

Etat d'équilibre d'un système chimique (chapitre 7 de chimie) avec TP n°8 de chimie



Introduction : Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une transformation chimique peut se dérouler dans les 2 sens et en même temps, c'est un **équilibre chimique** que l'on traduit par un égal dans l'équation. Nous allons introduire un « outil de calcul » particulièrement adapté à ces équilibres : le quotient de réaction. Dans tout ce chapitre on se limitera aux réactions ayant lieu en solution aqueuse.

I°) Quotient de réaction :

1°) **Définition :** Soit la réaction en solution aqueuse : $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} = cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

Pour un état donné du système chimique ci-dessus, le quotient de réaction Q_r est noté $Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$

2°) Conventions (règles) :

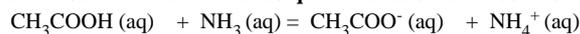
- a°) Dans l'expression de Q_r , **seules sont représentées les concentrations des espèces en solution**. Ce qui **exclut les solides, les précipités et les gaz non dissous**.
- b°) Dans l'expression de Q_r , les concentrations des espèces en solution s'expriment en mol.L⁻¹, mais **Q_r est une grandeur sans dimension (sans unité)**.
- c°) Si l'eau intervient dans l'équation de la réaction, on convient de ne pas faire figurer sa concentration dans l'expression de Q_r .

3°) **Propriété :** Le quotient de la réaction Q_r est associé à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné. Si l'on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent. Pour la réaction : $cC_{(aq)} + dD_{(aq)} = aA_{(aq)} + bB_{(aq)}$ on a

$$Q'_r = \frac{[A]^a \times [B]^b}{[C]^c \times [D]^d} = \frac{1}{Q_r}$$

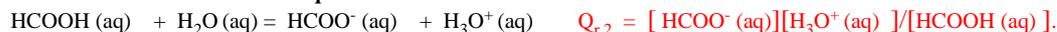
4°) **Exemples :** Ecrire les quotients de réaction des différentes réactions ci-dessous :

Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac en solution aqueuse :



$$Q_{r1} = \frac{[CH_3COO^-(aq)][NH_4^+(aq)]}{[CH_3COOH(aq)][NH_3(aq)]}$$

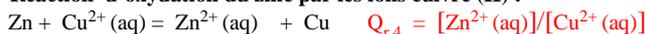
Réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau :



Réaction entre les ions thiosulfate et le diiode :



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



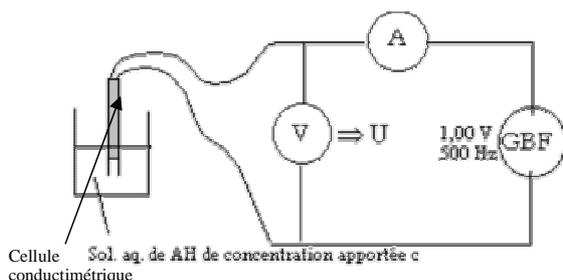
II°) Quotient de réaction dans l'état d'équilibre (ou constante d'équilibre) :

1°) **Définition :** Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre, noté $Q_{réq}$ ou K, 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, conductimètre, spectrophotométrie...)

2°) Détermination de $Q_{réq}$ par conductimétrie :

a°) Montage (rappel 1°S) :



L'ampèremètre et le voltmètre mesurent I(A) et U(V) du courant circulant dans le montage et la tension entre les 2 électrodes du conductimètre.

On fixe souvent U à environ **1,0 V** et f à environ **500 Hz**

b°) **Rappels de formule** : Pour une portion de solution ionique comprise entre 2 électrodes d'un conductimètre, on appelle **conductance** l'inverse de la résistance. Elle est notée G (unité : **Siemens**) et se trouve à partir de la loi d'ohm :

$$U=RI \text{ ou } I=GU \text{ soit } G=I(A)/U(V)=1/R$$

La conductance dépend des caractéristiques géométriques de la cellule mais aussi de la solution ionique, tous ces paramètres sont regroupés dans la formule :

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

Avec S=surface d'une électrode (la même pour les 2 électrodes) en **m²**.

l=distance entre les 2 électrodes en mètre (**m**).

σ =conductivité de la solution ionique entre les 2 électrodes en **S/m**

La conductivité d'une solution ionique se trouve encore grâce à la formule :

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

λ représente la conductivité molaire ionique de l'ion considéré et se donne en **S.m².mol⁻¹**. C'est une grandeur que l'on trouve dans les tables (**fin du livre de chimie**).

