État d'équilibre d'un système chimique

Niveau : 2ème Année Bac

Professeur: AIT MAMA MOHAMED

Sommaire

- I. Quotient de réaction
- II. Quotient de réaction à l'état d'équilibre
- III. Constante d'équilibre
- IV. Influence de l'état initial et de la constante d'équilibre
- V. Exercices

1 Quotient de réaction

1.1 Définition

Définition du quotient de réaction

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.

Pour une réaction générale :

$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$$

Le quotient de réaction s'exprime par :

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

Remarque: Dans l'expression de Q_r , seules les concentrations molaires des espèces dissoutes apparaissent (le solvant "eau" ou les solides n'interviennent pas).

1.2 Propriétés

Propriétés du quotient de réaction

- Le quotient de réaction Q_r est associé à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné.
- Si on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent :

Pour
$$\gamma C + \delta D \rightleftharpoons \alpha A + \beta B$$

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

1.3 Exemples

Exemples de quotients de réaction

Exemple 1 : Tous les réactifs et produits sont en solution aqueuse

$$I_{2(aq)} + 2S_2 O_3^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons 2I_{(aq)}^- + S_4 O_6^{2-}{}_{(aq)}$$
$$Q_r = \frac{[I^-]^2 \times [S_4 O_6^{2-}]}{[I_2] \times [S_2 O_3^{2-}]^2}$$

Exemple 2 : Le solvant eau intervient comme réactif

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$$

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Exemple 3 : Présence de solides

$$Cu_{(s)} + 2Ag_{(aq)}^+ \rightleftharpoons Cu_{(aq)}^{2+} + 2Ag_{(s)}$$

$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

2 Quotient de réaction à l'état d'équilibre

2.1 Définition

Quotient à l'équilibre

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.

À l'équilibre, les concentrations des espèces en solution ne varient plus et peuvent être déterminées par des méthodes chimiques (dosages) ou physiques (pH-métrie, conductimétrie).

2.2 Détermination par conductimétrie

Détermination conductimétrique

Méthode:

— La cellule conductimétrique mesure la conductance G (en siemens, S) d'une solution :

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

— La conductance est liée à la conductivité σ par :

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

où S est la surface des électrodes et L la distance entre elles.

— Pour un électrolyte MX:

$$\sigma = \lambda_{M^+}[M^+] + \lambda_{X^-}[X^-]$$

Si $[M^+] = [X^-] = c$, alors :

$$c = \frac{\sigma}{\lambda_{M^+} + \lambda_{X^-}}$$

Exemple : Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Pour une solution de concentration $c = 5 \times 10^{-2}$ mol/L avec $\sigma = 343$ S/cm :

1. Calcul des concentrations à l'équilibre :

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}}$$

$$= \frac{343 \times 10^{-4} S/m}{(4,09+35) \times 10^{-3} S.m^2/mol} = 8,78 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH]_{\acute{e}q} \approx c = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2. Quotient de réaction à l'équilibre :

$$Q_{r,\acute{e}q} = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$
$$= \frac{(8,78 \times 10^{-4})^2}{5 \times 10^{-2}} \approx 1,54 \times 10^{-5}$$

3 Constante d'équilibre

Constante d'équilibre

La **constante d'équilibre** K associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction $Q_{r,\acute{e}q}$ à l'état d'équilibre du système.

Pour une réaction :

$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$$

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

Propriétés :

- -K est sans unité
- K ne dépend que de la température
- Si on inverse la réaction : $K' = \frac{1}{K}$

4 Influence de l'état initial et de la constante d'équilibre

4.1 Influence de l'état initial

Influence de l'état initial

Le taux d'avancement à l'équilibre τ dépend de l'état initial du système :

$$\tau = \frac{x_{\acute{e}q}}{x_{max}} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

Pour un acide : plus la solution est diluée, plus τ est grand.

4.2 Influence de la constante d'équilibre

Influence de K

Pour une réaction $A + B \rightleftharpoons C + D$ avec concentration initiale C:

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

Plus K est grande, plus τ est élevé. Si $K > 10^4$, la réaction est considérée comme totale.

5 Exercices

5.1 Exercice 1

Exercice 1

On dissout un comprimé d'aspirine (AH) de masse $m=500~\mathrm{mg}$ dans $V=100~\mathrm{mL}$ d'eau. Le pH mesuré est 2,6.

- 1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'aspirine et l'eau.
- 2. Déterminer la concentration finale en H_3O^+ .
- 3. Calculer la quantité de matière initiale d'aspirine ($M=180~\mathrm{g/mol}$).
- 4. Dresser le tableau d'avancement.
- 5. Déterminer l'avancement final.
- 6. Calculer la concentration d'aspirine à l'équilibre.

