare trois solutions aqueuses d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , de volume  $V$  et de différentes concentrations molaires en soluté apporté  $C_i$ . On mesure la conductivité des différentes solutions préparées à température 25°C. Les résultats obtenus sont notés dans le tableau suivant :

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

On donne les conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cours de chimie



1. Compléter le tableau d'avancement de la réaction suivant :

L'équation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0	$C_i V$	$\Sigma_n$ $\Sigma_{\nu_i \nu_j}$	0	0
Intermédiaire	x	$C_i V - x$		x	x
Etat d'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$C_i V - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

2. En exploitant le tableau d'avancement, montrer que les concentrations molaires à l'état d'équilibre s'écrivent sous la forme :

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} & n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}} = n_{\text{éq}} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = C_i - \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} & [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{éq}}}{V} \end{cases}$$

On sait...  $\sigma_{\text{éq}} = \Sigma \lambda_i \cdot [X_i]_{\text{éq}} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$   
 d'après T.A...  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$   
 Alors...  $\sigma_{\text{éq}} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$   
 d'où...  $\sigma_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$   
 finalement  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$

\*  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{C_i V - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{C_i V - x_{\text{éq}}}{V} = C_i - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = C_i - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = C_i - \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$

3. Exprimer le quotient de la réaction à l'équilibre  $Q_{r,\text{éq}}$  en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  et  $C_i$ .

on sait que :  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$  et d'après T.A :  
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}$  et  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = C_i - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$   
 d'où :  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C_i - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$

4. Calculer dans chaque cas la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  des ions d'oxonium et le quotient de la réaction  $Q_{r,\text{éq}}$  à l'équilibre. Noter les résultats dans le tableau suivant : éé

$C_i$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_{\text{éq}}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	37,2	11,4	5,2
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$9,52 \cdot 10^{-4}$	-	-
$Q_{r,\text{éq}}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$

(S1)  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{37,2 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}}{(4,09 + 35) \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 0,952 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 9,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $Q_{r,\text{éq}} = \frac{(9,52 \cdot 10^{-4})^2}{5 \cdot 10^{-2} - 9,52 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow Q_{r,\text{éq}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

5. Que remarquez-vous ? Conclure.

On remarque  $Q_{r,\text{éq}}$  rest constante qlq soit  $C_i$ .

### 3. ... la constante d'équilibre $K$ ...

La constante d'équilibre  $K$  est la valeur que prend le quotient de la réaction à l'équilibre  $K = Q_{r, \text{éq}}$

Pour une réaction en solution aqueuse d'équation :  $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

La constante d'équilibre  $K$  s'écrit sous la forme :

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

Remarques :

- La constante d'équilibre  $K$  est une grandeur sans unité.
- La constante d'équilibre  $K$  est indépendante de la composition initiale du système, elle ne dépend que de la température.

Exemples :

Solution	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH
	Acide méthanoïque	Acide éthanoïque	Acide benzoïque
Valeur de $K$ à 25°C	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>-5</sup>

### III. les facteurs agissent sur le taux d'avancement final $\tau$ :

#### 1. l'influence de l'état initial sur le taux d'avancement final $\tau$ .

Le tableau ci-dessous représente les valeurs du taux d'avancement final  $\tau$  des trois solutions d'acide méthanoïque de concentrations différentes :

$C_i$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$	$C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$	$C_3 = 5,0 \cdot 10^{-4}$
Le taux d'avancement $\tau$	2 %	6 %	17 %

$C_1 > C_2 > C_3 \Rightarrow \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$

Plus la solution est concentrée, plus le taux d'avancement final  $\tau$  est diminué.

Plus la concentration est élevée, le taux d'avancement final diminue.

#### 2. l'influence de la constante d'équilibre sur le taux d'avancement final $\tau$ .

Le tableau ci-dessous représente les valeurs du taux d'avancement final  $\tau$  des trois solutions d'acide différentes de mêmes concentrations initiales  $C_i$  :

Solution	acide méthanoïque	acide éthanoïque	acide benzoïque
Valeur de $K$ à 25°C	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	6,4 · 10 <sup>-5</sup>
Le taux d'avancement $\tau$	6 %	2 %	3 %

Question : Au cours de la réaction d'un acide AH avec l'eau H<sub>2</sub>O, montrer que :

$$K = \frac{C_i \tau^2}{1 - \tau} \rightarrow \text{démonstration dans la série des exercices.}$$

Plus la constante d'équilibre d'une réaction est grande, plus le taux d'avancement final  $\tau$  est grand.

Le taux d'avancement final  $\tau$  augmente avec la constante d'équilibre.

Remarque :

Si  $K \geq 10^4$ , la transformation étudiée est considérée comme totale.