!!! Attention : la concentration molaire des différents ions se donne en **mol/m³**.

Remarques : - Une mesure conductimétrique permet donc de connaître la concentration des espèces ioniques en solution.
- La conservation de la quantité de matière de l'espèce introduite permet de connaître les concentrations des espèces non ioniques.

En tenant compte des formules et des remarques ci-dessus on peut calculer des $Q_{\text{réq}}$ ou K.

c°) **Exemples de calculs de $Q_{\text{réq}}$ ou K (TP n°8 dirigé)** :

On désire déterminer le quotient de réaction à l'équilibre (ou la constante d'équilibre) pour la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau. On mesure la conductance G de 100 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration **C=1,0.10⁻² mol/L**.

$$G \approx \frac{I(A)}{U(V)} \approx 0,123 \cdot 10^{-3} / 1,112 \approx 0,111 \text{ mS}$$

Il faut connaître au préalable la constante k de la cellule $k = \frac{S}{l}$
avec G (S)= k (m). σ (S/m) (voir formule dans le b°).

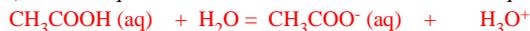
Cette constante est définie grâce à une solution étalon de chlorure de potassium ($K^+_{\text{aq}} + Cl^-_{\text{aq}}$) de concentration 1,0.10⁻² mol/L dont la conductivité est de **15.10⁻² S/m**.

$$G(K^+_{\text{aq}} + Cl^-_{\text{aq}}) \approx 1,036 \cdot 10^{-3} / 1,025 \approx 1,010 \text{ mS} \quad \text{donc } k \approx G/\sigma \approx 1,010 \cdot 10^{-3} / (15 \cdot 10^{-2}) \approx 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Données: $\lambda H_3O^+ \approx 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\lambda CH_3COO^- \approx 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Questions :

1°) Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



2°) Donner la valeur de la conductivité pour la solution aqueuse d'acide éthanoïque en passant par la constante de la cellule puis en faisant une mesure direct de σ avec l'autre conductimètre :

$$\sigma = G/k = 0,111 \cdot 10^{-3} / 6,8 \cdot 10^{-3} \approx 16 \cdot 10^{-3} \text{ S/m} \quad \text{Avec l'appareil qui donne directement la conductivité on trouve } 162 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm} \text{ soit } 162 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$$

3°) Trouver la relation à l'équilibre entre $[H_3O^+_{\text{aq}}]$ et $[CH_3COO^-_{\text{aq}}]$ (s'aider éventuellement d'un tableau d'avancement) :

	$CH_3COOH(aq)$	+ H_2O	=	$CH_3COO^-(aq)$	+	H_3O^+
EI	CV	excès		0		0
E inter	CV - x	excès		x		x
E Final	CV - $x_{\text{éq}}$	excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

4°) Donner l'expression de $[H_3O^+_{\text{aq}}]$ en fonction de σ (mesure direct au conductimètre), λH_3O^+ et λCH_3COO^- puis calculer cette concentration :

$$\sigma = \lambda H_3O^+ [H_3O^+] + \lambda CH_3COO^- [CH_3COO^-] \text{ soit au vue du tableau ci-dessous } \sigma = (\lambda H_3O^+ + \lambda CH_3COO^-) [H_3O^+]$$

$$\text{ce qui donne } [H_3O^+] = \sigma / (\lambda H_3O^+ + \lambda CH_3COO^-) [H_3O^+] = 16,2 \cdot 10^{-3} / (35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}) \approx 4,15 \cdot 10^{-1} \text{ mol/m}^3$$

$$\text{soit } [H_3O^+] \approx 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

5°) En déduire l'expression de $[\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}]$ en fonction de σ , $\lambda \text{H}_3\text{O}^+$ et $\lambda \text{CH}_3\text{COO}^-$ puis calculer cette concentration :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \sigma / (\lambda \text{H}_3\text{O}^+ + \lambda \text{CH}_3\text{COO}^-) = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

6°) En utilisant le tableau d'avancement ci-dessus trouver l'expression de $[\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}]$ à l'équilibre en fonction de σ , $\lambda \text{H}_3\text{O}^+$ et $\lambda \text{CH}_3\text{COO}^-$ puis calculer cette concentration :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] = C - \sigma / (\lambda \text{H}_3\text{O}^+ + \lambda \text{CH}_3\text{COO}^-) \approx 1,0 \cdot 10^{-2} - 4,15 \cdot 10^{-4} \approx 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