Solution Exercice 1

- 1. Équation : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
- 2. $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.6} = 2.51 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 3. $n_{AH,initial} = \frac{m}{M} = \frac{0.5}{180} = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- 4. Tableau d'avancement :

État	Avancement	AH	A^-	H_3O^+
Initial	0	$2,78 \times 10^{-3}$	0	0
Final	x_f	$2,78 \times 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

- 5. $[H_3O^+] = \frac{x_f}{V} \Rightarrow x_f = 2,51 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- 6. $[AH]_{\acute{e}q} = \frac{2,78 \times 10^{-3} 2,51 \times 10^{-4}}{0,1} = 2,53 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

5.2 Exercice 2

Exercice 2

Le pH d'une solution d'acide méthanoïque HCOOH de concentration $C = 1, 0 \times 10^{-1}$ mol/L est 2,4.

- 1. Écrire l'équation de la réaction avec l'eau.
- 2. Dresser le tableau d'avancement.
- 3. Montrer que la réaction n'est pas totale.
- 4. Calculer les concentrations finales des espèces (négliger HO^-).

Solution Exercice 2

- 1. $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$
- 2. Tableau d'avancement :

État	Avancement	НСООН	HCOO-	H_3O^+
Initial	0	0, 1	0	0
Final	x_f	$0, 1 - x_f$	x_f	x_f

- 3. $\tau = \frac{10^{-2.4}}{0.1} = 0.04 \ (4\%)$ donc réaction non totale
- 4. $[H_3O^+] = [HCOO^-] = 10^{-2.4} = 3,98 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $[HCOOH] \approx 0,1 \text{ mol/L}$

5.3 Exercice 3

Exercice 3

On considère une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH ($C=5\times10^{-3}$ mol/L) avec $G=2,03\times10^{-4}$ S (S=1 cm², L=1 cm).

- 1. Écrire l'équation de la réaction.
- 2. Dresser le tableau d'avancement.
- 3. Calculer les concentrations des ions.
- 4. Calculer le taux d'avancement final.
- 5. Calculer la constante d'équilibre.

Données : $\lambda_{C_6H_5COO^-} = 3,23 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}, \ \lambda_{H_3O^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Solution Exercice 3

- 1. $C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$
- 2. Tableau d'avancement :

État	Avancement	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	H_3O^+
Initial	0	5×10^{-3}	0	0
Final	x_f	$5 \times 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

3.
$$\sigma = G \times \frac{L}{S} = 2,03 \times 10^{-2} \text{ S/m}$$

$$[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{C_6H_5COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

4.
$$\tau = \frac{5.3 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-3}} = 0.106 \ (10.6\%)$$

5.
$$K = \frac{(5.3 \times 10^{-4})^2}{5 \times 10^{-3} - 5.3 \times 10^{-4}} \approx 6.0 \times 10^{-5}$$

5.4 Exercice 4

Exercice 4

On prépare $V=400~\mathrm{mL}$ d'une solution contenant $m_1=0,124~\mathrm{g}$ de méthylamine CH_3NH_2 et $m_2=0,321~\mathrm{g}$ de chlorure d'ammonium.

- 1. Définir acide, base et couple acide-base.
- 2. Écrire l'équation entre CH_3NH_2 et NH_4^+ (identifier les couples).
- 3. Calculer les quantités initiales de réactifs.
- 4. Dresser le tableau d'avancement.
- 5. Calculer $x_{\acute{e}g}$ sachant que $\sigma = 210, 6$ mS/m.
- 6. Calculer les concentrations à l'équilibre.
- 7. Calculer la constante d'équilibre.

 $\text{Donn\'ees}: \lambda_{Cl^-} = 7,63 \times 10^{-3}, \, \lambda_{NH_4^+} = 7,34 \times 10^{-3}, \, \lambda_{CH_3NH_3^+} = 5,87 \times 10^{-3} \, \, \text{S.m}^2. \\ \text{mol}^{-1} = 1,000 \times 10^{-3}, \, \lambda_{NH_4^+} = 1,000 \times 10^{-3}, \, \lambda_$

Solution Exercice 4

- 1. Acide : donne H^+ , Base : accepte H^+ , Couple : Acide/Base conjuguée
- 2. $CH_3NH_2 + NH_4^+ \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + NH_3$ Couples : NH_4^+/NH_3 et $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$
- 3. $n_{CH_3NH_2} = \frac{0.124}{31} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{NH_4^+} = \frac{0.321}{53.5} = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- 4. Tableau d'avancement :

État	Avancement	CH_3NH_2	NH_4^+	$CH_3NH_3^+$	NH_3
Initial	0	4×10^{-3}	6×10^{-3}	0	0
Final	x_f	$4 \times 10^{-3} - x_f$	$6 \times 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

5.
$$\begin{split} &\sigma = \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] + \lambda_{CH_3NH_3^+}[CH_3NH_3^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] \\ &[Cl^-] = \frac{6\times 10^{-3}}{0.4} = 1,5\times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{split}$$

Résolution donne $x_f = 2,4 \times 10^{-3}$ mol

6.
$$[CH_3NH_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}, [NH_4^+] = 9 \times 10^{-3} \text{ M}, \text{ etc.}$$

7.
$$K = \frac{[CH_3NH_3^+][NH_3]}{[CH_3NH_2][NH_4^+]} \approx 1,5$$

Fin de la séance - Bon travail!