

Chapitre 4 : État d'équilibre d'un système

الوحدة 4 : حالة توازن مجموعة كيميائية



❖ Situation-problème :

Lors d'efforts intenses, la régulation du pH du sang met en jeu divers équilibres chimiques

- Quelle grandeur caractérise un équilibre chimique ?

❖ Objectifs : Connaissances et Savoir-faire exigibles

- Calculer le quotient de réaction Q_r correspondant à l'équation d'une réaction
- Connaitre la définition d'une constante d'équilibre
- Utiliser la relation entre la conductance (ou la conductivité) d'une solution et les concentrations molaires des espèces
- Définir et mesurer le pH d'une solution aqueuse
- Calculer l'avancement final d'une réaction et le comparer à son avancement maximal
- Définir et déterminer le taux d'avancement final d'une réaction
- Distinguer une transformation limitée (non totale) d'une transformation totale
- Définir l'état d'équilibre d'un système chimique

I. Quotient de réaction Q_r :

1. Définition

- **Quotient de réaction Q_r** est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné . sa valeur, au cours de la réaction , nous renseigne sur l'évolution du système étudié .
- Soit une réaction chimique d'équation : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$ où A, B, C, D sont les espèces chimiques (réactifs et produits) en **solution aqueuse** et a, b, c, d sont leurs **coefficients stœchiométriques**
- Le quotient de réaction associé à cette réaction est donné par la relation suivante : $Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
 - [A],[B],[C],[D]: nombres mesurant les **concentrations effectives des espèces chimiques dissoutes** en mol.L^{-1}
 - Q_r est **une grandeur sans dimension (sans unité)**

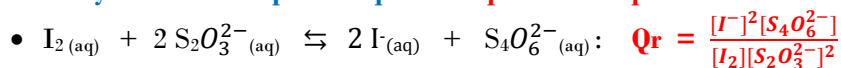
❖ Remarque 1 : Expression de Q_r

- ✓ **Par convention, l'expression de Q_r ne comporte que les concentrations molaires des espèces chimiques dissoutes , ce qui exclut le solvant et les espèces solides . Autrement dit le solvant (l'eau) et les espèces solides n'apparaissent pas dans l'expression de Q_r : par convention on prend $[\text{solide}] = 1$ et $[\text{solvant}] = 1$**

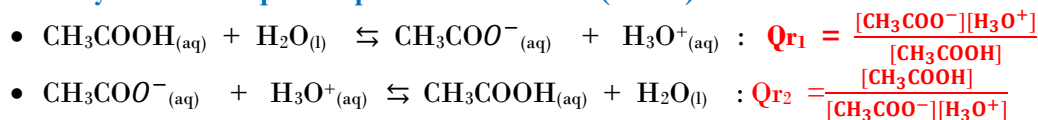
2. Exemples :

✓ Milieu homogène :

➤ **Système ne comportant que des espèces chimiques dissoutes :**

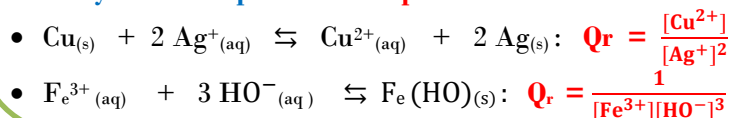


➤ **Système chimique comportant un solvant (l'eau)**



✓ Milieu hétérogène (non homogène : présence de solides) :

➤ **Système comportant des espèces solides**



❖ Remarque 2 : Propriété du quotient de réaction Q_r

- ✓ On remarque que $Q_{r1} = \frac{1}{Q_{r2}}$, donc **L'expression de Q dépend du sens de l'écriture de l'équation de la réaction**

II. Quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$:

1. Définition :

- **Le quotient de réaction à l'état d'équilibre $Q_{r,eq}$ est la valeur que prend le quotient de réaction lorsque le système chimique atteint son état d'équilibre** où les concentrations des espèces chimiques dissoutes ne varient plus . son expression est : $Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$
- **À l'état d'équilibre, les concentrations des espèces chimiques peuvent être déterminées par des méthodes physiques ou chimiques : comme la conductimétrie , la pH-métrie , le dosage (le titrage) ...**

2. Détermination du quotient de réaction à l'état d'équilibre par conductimétrie

🔧 Activité 1 : Détermination de $Q_{r,eq}$ par conductimétrie : Constante d'équilibre K , facteurs agissant sur K et le taux d'avancement final τ

On prépare deux solutions aqueuses d'acide éthanóïque CH_3COOH de volume V et de différentes concentrations molaires en soluté apporté C_i . On mesure la conductivité des solutions d'éthanóïques précédentes à température 25 °C . on note les résultats obtenus dans le tableau ci-contre :

Solution	S ₁	S ₂
Concentration C_i (en mol.L^{-1})	$C_1 = 5.10^{-2}$	$C_2 = 5.10^{-3}$
Conductivité σ_{eq} (en S.m^{-1})	$\sigma_1 = 3,49 .10^{-2}$	$\sigma_2 = 1,07 .10^{-2}$