7°) En déduire l'expression de $Q_{\text{réq}}$ ou K en fonction de C , σ , $\lambda \text{H}_3\text{O}^+$ et $\lambda \text{CH}_3\text{COO}^-$ puis la calculer :

$$Q_{\text{réq}} = K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}] / [\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}] \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Mesurer directement la conductivité d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration $C' = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$:

$$\sigma \approx 116 \cdot 11,6 \cdot 10^{-3} \text{ S/m} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 11,6 \cdot 10^{-3} / (35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}) \approx 2,97 \cdot 10^{-1} \text{ mol/m}^3 \text{ soit } 2,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{donc } [\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] = C - \sigma / (\lambda \text{H}_3\text{O}^+ + \lambda \text{CH}_3\text{COO}^-) \approx 5,0 \cdot 10^{-3} - 2,97 \cdot 10^{-4} \approx 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

En déduire la valeur $Q_{\text{réq}}$ ou K de cette solution aqueuse (s'inspirer du travail précédent) :

$$Q_{\text{réq}} = K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}] / [\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}] \approx 1,9 \cdot 10^{-5}$$

Conclusion : Dans l'état d'équilibre $Q_{\text{réq}}$ ou K est **indépendante** de la composition initiale (donc de la concentration) du système chimique. K ne dépend que de la **température** du système chimique.

III°) Paramètres influençant le taux d'avancement final (suite du TP n°8 dirigé) :

1°) **Influence de l'état initial du système chimique** : On a vu au TP n°5 que le taux d'avancement final est défini par $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}}$

ici $x_{\text{final}} = x_{\text{équi}}$. Dans le cas de la solution aqueuse d'acide éthanóïque on a $\tau_{\text{équi}} = \frac{n\text{H}_3\text{O}^+_{\text{équi}}}{n\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ini}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{équi}}}{C_{\text{sol}}}$

(car on travaille dans le même volume).

En vous servant des résultats du 2°) compléter le tableau suivant :

Concentration de la solution d'acide éthanóïque (mol/L)	σ (S/m)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{équi}}$	$\tau_{\text{équi}}$	$Q_{\text{réq}}$ ou K
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$16,2 \cdot 10^{-3}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	4,15 %	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	5,94 %	$1,9 \cdot 10^{-5}$

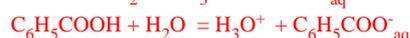
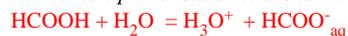
Conclusion : Pour un même système chimique (ex : solution aqueuse d'acide éthanóïque) la constante d'équilibre K est **indépendante de la composition initiale** (c'est-à-dire de la concentration initiale). Par contre le taux d'avancement à l'équilibre dépend de la composition initiale. Plus la solution est diluée plus $\tau_{\text{équi}}$ est **important**

2°) **Influence de la constante d'équilibre** : Soit une solution aqueuse d'acide méthanoïque (HCOOH) et d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), toutes deux de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Mesurer la conductivité pour 100 mL de chacune de ces solutions : $\sigma_{\text{solution acide méthanoïque}} \approx 5,24 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$

$\sigma_{\text{solution acide benzoïque}} \approx 3,07 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$

Ecrire les équations des réactions entre les acides et l'eau :



En vous inspirant du travail précédent remplir le tableau suivant : sachant que $\lambda \text{H}_3\text{O}^+ \approx 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\lambda \text{HCOO}^- \approx 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \approx 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Acide de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	acide éthanoïque	acide méthanoïque	acide benzoïque
$\sigma \text{ (S /m)}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}^{\text{équi}}}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
$\tau_{\text{équi}}$	4,15 %	13 %	8,0 %
$Q_{\text{réq}}$ ou K	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$

Conclusion : Pour des réactions du même type et des conditions initiales équivalentes, l'équilibre chimique de plus grande constante d'équilibre a le plus **grand** taux d'avancement final (ou taux d'avancement à l'équilibre).

Pour une constante d'équilibre $K > 10^4$, on a un taux $\tau_{\text{équi}} > 99\%$, on considère alors que la réaction est quasi-totale (la réaction s'effectue vers la droite).