Ion	$HCOO^-$	$C_6H_5COO^-$	CH_3COO^-	H_3O^+
λ ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	5,46	3 ,23	4.09	35

- Données :

❖ Exploitation :

➤ **Partie I : détermination du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ par conductimétrie**

1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque CH_3COOH et l'eau en précisant les couples mis en jeu
2. Dresser le tableau d'avancement
3. Donner la liste des espèces chimiques présentes dans la solution à l'état final
4. En exploitant le tableau d'avancement, montrer que l'expression des concentrations molaires des espèces chimiques à l'état final est : $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma_{eq}}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$, $[CH_3COOH]_{eq} = C_i - [H_3O^+]_{eq}$
5. Déduire l'expression du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ en fonction de la concentration molaire en oxonium et de la concentration molaire C_i en soluté apporté

➤ **Partie II : la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,eq}$ dépend-elle de l'état initial ?**

6. Compléter le tableau suivant :

	Concentration C_i (en mol .L ⁻¹)	$[H_3O^+]_{eq}$ (en mol .m ⁻³)	$[H_3O^+]_{eq}$ (en mol .L ⁻¹)	$Q_{r,eq}$
S ₁	$C_1 =$	$[H_3O^+]_{eq1} =$	$[H_3O^+]_{eq1} =$	$Q_{r,eq1} =$
S ₂	$C_2 =$	$[H_3O^+]_{eq2} =$	$[H_3O^+]_{eq2} =$	$Q_{r,eq2} =$

7. Que peut-on déduire ?

➤ **Partie III : Constante d'équilibre associée à une réaction chimique**

8. Les études expérimentales ont montrées que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,eq}$, à la même température , **reste constant** , il **prend une valeur constante et indépendante de L'état initiale (la composition initiale)** du système . cette constante est appelée **constante d'équilibre K** avec $K = Q_{r,eq}$, c'est une grandeur qui caractérise le système chimique à l'état d'équilibre . alors quelle est la constante d'équilibre K de cette réaction chimique à 25 °C ?

➤ **Partie IV : De quels paramètres dépend le taux d'avancement final ?**

9. Trouver l'expression du taux d'avancement final τ en fonction de $[H_3O^+]_{eq}$ et C_i , puis calculer sa valeur pour chaque système (compléter le tableau suivant)

	S ₁	S ₂
Concentration C_i (en mol .L ⁻¹)	$C_1 = 5.10^{-2}$	$C_2 = 5.10^{-3}$
Taux d'avancement final τ en (%)	$\tau_1 =$	$\tau_2 =$

10. Que peut-on en déduire ?

11. Le tableau ci-dessous représente les constantes d'équilibres et les valeurs du taux d'avancement final τ de deux d'acides différentes mais elles ont mêmes concentrations initiales. qu'observez-vous ?

Solutions de concentration $C = 5.10^{-2}$ mol .L ⁻¹	Acide éthanóïque CH_3COOH	Acide méthanoïque $HCOOH$
La constante d'équilibre K à 25 °C	$K_1 = 1,6 .10^{-5}$	$K_2 = 1,6 .10^{-4}$
Le taux d'avancement τ	$\tau_1 = 1,8 \%$	$\tau_2 = 5,5 \%$

12. Montrer $K = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$

13. Déduire l'expression de τ en fonction de K et C (résoudre l'équation $K = \frac{C\tau^2}{1-\tau}$) puis Vérifier que $\tau_2 = 5,5 \%$

❖ Interprétation :

➤ **Partie I : détermination du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ par conductimétrie**

1. Les couples intervenant dans la réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque CH_3COOH et l'eau sont : $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$. Donc l'équation de la réaction s'écrit :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$
2. Tableau d'avancement :
3. Les espèces chimiques présentes dans la solution à l'état final sont : $CH_3COOH_{(aq)}$, $CH_3COO^-_{(aq)}$, $H_3O^+_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)}$

4. Par définition : on a $\sigma_{\text{eq}} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$
 D'après le tableau d'avancement on a :
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V}$, ($x_f = x_{\text{eq}}$), alors $\sigma_{\text{eq}} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$,
 d'où $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma_{\text{eq}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$
 - $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{C_i \cdot V - x_f}{V}$, soit $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{C_i \cdot V}{V} - \frac{x_f}{V}$, d'où $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = C_i - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$
5. L'expression de $Q_{r,\text{eq}}$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et C_i
- Par définition on a $Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$, alors $Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{C_i - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$

➤ **Partie II : la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,\text{eq}}$ dépend-elle de l'état initial ?**

6. Tableau des mesures

	Concentration C_i (en mol .L ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (en mol .m ⁻³)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ (en mol .L ⁻¹)	$Q_{r,\text{eq}}$
S ₁	$C_1 = 5.10^{-2}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq1}} = 8,93 .10^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq1}} = 8,93 .10^{-4}$	$Q_{r,\text{eq1}} = 1,6 .10^{-5}$
S ₂	$C_2 = 5.10^{-3}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq2}} = 2,74.10^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq2}} = 2,74.10^{-4}$	$Q_{r,\text{eq2}} = 1,6 .10^{-5}$

7. On constate que **la valeur du quotient de réaction à l'état d'équilibre $Q_{r,\text{eq}}$ ne dépend pas de l'état initial (de la composition initiale) du système chimique , elle est constante .**
8. **Le quotient de réaction à l'état d'équilibre est appelé constante d'équilibre, il est noté K avec $K = Q_{r,\text{eq}}$, elle ne dépend que de la température .**
- La constante d'équilibre de cette réaction chimique à 25°C est : **$K = 1,6 .10^{-5}$**

➤ **Partie IV : De quels paramètres dépend le taux d'avancement final ?**

9. l'expression du taux d'avancement final **τ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et C_i** ,
 par définition : on a **$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$** , d'après le tableau d'avancement on a :
- **$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V}$** , alors **$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot V$** et **$C_i \cdot V - x_{\text{max}} = 0$** (puisque l'eau en excès) soit **$x_{\text{max}} = C_i \cdot V$**
- Alors **$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot V}{C_i \cdot V}$** , d'où **$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C_i}$**

➤ Tableau des mesures :

	S ₁	S ₂
Concentration C_i (en mol .L ⁻¹)	$C_1 = 5.10^{-2}$	$C_2 = 5.10^{-3}$
Taux d'avancement final τ en (%)	$\tau_1 = 1,8 \%$	$\tau_2 = 5,5 \%$

10. Remarque que **$C_2 < C_1$ mais $\tau_2 > \tau_1$** , donc On constate que **la valeur du taux d'avancement final τ dépend de l'état initial : si la concentration d'acide C diminue , τ augmente , autrement dit τ augmente avec la dilution**

11. Tableau des mesures

Solutions de concentration $C = 5.10^{-2}$ mol .L ⁻¹	Acide éthanoïque CH_3COOH	Acide méthanoïque HCOOH
La constante d'équilibre K à 25 °C	$K_1 = 1,6 .10^{-5}$	$K_2 = 1,6 .10^{-4}$
Le taux d'avancement τ	$\tau_1 = 1,8 \%$	$\tau_2 = 5,5 \%$

- On observe que **le taux d'avancement final τ dépend de la constante d'équilibre, il augmente avec la constante d'équilibre K .** (Autrement dit , pour des équations de réaction et des conditions initiales équivalentes (identiques) l'équilibre chimique , de plus grande constante d'équilibre K , a le plus grand taux d'avancement final τ)

12. **L'expression de K en fonction de C et τ :**

L'équation générale de la réaction chimique entre l'acide AH et l'eau H_2O :



Par définition : **$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$** , et d'après le tableau d'avancement on a :

- **$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V}$**

- $[AH]_{\text{eq}} = \frac{C.V - x_f}{V}$, soit $[AH]_{\text{eq}} = \frac{C.V}{V} - \frac{x_f}{V}$, d'où $[AH]_{\text{eq}} = C - [H_3O^+]_{\text{eq}}$

Alors $K = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{eq}}}$, comme $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$, avec $x_f = [H_3O^+]_{\text{eq}} \cdot V$ et $x_{\text{max}} = C \cdot V$, Donc $\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{C}$,

soit $[H_3O^+]_{\text{eq}} = \tau \cdot C$, alors $K = \frac{(\tau \cdot C)^2}{C - \tau \cdot C}$ ce qui donne $K = \frac{C^2 \cdot \tau^2}{C(1 - \tau)}$, D'où $K = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$

❖ L'expression de τ en fonction de K et C :

On a $K = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$, alors $C\tau^2 = K(1 - \tau)$, soit $C\tau^2 + K\tau - K = 0$ (c'est l'équation du deuxième degré)

On a $\Delta = K^2 + 4K \cdot C > 0$, donc l'équation admet deux solutions distinctes τ et τ' telles que :

- $\tau = \frac{-K + \sqrt{\Delta}}{2.C} > 0$

- $\tau' = \frac{-K - \sqrt{\Delta}}{2.C} < 0$ (impossible)

➤ Alors L'expression de τ en fonction de K et C est : $\tau = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K.C}}{2.C}$

- Pour la solution S₂ d'acide méthanoïque $\tau_2 = \frac{-K_2 + \sqrt{K_2^2 + 4K_2.C}}{2.C}$, AN $\tau_2 = \frac{-1,6 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1,6 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}$
Donc $\tau_2 = 5,5 \%$

➤ Conclusion :

- ✓ Le quotient de réaction à l'équilibre de la réaction est appelé constante d'équilibre , il est noté K avec $K = Q_{r,\text{eq}}$
- ✓ La constante d'équilibre K ne dépend que de la température , elle ne dépend pas de l'état initial du système
- ✓ Le taux d'avancement final τ et la constante d'équilibre K de la réaction d'un acide sur l'eau liés par l'expression : $K = \frac{C\tau^2}{1 - \tau}$
- ✓ Le taux d'avancement final τ augmente avec la constante d'équilibre de cette réaction et diminue avec la concentration de l'acide